

دستورالعمل اندازه‌گیری عدد بازی (TBN) در فرآورده‌های نفتی با استفاده از دستگاه تیترا تور به روش پتانسیومتری مطابق با استاندارد ISO-3771

۱. مقدمه

به‌طور کلی یکی از مهمترین روش‌های اندازه‌گیری عدد بازی (TBN) در نمونه‌های غیر آبی با استفاده از روش تیتراسیون بر مبنای استفاده از تکنیک پتانسیومتری مطابق با استاندارد ISO 3771، بنیان نهاده شده است. در این روش، با استفاده از الکترود کمباین pH محیط غیرآبی، مقدار دقیق عدد بازی برحسب 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 پرکلریک اسید در استیک اسید استاندارد 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 ارائه شده می‌باشد، بنابراین با استفاده از دستگاه تیترا تور ارائه 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 ارائه‌شده، سعی شده است که تمامی موارد مهم در اندازه‌گیری غلظت عدد بازی توسط این دستگاه، اعم از مواد و وسایل مورد نیاز، آماده‌سازی محلول‌ها، آماده‌سازی 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 تیترا تور و بدست آوردن غلظت دقیق پرکلریک اسید، در این دستگاه یک برنامه مجزا برای انجام این آزمون، تدارک دیده شده است که کاربر می‌تواند آن را به راحتی اجرا کند. با استفاده از این

آزمون طراحی شده، غلظت تیترانت مورد نظر (پرکلریک اسید در استیک اسید) 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 ISO 3771 ارائه شده است.

۲. مواد مورد نیاز:

- ۱) ۲- پروپانول (ایزوپروپانول یا ایزوپروپیل الکل)
- ۲) استیک اسید گلاسیال
- ۳) استون
- ۴) پرکلریک اسید در استیک اسید (الزاماً به صورت محلول تجاری)
- ۵) تولوئن (ترجیحاً با کمترین میزان ناخالصی)
- ۶) آب مقطر دو بار تقطیر
- ۷) هیدروکلریک اسید (HCl) با غلظت ۰,۱ مولار
- ۸) لیتیم کلراید (به صورت پودر جامد)
- ۹) اتانول ۷۰ یا ۹۹ درصد
- ۱۰) سودا لایم (Soda lime)

نکته شماره ۱: لازم به ذکر است که ترجیحاً تمامی مواد ذکر شده با بالاترین درجه خلوص به کاربرده شوند. لازم به ذکر است که در صورت استفاده از مواد نامرغوب، صحت آزمون اندازه گیری عدد بازی تغییر می یابد و همچنین نمودارهای آنالیز انجام شده دارای نویزهای بسیاری خواهد بود.

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

۱. در بعضی موارد دیده شده است که به علت وجود ناخالصی در تولوئن آنالیز عدد بازی 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 بازی گزارش شده، وابستگی زیادی به نوع ناخالصی خواهد داشت.
۲. با توجه به اینکه لیتیوم کلرید اشباع (LiCl) به منظور پرکننده الکتروود مورد استفاده قرار می گیرد، بنابراین با توجه به حساسیت بالای الکتروود نیاز است که بالاترین درجه خلوصی که در بازار موجود است و مرغوب ترین کیفیت مورد استفاده قرار گیرد.
۳. 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.
۴. ایزوپروپانول به کار رفته در آزمون بازی 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 تاکید 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.

۳. وسایل و تجهیزات مورد نیاز

- ۱) ترازوی دیجیتالی آزمایشگاهی (حداقل با ۳ رقم اعشار)
- ۲) الکتروود 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 THAM 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 الکتروود نقش بسیار مهم (به عبارتی مهمترین نقش) و کلیدی را در نتایج آنالیز عدد بازی خواهد داشت بنابراین تقاضا داریم که کاربران محترم در تهیه ۴ عدد پیست و سایر وسایل لازم جهت شستشوی الکتروود، 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 نرم‌افزار 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 می‌بخشد.

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

۴.۴. طریقه ساخت محلول‌های موردنیاز

نکته: منظور از محلول‌ها، تمامی محلول‌های مورد نیاز در انجام فرآیند آزمون‌های استانداردسازی تیترانت، انجام آزمون بلانک و تعیین عدد بازی (TBN) نمونه روغن می باشد.

۴.۱. تهیه محلول استاندارد پرکلریک اسید در استیک اسید HClO_4 in Acetic Acid با غلظت ۰/۱ مول بر لیتر

نکته: با توجه به اینکه ساخت محلول پرکلریک اسید در استیک اسید، به سادگی امکان پذیر نیست و همچنین احتمال ایجاد رسوب در درون دستگاه وجود دارد، موکدا توصیه می گردد 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 محلول های ایجاد شده در آزمایشگاه معمولا با غلظت استاندارد مورد نیاز در این تیتراسیون (۰,۱ مولار) تفاوت دارند. بنابراین باز هم تاکید می کنیم 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، می تواند 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 ISO 3771)

ابتدا به وسیله یک بشر ۱۰۰ میلی لیتر استون را به یک بالن ۱۰۰۰ میلی لیتری منتقل می کنیم. سپس ۳۰۰ سی سی استیک اسید را به وسیله بشر به همان بالن ۱۰۰۰ میلی لیتری اضافه می کنیم و محتویات داخل بالن را با ۶۰۰ سی سی تولوئن تا خط نشانه پر می کنیم. پس از تکان دادن بالن و همگن شدن محتویات آن، 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. برای 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.

۴,۳. تهیه محلول تریس (هیدروکسی متیل) آمینومتان (THAM) به عنوان استاندارد اولیه به منظور انجام آزمون استاندارد سازی پرکلریک اسید در استیک اسید و تعیین غلظت آن:

یکی از موارد بسیار مهمی که در آزمون TBN بسیار حائز اهمیت است، آزمون استاندارد سازی تیترانت TBN (پرکلریک اسید در استیک اسید 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 (THAM)، 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 ۰,۵ گرم از THAM با درجه خلوص ۱۰۰٪ (در صورتی که درصد خلوص این ماده ۱۰۰ درصد نباشد، طبیعتاً مقدار وزن شده متفاوت

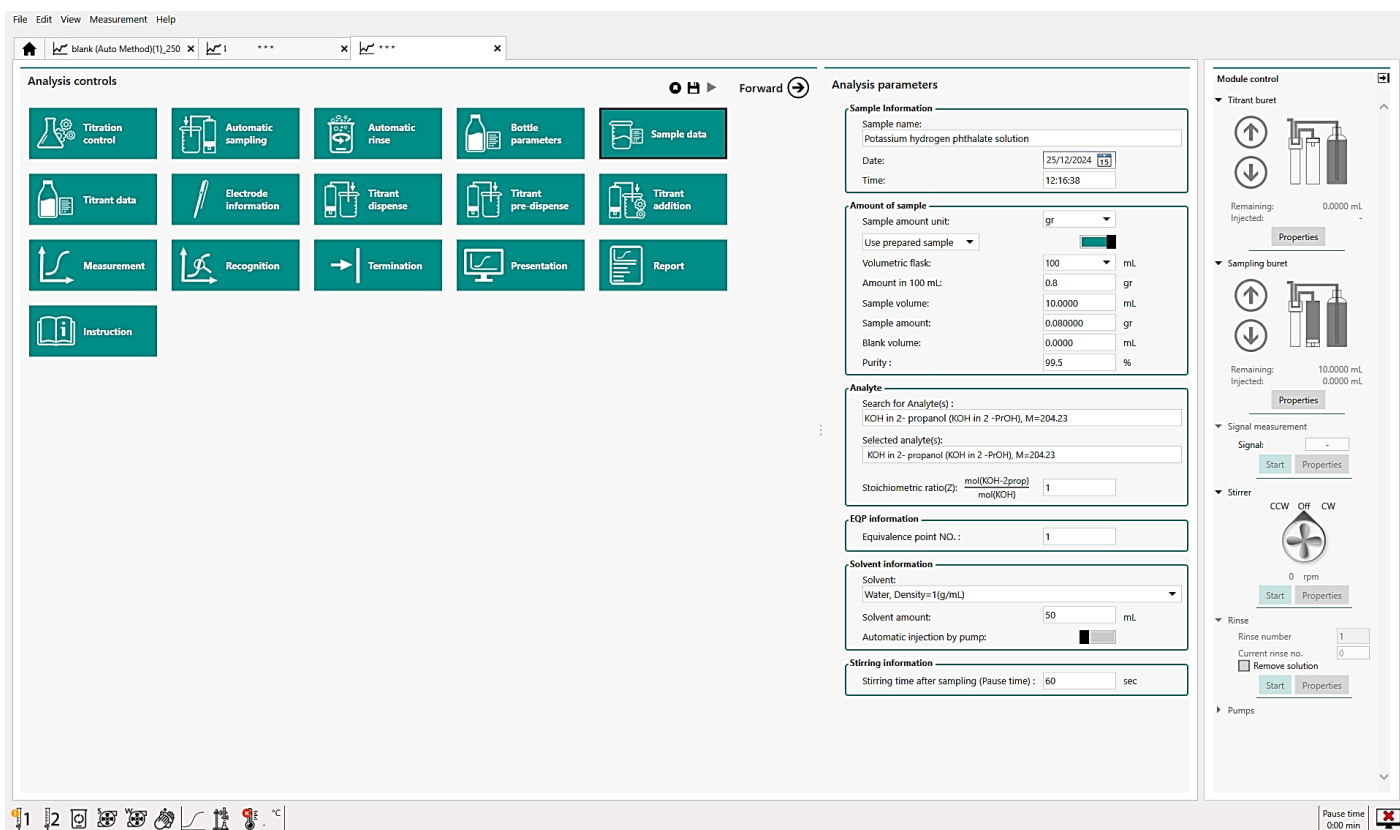
خواهد بود.) را وزن کرده و آن را به یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری انتقال دهید. سپس محتویات بالن را تا خط نشانه با استیک اسید، به حجم برسانید.

لازم به ذکر است که به منظور دقیق بودن محلول سازی، نیاز است قبل از به حجم رساندن بالن، مقداری از استیک اسید 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 THAM 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 استانداردسازی تیترانت است.

جهت انجام آنالیز به وسیله پیپت حبابدار ۱۰ میلی لیتر، از محلول THAM را به درون ظرف واکنش دستگاه منتقل کرده و به آن ۱۰۰ میلی لیتر استیک اسید اضافه کنید و سپس آنالیز استانداردسازی را شروع کنید. به منظور انجام این آنالیز نیاز است که پارامترهای 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.

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.



شکل ۱

۴،۴. تهیه محلول لیتیم کلرید (LiCl) با غلظت ۲ مول بر لیتر اشباع به منظور ساخت ماده پر کننده الکترود:

ابتدا یک عدد بشر کوچک (ترجیحاً ۱۰۰ میلی‌لیتری) را بر روی ترازو قرار داده و آن را صفر می‌کنیم. سپس مقدار حدود ۸۴،۷۸ 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 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 می باشد که چون محلول ساخته شده اشباع می باشد، نیاز است همیشه کمی ماده جامد در کف ظرف بماند. بنابراین، کاربر تا جایی می تواند این عمل را تکرار کند که الزاماً مقداری از ماده جامد LiCl در کف ظرف باشد.

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

نکته شماره ۳: با توجه به استاندارد ISO 3771، اکیداً توصیه می شود که برای اطمینان از سالم بودن الکتروود پتانسیل آن را در $\text{pH}=4$ و $\text{pH}=7$ اندازه بگیرید. یک الکتروود خوب حداقل ۱۶۲ میلی ولت اختلاف پتانسیل خواهد داشت. اگر اختلاف کمتر از ۱۶۲ میلی ولت است الکتروود را با اتانول و دستمال مرطوب تمیز یا محلول درون آن را تعویض کنید.

۵. آماده سازی دستگاه و الکتروود مربوطه، جهت انجام آنالیز اندازه گیری عدد بازی

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

همان طور که قبلاً ذکر شد، با توجه به خورنده بودن پرکلریک اسید در استیک اسید و نیاز به محافظت از بورت می بایست که این ماده در پایان روز کاری، تخلیه شود زیرا شیشه بورت تغییر شکل داده و دیگر قابل استفاده نخواهد بود. بنابراین با توجه به مورد مذکور، در شروع هر روز کاری درون بورت اندازه گیری

عدد بازی، آب مقطر وجود دارد و نیاز است که پرکلریک اسید در استیک اسید دوباره به داخل بورت و لوله ها جهت شروع آنالیز بازگردد.

به منظور اینکه، مایع تیترانت، به لوله ها، شیر سه طرفه و بورت دستگاه برای اولین بار انتقال یابد و آن ها را آغشته کند و همچنین حباب های موجود در لوله ها به بیرون انتقال یابد، نیاز است که فرایند آماده سازی بورت (Buret prepare) از قسمت Module controls انجام گیرد. این فرایند نیاز است که حداقل سه بار انجام گیرد تا اطمینان حاصل شود آب مقطر به طور کامل خارج شده است و پرکلریک اسید در استیک اسید جایگزین شده است. در این فرایند بورت تیترانت، چندین بار (به تشخیص کاربر) پر و خالی می شود.

نکته: در صورتی که تعداد کمتری از عملیات buret prepare انجام شود، پرکلریک اسید در استیک اسید 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 جزییات و به تفصیل مورد بررسی قرار گیرد.

در ابتدا توضیح داده می شود که چه زمانی نیاز است که بورت پر و خالی شود. در ابتدا این سوال مطرح می شود 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 می شود. 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 الزاما عمل پر و خالی کردن بورت انجام گیرد در زمانی است که حباب درون لوله ها وجود داشته باشد. بنابراین به منظور حصول تکرارپذیری بهتر، نیاز است که همیشه قبل از انجام آنالیز لوله های 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 آماده سازی بورت انجام گیرد، در پایان روز کاری کار با دستگاه است. همان طور که قبلا اشاره شد، با توجه به خورنده بودن پرکلریک اسید در استیک اسید نیاز است که در پایان روز کاری، این ماده از درون شیشه بطری خارج شده و با آب مقطر جایگزین شود. بنابراین در روز بعد نیاز است با استفاده از عمل شستشوی بورت، لوله ها مجددا با تیترانت آنالیز عدد بازی به منظور انجام آنالیز جدید، کر داده شود. بنابراین در این مورد نیز نیاز است فرایند آماده سازی انجام گیرد.

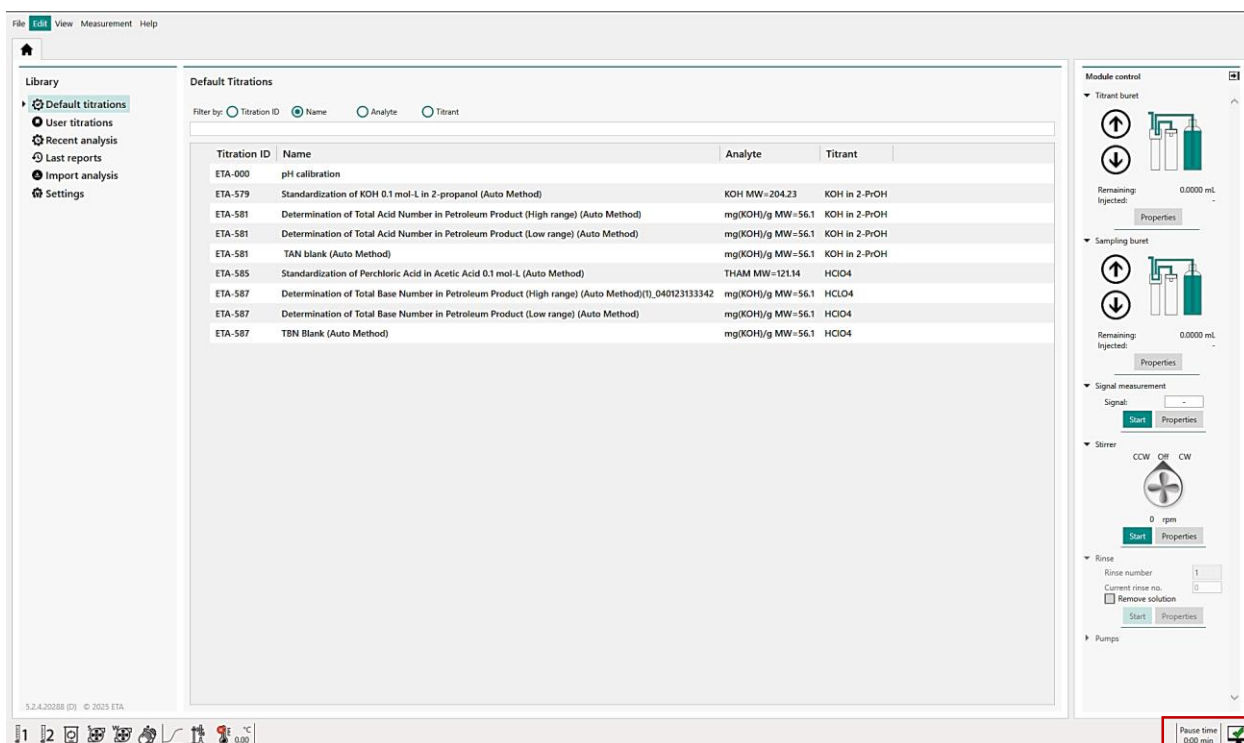
احتیاط: نکته مورد تاکید این است در صورتی که محلول پرکلریک اسید در استیک اسید در درون بورت بماند، شیشه بورت خورده شده و بعد از مدتی از کار افتاده و نیاز به تعویض خواهد داشت. بنابراین تقاضا داریم که فرایند شستشوی بورت با آب مقطر در پایان روز کاری در اولویت خود قرار گیرد.

۵.۲. 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 بازی 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 سبزرنگ (✓) 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

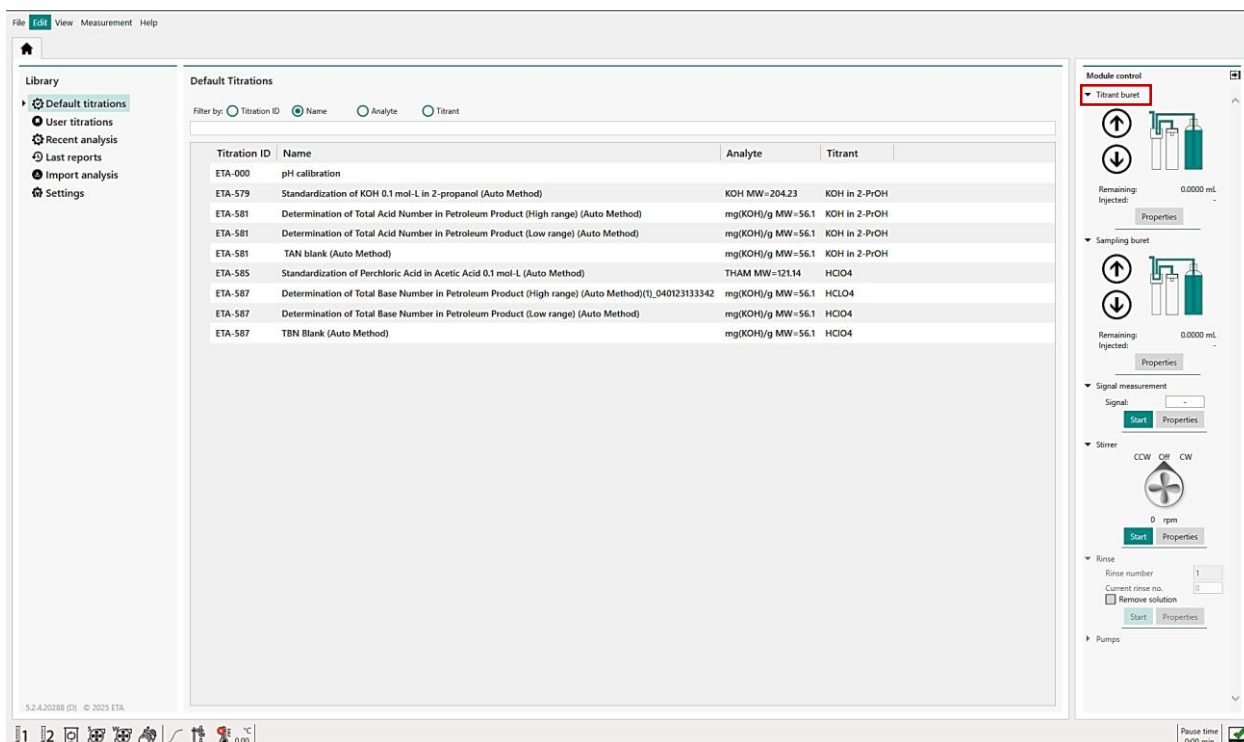
۲) لوله بورت را به داخل بطری تیترانت وارد کرده و اطمینان حاصل کنید که این لوله به کف ظرف رسیده است و درب ظرف محکم بسته باشد. در شکل ۳، تصویری از بطری و لوله درونی آن نشان داده شده است.



شکل ۳

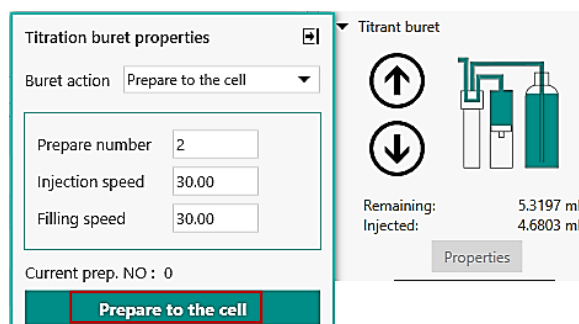
نکته در بعضی از موارد، لوله تیترانت بیشتر از حد مجاز در بطری تیترانت قرار می‌گیرد که این مورد باعث می‌شود که این لوله حالت U شکل قرار گرفته و در نتیجه نوک لوله تیترانت از سطح مایع بالاتر قرار گیرد. در این حالت با وجود اینکه، مایع تیترانت در بطری وجود دارد ولی مایع به لوله تیترانت وارد نمی‌شود. بنابراین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



شکل ۵

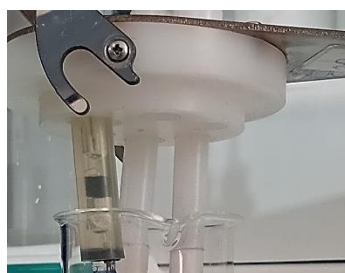
انتخاب شده است.

(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 بورت به اندازه ۳ مرتبه تیترانت از داخل بورت مکش کرده و سپس به داخل ظرف واکنش وارد کند.

(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.

این پیام به این منظور ایجاد شده است که به کاربر هشدار لازم را بدهد که قرار است مواد تیترانت 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



Titrant buret calibration

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

Yes No

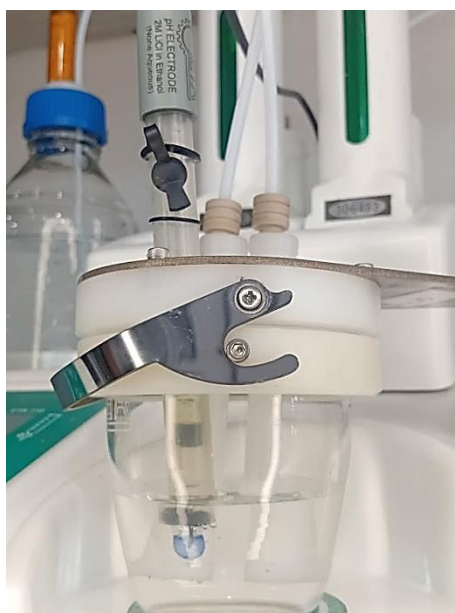
شکل ۶

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.

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 می شود.

۸) بعد از اتمام فرایند آماده سازی 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



شکل ۸

که آماده برای انجام آنالیز است نشان داده شده است.

۵.۳. چگونگی حذف حباب در فرایند آماده سازی بورت تیترانت

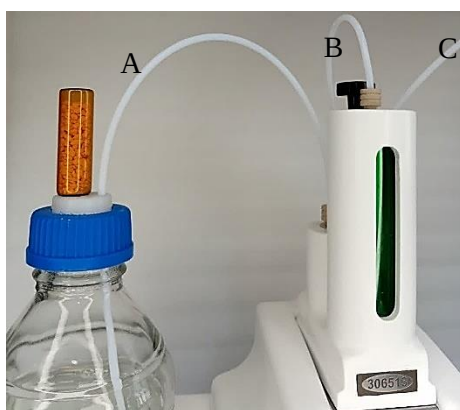
باتوجه به اینکه، در تمامی تیترا تورهای خودکار امکان حضور حباب در لوله های متصل به بورت ها وجود دارد، نیاز است که کاربر در حین عمل prepare، حباب های موجود در لوله ها را خارج کند تا نتایج آنالیز از صحت و دقت کافی برخوردار باشد. به منظور خارج کردن حباب نیاز است که کاربر در ابتدا، با استفاده از نور مناسب به لوله ها 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 لوله های متصل به یک بورت بررسی می شود. در شکل شماره ۹، تصویری از یک بورت مربوط به دستگاه ارایه شده است. همان گونه که در تصویر مشاهده می شود 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.

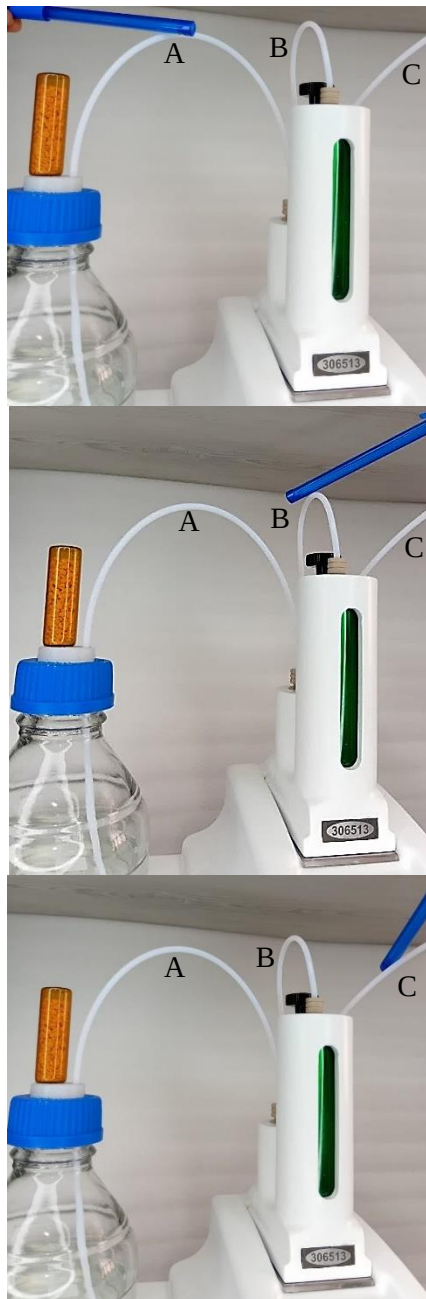
آخرین لوله بورت، لوله ای است که، شیر سه کاناله را به ظرف واکنش متصل می کند (شکل شماره ۹ مورد C). با توجه به تنظیمات دستگاه، زمانی که پیستون در حال حرکت به سمت بالا می باشد مایع درون این لوله در حال حرکت است و تزریق به درون ظرف واکنش انجام می شود.



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

۵,۴. آماده‌سازی بورت نمونه (Sampling pump)

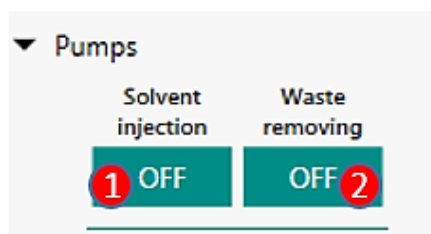
در صورتی که به بورت نمونه برداری به منظور آزمون استانداردسازی تیترانت، آماده‌سازی بورت نمونه نیز می‌بایست انجام شود. لازم به ذکر است که این بورت در مدل های تمام اتوماتیک عرضه می گردد. به منظور انجام آن می‌بایست در بخش Module control، قسمت Sampling buret را انتخاب کرد و تمامی مراحل مشابه مراحل گفته شده 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 بازی، می‌توان از این پمپ به منظور راحتی کاربر و دور بودن از حلال سمی استفاده کرد.

باتوجه به حجم آنالیز روزانه، یک بطری به‌عنوان 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.

با فشردن این کلید، حلال از بطری به سمت سل حرکت کرده و آن‌قدر 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



شکل ۱۱

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، می‌توان بدون استفاده از کامپیوتر و با فشردن کلیدهای موجود بر روی پنل واحد شستشو کارهای انتقال مواد را از



شکل ۱۲

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.

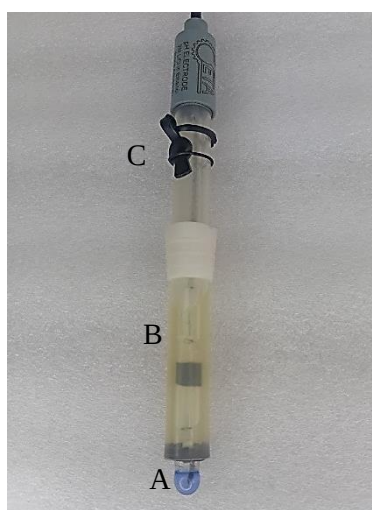
۵.۶. آماده سازی الکترود pH غیر آبی به جهت انجام آنالیز عدد بازی

یکی از موارد بسیار مهم در آنالیز های اندازه گیری عدد بازی روغن، الکترود (pH محیط غیر آبی) مورد استفاده است. این مورد یکی از حیاتی ترین قسمت های دستگاه است. این الکترود 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 الکترود نشان داده شده است. همان گونه که در تصویر مشاهده می شود، این الکترود 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 الکترود دارد. با توجه به اینکه این الکترود، 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 الکترود 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 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 دایم الکترود باید از نظر سطح مایع داخل الکترود مورد بازبینی قرار گیرد. زیرا این محلول علاوه بر بسته نگه داشتن مدار سیگنال، عملا 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.

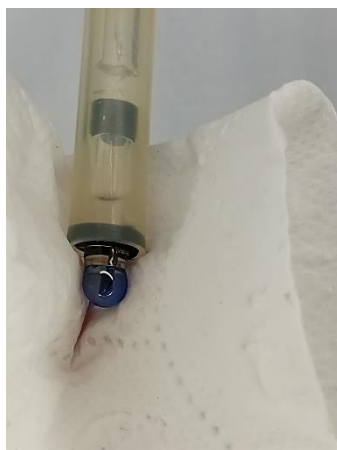


شکل ۱۳

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

همان طور که قبلا ذکر شد، با توجه به اینکه، این الکتروود 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 الکتروود 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 بازی، ایزوپروپانول، آب مقطر، اتانول) 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 الکتروود 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 الکتروود بکشد. این مورد نقش بسیار مهمی را در سلامت



شکل ۱۴

الکتروود خواهد داشت. (شکل ۱۴)

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

فشار باعث می شود که مایع فقط بتواند از الکتروود خارج شود و هیچ ماده ای نتواند از محلول نمونه به درون الکتروود نفوذ کند.

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

با توجه به موارد گفته شده، نیاز است که قبل از انجام آنالیز درپوش بالای الکتروود را باز کرده و در پایان روز کاری این درب بسته شود و مجددا تاکید می گردد که در صورتی که سطح این مایع درون الکتروود 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 الکتروود نباشد، می بایست منفذ بالای آن بسته شود.

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

۵,۶,۱. پارامترهای مورد بررسی در سلامت الکتروود

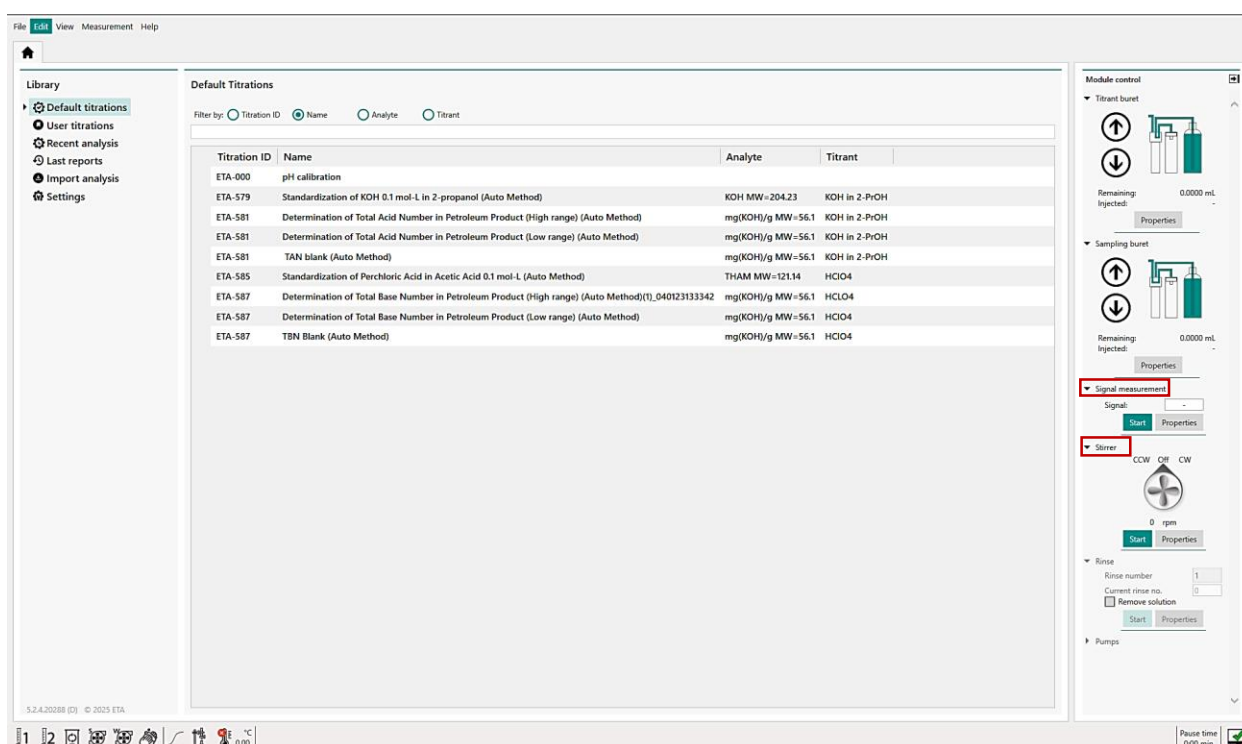
در قسمت قبل موارد مهم در تمیزی و سلامت الکتروود مطرح شد. در این قسمت به پارامترهای نشان دهنده سلامت الکتروود می پردازیم.

۵,۶,۱,۱. هیدراته شدن غشای شیشه ای و ثابت شدن پتانسیل آن

با توجه به اینکه الکتروود مورد استفاده در آنالیز اندازه گیری عدد بازی، یک نوع pH متر می باشد بنابراین نیاز است که غشای شیشه ای الکتروود به منظور عملکرد صحیح همیشه هیدراته بماند. با توجه به اینکه حلال مورد استفاده در اندازه گیری عدد بازی، یک محیط غیر آبی می باشد بنابراین، الکتروود مربوطه دایما در حال دهیدراته شدن می باشد. با توجه به مورد فوق، مطابق استاندارد ISO 3771 نیاز است که بعد از آنالیز و متعاقب آن شستشوی الکتروود با حلال، الکتروود مذکور به مدت ۵ دقیقه در یک بافر (pH 5.5) بماند. در صورتی که این عمل انجام نشود. الکتروود از حساسیت لازم در آنالیز برخوردار نخواهد بود و ممکن است نقطه هم ارزی شناخته نشود.

در صورتی که از لحظه ای که الکتروود را در بافر قرار می دهیم پتانسیل الکتروود را نیز به صورت همزمان دنبال کنیم، بعد از مدتی پتانسیل الکتروود ثابت خواهد شد. این حالت نشان دهنده این است که، الکتروود کاملاً هیدراته شده است. بنابراین ثابت ماندن پتانسیل الکتروود در بافر (بعد از شستشوی با حلال و ایزوپروپانول) نشان دهنده، هیدراته شدن کامل و سلامت غشای الکتروود 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، الکتروود 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 الکتروود 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 نرم افزار به جهت روشن کردن همزن مغناطیسی و قرائت پتانسیل دقت فرمایید.



شکل ۱۵

۵.۶.۱.۲. 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 علامت به منظور صحت عملکرد این الکتروود و تمیز بودن آن محسوب می شود. در

صورتی که سطح الکترود کاملاً تمیز نباشد، مقدار پتانسیل در این بافر از مقدار صفر میلی ولت فاصله می گیرد.

۵،۶،۱،۳. اختلاف پتانسیل مشاهده شده در سیگنال بافرهای pH=4 و pH=7

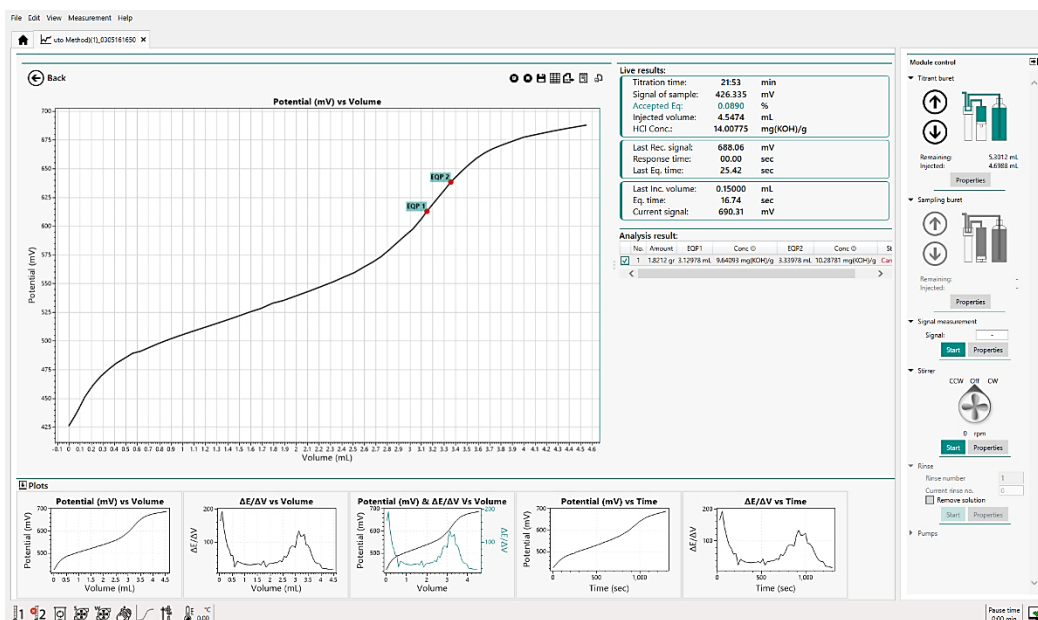
یکی از پارامترهای بسیار مهم در تمیز بودن و صحت عمل الکترود، اختلاف پتانسیل بین بافرهای pH=4 و pH=7 می باشد. مطابق با استاندارد نیاز است که این مقدار اختلاف پتانسیل از ۱۵۵ میلی ولت بیشتر باشد. البته در صورتی که مقدار کمتر باشد، حساسیت الکترود کمتر از مقدار عادی می باشد و ممکن است که، نقطه هم ارزی مناسبی دریافت نشود.

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

نکته: در موارد زیادی مشاهده شده است که با وجود صحت و سلامت الکترود 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.

۵،۶،۱،۴. نویزهای مشاهده شده در آنالیز

در بعضی از موارد نویزهای زیادی در آنالیز مشاهده می شود. در این حالت یکی از عوامل موثر در ایجاد نویز کثیف بودن داخل الکترود 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 بازی مشاهده می کنید. همان طور که در شکل می توان به وضوح مشاهده کرد، میزان نویز به علت تمیز نبودن غشای شیشه ای الکترود زیاد است و نمودار مناسب در این آنالیز ایجاد نشده است.



۵.۷. 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 [۱۵]



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)



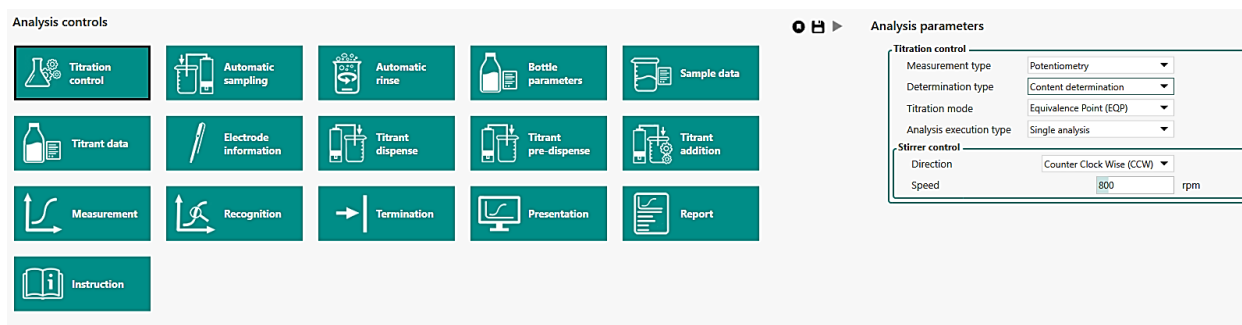
شکل ۱۸

نکته بسیار مهم: همچنین یادآوری می‌گردد که قبل از انجام آنالیز سوراخ محفظه نیاز است باز شود و در پایان آنالیزها 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.

6. 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



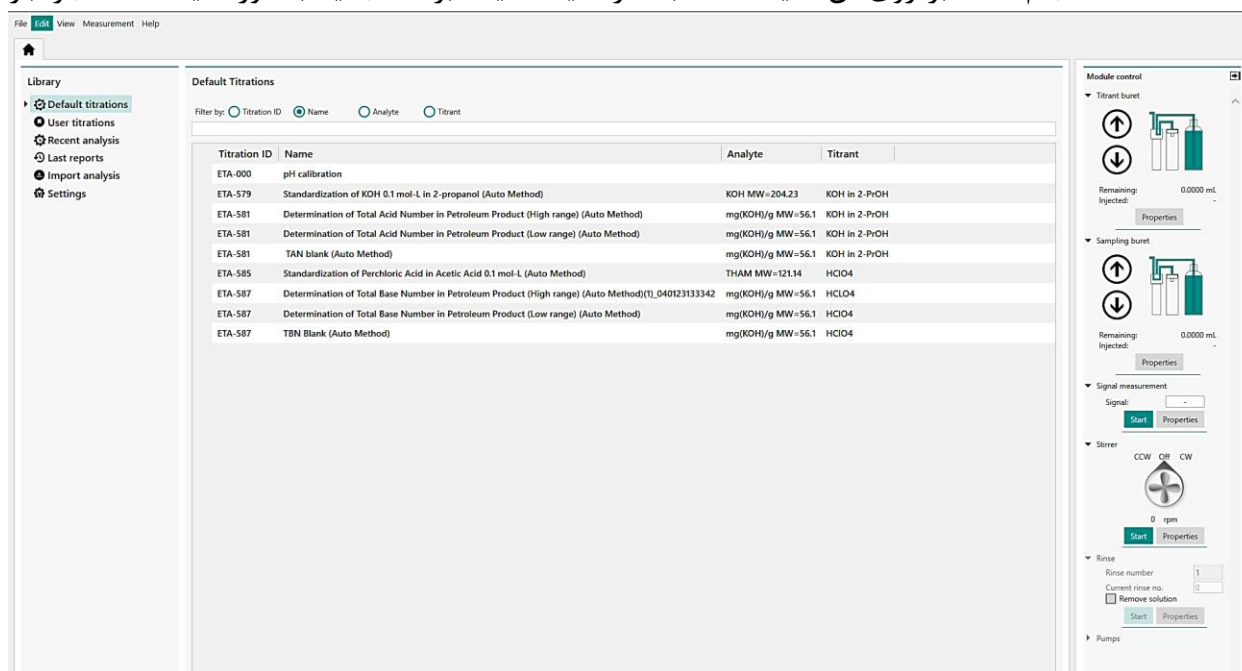
شکل ۲۰

شماره ۱۹، تصویری از محیط نرم افزار، به منظور انجام اندازه گیری عدد بازی را نشان می دهد.

با توجه به شکل، آزمون های عدد بازی در مقادیر اعداد بازی محدوده بالا (High range) و محدوده پایین (Low range) نشان داده شده است. در این قسمت آنالیز عدد بازی با پیش فرض ETA-587 مشخص شده است.

همچنین در صورتی که که کاربر تمایل داشته باشد آزمون استاندارد سازی تیترانت عدد بازی را با استفاده از Tris(hydroxymethyl)aminomethane را انجام دهد می تواند آزمون ETA-585 را انتخاب کند.

با انتخاب هر یک از این روش های آنالیز، یک tab به صورت مجزا در صفحه اصلی نرم افزار در کنار آیکون Home ایجاد می شود. در صورتی که کاربر تمایل داشته باشد آنالیز TBN را با فراخوانی تیتراسیون به شماره ETA-587 انجام دهد، بر روی آن کلیک کند. بعد از کلیک، یک برنامه جدید به صورت یک tab مجزا باز

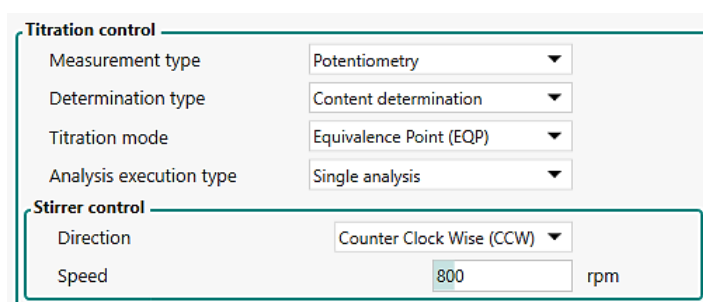


شکل ۱۹

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، به ازای یک نمونه، بیش از یک تیتراسیون را به صورت متوالی انجام دهد، نیاز است که در جلو عبارت Analysis type به جای گزینه Single analysis، گزینه Consecutive



شکل ۲۱

analysis را انتخاب کند.

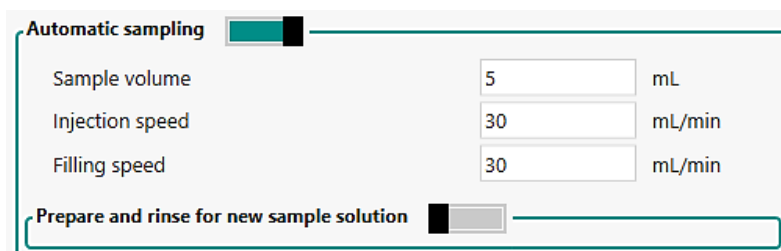
با انتخاب این گزینه جدید، داده های آماری تیتراسیون های متوالی توسط نرم افزار ارائه می شود. در اینجا

شکل ۲۲

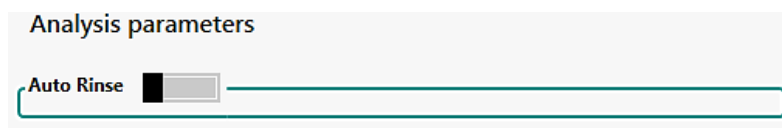
در فایل های ارائه شده به صورت پیش فرض، گزینه Single analysis انتخاب شده است.

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).

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

۶,۳- شستشوی خودکار (Auto rinse)

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

شکل ۲۳

در شیوه اول، قسمت **Auto rinse** به صورت کامل غیرفعال (شکل شماره ۲۳) خواهد بود، و پس از اتمام تیتراسیون، با ایجاد یک پیام از کاربر درخواست می شود که شستشوی سل را انجام دهد.



شکل ۲۴

در این حالت کاربر، سل را بیرون آورده و با استفاده از حلال الکتروود و نازل تزریق را شستشو می‌دهد. (شکل شماره ۲۴)

در شیوه دوم، قسمت **Auto rinse** فعال بوده و علاوه بر آن، کلید مربوط به **Only remove waste** 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 به گونه‌ای خواهد بود که شستشو به شیوه تمام خودکار 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.

The screenshot shows a control panel for 'Automatic rinse'. At the top, there is a toggle switch for 'Automatic rinse' which is turned on. Below it, there is a section for 'Only remove waste solution' with a toggle switch that is also turned on. Underneath, there is a section titled 'Waste pump parameters' which contains three settings: 'Wasting duration' set to 14 sec, 'Stirrer' with a toggle switch turned on, and 'Wait' set to 0 sec.

شکل ۲۵

طبیعتاً به منظور انجام صرفه جویی بیشتر، کاربر می‌تواند این پارامتر را به شیوه‌ای 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.

The screenshot shows a more detailed control panel for 'Automatic rinse'. At the top, the 'Automatic rinse' toggle is on. Below it, the 'Only remove waste solution' toggle is off. There is a 'Rinse number' input field set to 1. Below that is a section for 'Solvent pump parameters' with four settings: 'Solvent adding duration' set to 9 sec, 'Stirrer' with a toggle switch on, 'Stirrer speed' set to 500 rpm, and 'Stirring time' set to 20 sec. At the bottom is a section for 'Waste pump parameters' with three settings: 'Wasting duration' set to 14 sec, 'Stirrer' with a toggle switch on, and 'Wait' set to 0 sec.

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 می بایست به اندازه ای برداشته شود که حداقل یک میلی لیتر از تیترانت در آنالیز مصرف شود. با توجه به مورد مذکور نیاز است مطابق با جدول استاندارد ISO3771 در نمونه های با عدد بازی پایین، مقدار بسیار بیشتری از نمونه 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 تیترانت تا رسیدن به نقطه پایانی و صحت آنالیز بسیار حائز اهمیت است بنابراین پیشنهاد می شود که، حتما آنالیز بلانک انجام شود. زیرا در بعضی از موارد، میزان مصرف تیترانت در آنالیز بلانک نسبت به مصرف این ماده در آنالیز نمونه روغن، ناچیز نمی باشد و در صحت آنالیز موثر است.

۶،۵- اطلاعات تیترانت (Titrant data)

شکل شماره ۲۸، تصویری از پارمترهای اطلاعات تیترانت را نشان می دهد. با توجه به شکل، کاربر نام تیترانت اندازه گیری عدد بازی 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 آن جا 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 پرکلریک اسید در استیک اسید 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.

Titrant		All defined titrants:					Restore	Backup
Analyte		Tip: To add new titrant, double click on last row of the following table.						
Solvent								
Burets								
Electrodes								
Elec. Calibration								
Automatic rinse								
Bottles parameters								
Drift								
		Name	Short name	Analytical Conc.	Determined Conc.	Unit	Actions	
		Perchloric acid in acetic acid	HClO4 in AcOH	0.1	0.0984	mol/L		
		Potassium hydroxide in 2-Propanol	KOH in 2-PrOH	0.1	0.1	mol/L		
		Potassium hydroxide in 2-Propanol	KOH in 2-PrOH	0.01	0.0988	mol/L		
		Potassium hydroxide	KOH	0.01	0.0101	mol/L		

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).

Titrant data

Name:

Perchloric acid (HClO4), 0.1 mol/L

Concentration

0.1

mol/L

Using titrisol

☒

۶،۶- اطلاعات الکترود (Electrode information)

در این قسمت، الکترود و واحد اندازه‌گیری سیگنال انتخاب می‌شود. در آنالیز اندازه‌گیری عدد بازی، الکترود مورد استفاده، pH محیط غیر آبی و واحد مورد استفاده نیز در قسمت Measurement unit برابر با mV

شکل ۳۲

خواهد بود. (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

شکل ۳۱

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

The image shows two parts of a software interface. The top part is a slider control labeled 'Titrant dispense' with a black bar indicating a value. The bottom part is a panel titled 'Electrode information' containing the following fields:

Electrode information	
Name	Combined pH glass electrode
Slope	57.288 mV/pH
Calibration date	2022/08/19
Temp	0 °C
Measurement unit	mV

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 نمونه‌ها مجهول هستند و حجم نقطه هم ارزی مشخص نیست، احتیاج به

تزریق اولیه تیترانت نیست؛ بنابراین کلید فعال سازی آن معمولا در حالت خاموش (**disable**) قرار دارد (شکل ۳۲).

۶,۸- اطلاعات پیش تزریق تیترانت (**Titrant predisense**)

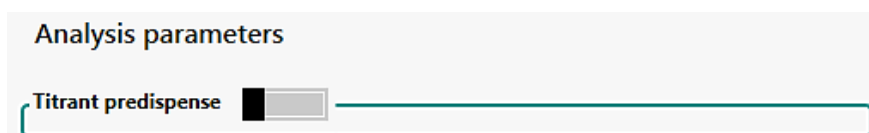
در صورتی که هدف از انجام تیتراسیون، آنالیز یک نمونه‌ای باشد که به صورت دائم انجام می‌شود و حدود نقطه هم ارزی مشخص باشد، می‌توان پیش تزریق را فعال کرد و حدود ۶۰ درصد مقدار پیش‌بینی شده مقدار حجم تزریق شده تا نقطه هم ارزی، به صورت سریع (در سه تزریق) به سل وارد کرد. هدف از انجام این کار، تسریع در انجام 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 predisense**)، 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.

۶,۹- تزریق تیترانت **Titrant addition**

در این روش باتوجه به شرایط تیتراسیون و غلظت نمونه تحت آنالیز، روش تزریق تیترانت توسط دستگاه متفاوت خواهد بود.

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



شکل ۳۳

۱. آزمون استاندارد سازی

۲. آزمون بلانک

۳. آزمون اندازه گیری عدد بازی 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 پرکلریک اسید در استیک اسید

در آزمون استاندارد سازی با توجه به اینکه مقدار ماده استاندارد اولیه (THAM) استفاده شده برای اندازه گیری غلظت پرکلریک اسید در استیک اسید، از قبل مشخص و معلوم است بنابراین پارامترهای 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

Titrant addition

Mode

ΔE(Set) 5 mV

ΔV(min) 0.02 mL

ΔV(max) 0.1 mL

شکل ۳۴

دیگر باشد. در شکل شماره ۳۴، تصویری از تنظیمات تزریق تیترانت در آزمون استاندارد سازی، را نشان می دهد.

۶,۹,۲. تنظیمات تزریق تیترانت در آزمون بلانک اندازه گیری عدد بازی

زمانی که آزمون بلانک انجام می گیرد، با توجه به اینکه مقدار حجم نقطه هم ارزی بسیار ناچیز است دیگر

Titrant addition

Mode Incremental

ΔV 0.01 mL

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.

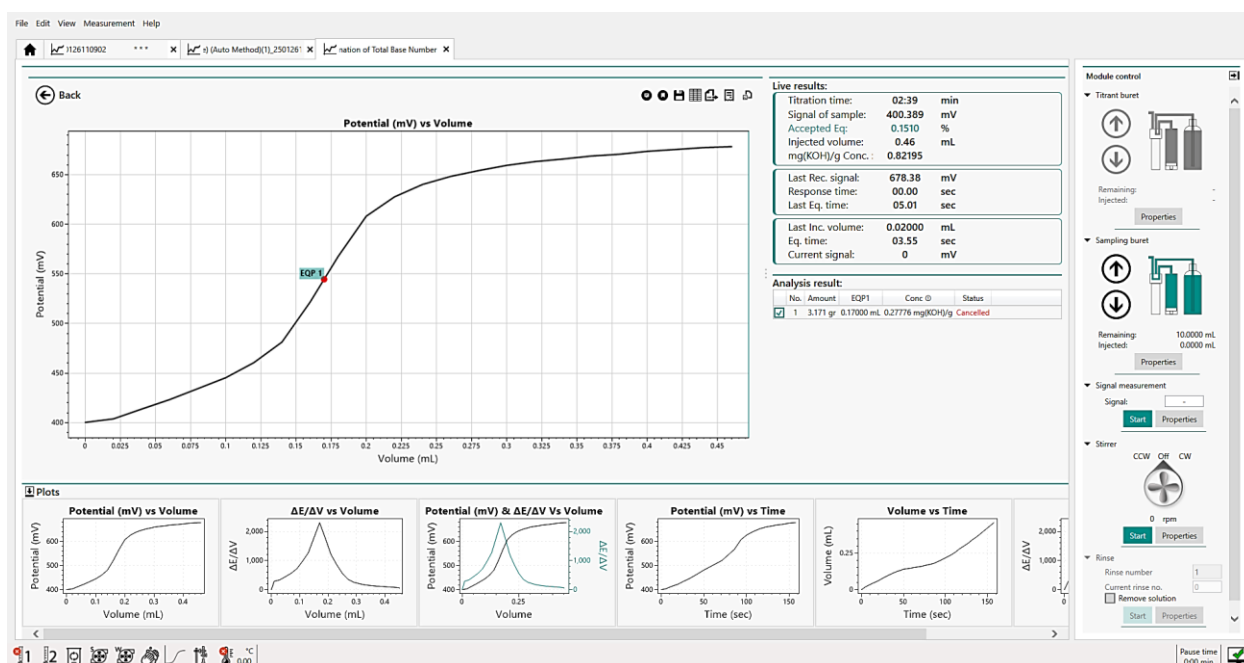
۶,۹,۳. تنظیمات تزریق تیترانت در آزمون اندازه گیری عدد بازی

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

نمونه های روغن مقدار عدد بازی 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 بازی روغنی را مورد مطالعه قرار دهیم که مقدار عدد بازی 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 بازی 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 بازی 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 نویزها در این آنالیز خود را نشان می دهند. بنابراین پیشنهاد موکد می شود که از این روش تزریق (Incremental) برای نمونه های با عدد بازی بالا استفاده نشود.

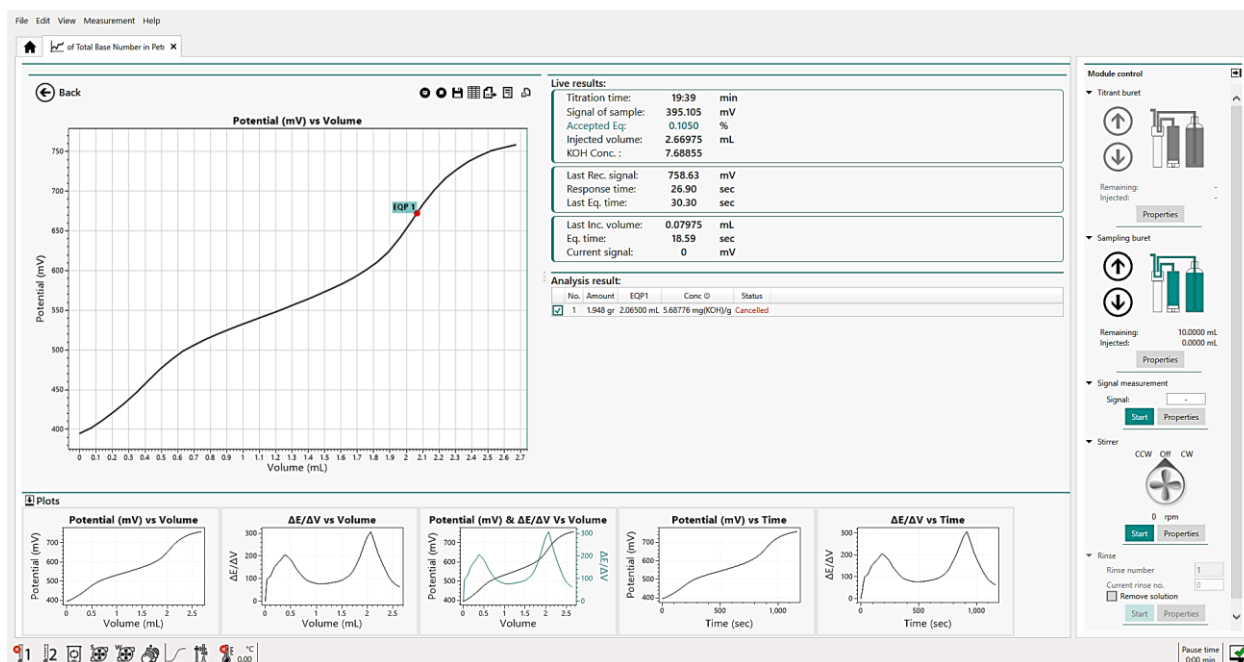
به منظور جلوگیری از ایجاد مشکلات مذکور، روش dynamic با پارامترهای نشان داده شده در شکل شماره ۳۷ استفاده شود.

Titrant addition		
Mode	Dynamic ▼	
$\Delta E(\text{Set})$	4	mV
$\Delta V(\text{min})$	0.07	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 بازی، 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	0.4	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 تعیین‌کننده نقطه پایانی یا هم ارزی در تیتراسیون است. به عبارتی دیگر، کاربر می‌تواند 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

Recognition	
Threshold slope	120 mV/mL
Steepest jump only	☒
Range ☒	
lower limit	300 mV
Upper limit	900 mV
Break points ☒	
Tendency	Positive

شکل ۴۰

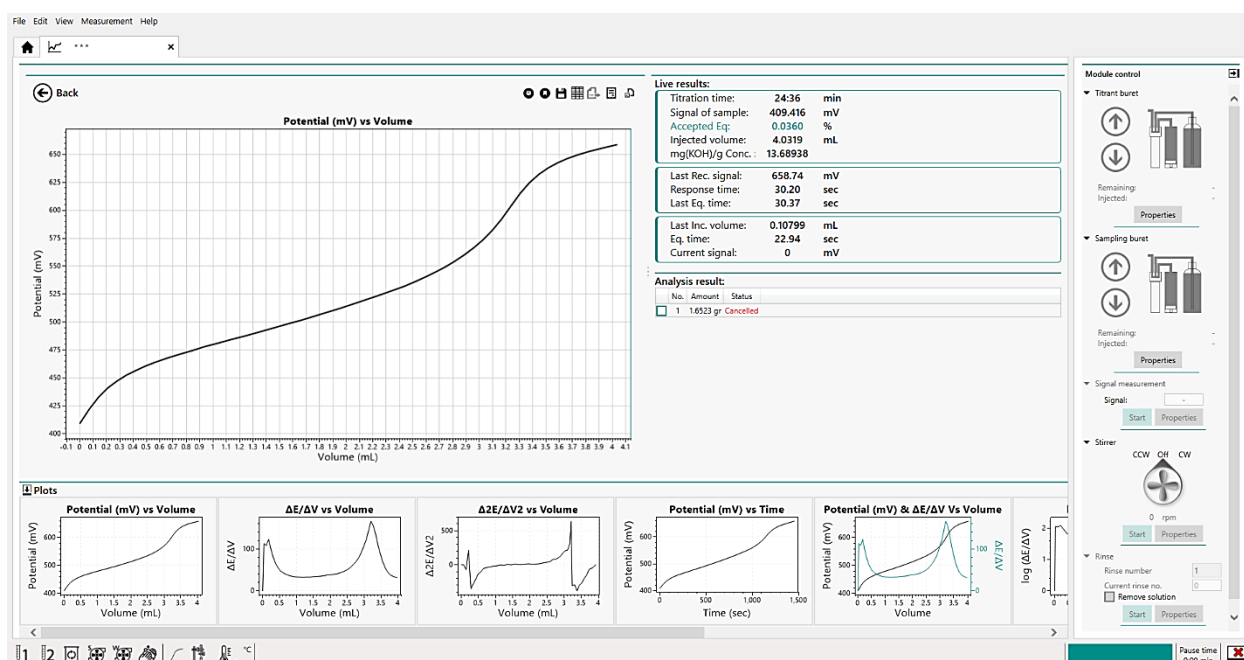
اجتناب شود.

نکته: همان طور که در استاندارد نیز مشخص شده است در بعضی از موارد در ابتدای تیتراسیون یک پیک ظاهر می‌شود 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 ۹۰۰ تا ۳۰۰ 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 می‌تواند در صورت نیاز و عدم تشخیص

پیک، توسط کاربر تغییراتی داشته باشد. ولی به طور کلی، تنظیمات این قسمت در فایل‌های ارایه شده در نرم افزار به صورت پیش فرض قرار گرفته است و لازم به تغییر دائمی 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 ۱۶۶ می باشد و با توجه به اینکه مقدار Threshold در قسمت تنظیمات، ۴۰۰ 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 ۱۶۶ 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.

Termination

At maximum volume mL

Signal ☒

Terminate at signal mV

Slope ☐

Number of Equivalence Point (EQP)

Injection after last Equivalence Point (EQP) Volume

شکل ۴۲

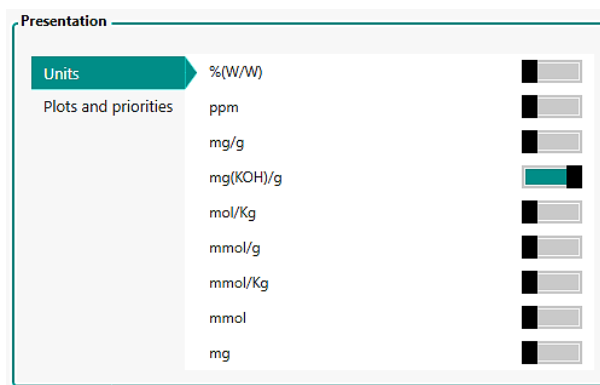
در این آنالیز در قسمت At maximum volume مقدار ۱۰ میلی‌لیتر وارد شده است. البته این پارامتر باتوجه به بیشترین احتمال برای مصرف تیترانت است و به آن معنی نیست که این مقدار، مورد نیاز است. بنابراین، در صورتی که کاربر صلاح بداند، با توجه به مقدار حداکثر حجم تیترانت که در نمونه های خود احتمال می دهد می تواند 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 میلی‌لیتر 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 می‌شود و تیتراسیون ادامه پیدا می‌کند ولی این مورد به علت ایجاد drift در سیستم اندازه گیری به هیچ عنوان توصیه نمی‌شود.

همچنین، در قسمت signal مقدار ۷۵۰ 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 ۵۷۵ اتفاق می افتد رد کرد و به سیگنال ۷۵۰ رسید، تیتراسیون را تمام می کند.

۶،۱۳- اطلاعات نمایش (Presentation)

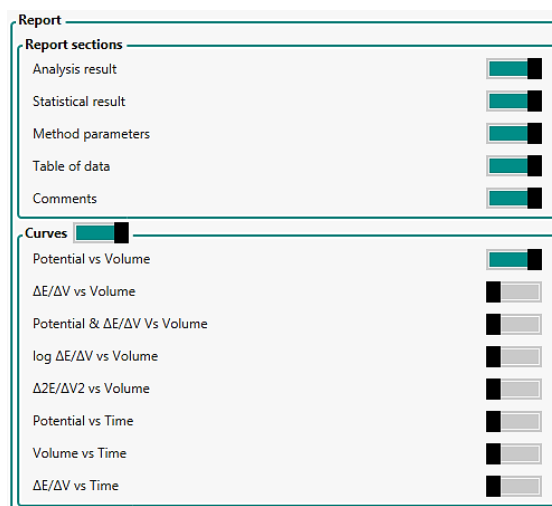
در تنظیمات مستطیل Presentation واحد غلظت آنالیت جهت گزارش و همچنین نوع و تعداد نمودارهای آنالیز در صفحه اصلی نرم افزار در هنگام اجرای آنالیز، مشخص می‌شود. تمامی روش‌های آنالیز که به صورت پیش تعریف، در نرم افزار دستگاه، بر اساس استانداردهای بین‌المللی است. باتوجه به اینکه مطابق با استاندارد در هر تیتراسیون،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



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 به صورت 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).



شکل ۴۴

بعد از خاتمه هر آنالیز، پیامی از طرف نرم‌افزار در صفحه ظاهر می‌شود و از کاربر می‌خواهد 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 می‌گردد.

Instruction - ۶,۱۵

بعد از انتخاب یک روش تیتراسیون از قسمت library و باز شدن tab آنالیز مربوطه، در صورت لزوم کاربر می‌تواند، بر روی مستطیل Instruction کلیک کرده و فایل راهنمای تیتراسیون انتخاب شده را، مشاهده کند.

محتویات فایل راهنما، شامل تمامی قسمت‌های گزارش تیتراسیون به جز Analysis result است؛ بنابراین کاربر می‌تواند 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 TBN در نمونه‌های مختلف

با توجه به حساس بودن آنالیز اندازه‌گیری عدد بازی (TBN) نیاز است که، قبل از انجام آنالیز، به مواردی دقت شود. در اینجا، موارد را از جهت بررسی الکتروود، دستگاه و همچنین از جهت نرم افزاری مورد بررسی

قرار می دهیم. در ابتدا نیاز است این موارد مطرح شود و در ادامه هر کدام به تفصیل توضیح داده می شود. 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 شیشه ای با استفاده از هیدروکلریک اسید
- بررسی پتانسیل الکتروود در محلول های 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 لوله های بورت
- وارد کردن صحیح غلظت تیترانت در نرم افزار
- وارد کردن عدد صحیح مقدار حجم بلانک
- اطمینان از متصل بودن کابل USB به کامپیوتر

۷.۱. بررسی سالم بودن الکتروود از جهت نداشتن شکستگی

همان طور که قبلا بیان شد مهمترین عامل، در بین عوامل مهم در آنالیز عدد بازی، 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، کاملا 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.

۷,۲. بررسی موجود بودن لیتیوم کلرید اشباع در داخل الکتروود

همانطور که قبلا 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.

۷,۳. بررسی تمیز بودن غشای شیشه ای با استفاده از هیدروکلریک اسید

با توجه به مواردی که در صفحه ۲۲ 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 الکتروودی که غشای آن به طور کامل تمیز نشده است نشان می دهد. همان طور که در شکل به وضوح مشاهده می شود، غشای شیشه ای شفاف نیست. این مورد باعث ایجاد اشکالاتی در آنالیز خواهد شد.



شکل ۴۵

۷.۴. بررسی پتانسیل الکترود در محلول های با pH4 و pH7

همان طور که قبلا گفته شد، مطابق با استاندارد ISO

3771 نیاز است پتانسیل الکترود 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 الکترود فعال کرد.

به منظور تست الکترود، 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، الکترود یکی از پارامترهای عملکرد صحیح را دارد و می توان تست بعدی را انجام داد. لازم به ذکر است که هر چه پتانسیل الکترود در این بافر به مقدار صفر نزدیک تر باشد، نشان دهنده تمیز بودن بیشتر الکترود است.

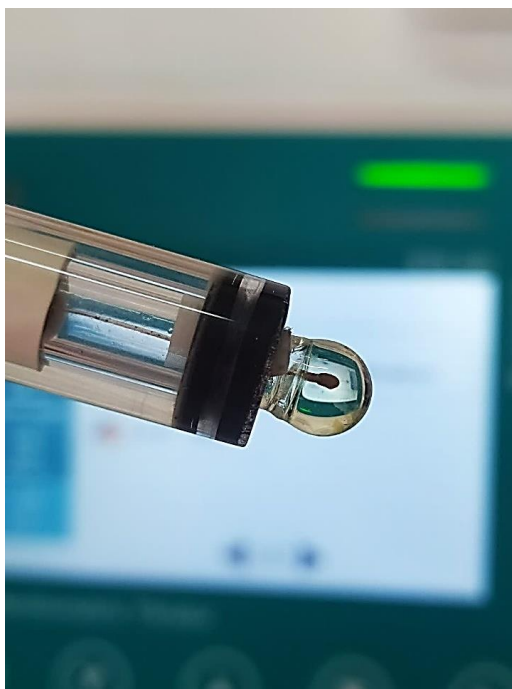
همچنین پتانسیل الکترود pH متر محیط غیر آبی بعد از ۵ دقیقه قرار گرفتن در pH=4، قرائت می شود (به منظور احیا کردن یا هیدراته کردن غشای شیشه ای). نیاز است که بعد از قرائت و یادداشت سیگنال، مقدار آن با مقدار پتانسیل الکترود در pH7 مقایسه شود. در صورتی که اختلاف پتانسیل، کمتر از ۱۵۵ میلی ولت بود می تواند اشکالی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

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

در صورتی که شکستگی وجود داشته باشد، نیاز است که الکتروود تعویض شود. لازم به یادآوری می باشد که در این صورت، محلول داخل الکتروود 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 الکتروود پس از اینکه در معرض، محلول HCl با غلظت ۰,۱ مولار قرار گرفت سطح الکتروود تیره باشد نشان دهنده قطعی آلودگی می باشد. در این حالت نیاز است که در مرحله اول، غشای الکتروود 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 غلظت ۰,۱ را قرار داده و الکتروود 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 الکتروود، 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.



شکل ۴۶

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

در بعضی از موارد، به علت اینکه کاربر منفذ الکتروود را در حین اجرای آنالیز باز نکرده است، از طریق پل نمکی، روغن به داخل الکتروود نفوذ کرده است. در این حالت در داخل الکتروود و در بالای پل نمکی، یک لایه ای از روغن دیده می شود. در این حالت جریان حرکت محلول پرکننده به بیرون الکتروود تا حدی مسدود شده و اتصال الکتریکی بین سیم الکتروود 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 الکتروود کاملاً تخلیه شده و سپس شستشو انجام شود. بعد از انجام آخرین مرحله شستشو، در صورت اطمینان از عدم وجود روغن در درون الکتروود، 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 الکتروود نیاز به احیا کردن دارد. در این شرایط نیاز است که این الکتروود 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 آن ها گذشته است.

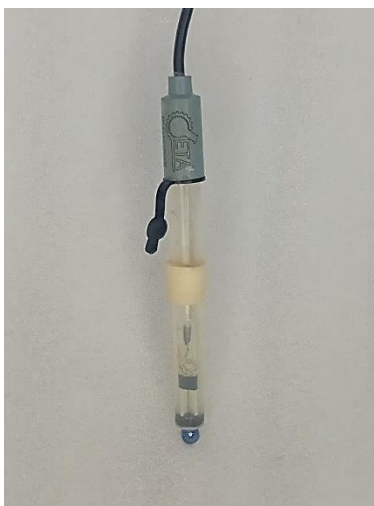
نکته: اگر الکتروود همچنان اختلاف بین پتانسیل بافرهای ۴ و ۷ را به درستی نشان ندهد الکتروود را با مایع دستشویی مناسب شستشو دهید سپس آن را با اب مقطر شستشو دهید.

۷.۵. 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.

۷.۶. 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



شکل ۴۷

الکتروود با منفذ باز را نشان می دهد.

۷,۷. شستشوی صحیح ظرف واکنش (cell)

یکی از عوامل مهم در تکرار پذیری آنالیز عدد بازی، 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.

۷,۸. 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.

۷,۹. انجام عمل آماده سازی بورت (prepare) در صورت نیاز

در صورتی که برای اولین بار بطری تیترانت را در دستگاه قرار می دهید یا از محلول تیترانت جدید استفاده می کنید، الزاماً عملیات آماده سازی بورت تیترانت (Buret prepare) به منظور آغشته سازی لوله ها و سیلندرهای بورت (به تعداد ۳ الی ۴ بار) را انجام دهید. همچنین لازم به ذکر است که در حین عملیات آماده سازی بورت نیاز است حباب های موجود در لوله ها را با ضربه زدن به لوله ها خارج نمایید. قبلاً در مورد خارج کردن حباب ها در بخش ۵,۳ توضیح داده شد.

۷,۱۰. چک کردن وجود حباب در لوله ها

قبل از شروع تیتراسیون، با استفاده از نور چراغ قوه از عدم وجود حباب در لوله های بورت تیترانت و نمونه اطمینان حاصل نمایید. در صورت وجود حباب عملیات آماده سازی بورت را مطابق قسمت ۵,۱ و ۵,۲ انجام دهید. وجود حباب در لوله ها، در درجه اول بر صحت آنالیز تأثیرگذار خواهد بود. همچنین ایجاد مشکل در تکرار پذیری یکی دیگر از نتایج وجود حباب در لوله ها می باشد. لازم به ذکر است که در صورت وجود حباب در لوله ها، معمولاً غلظت بدست آمده در آنالیز، بالاتر از مقدار واقعی خواهد بود.

۷.۱۱. وارد کردن صحیح غلظت تیترانت در نرم افزار

در صورتی که محلول تیترانت را جدیداً استانداردسازی کرده اید الزاماً غلظت دقیق آن را تا ۴ رقم اعشار (باتوجه به اطلاعاتی که در مورد غلظت استاندارد شده تیترات در اختیار دارید) الزاماً در قسمت setting در جلوی نام تیترانت مربوطه (محلول پرکلریک اسید در استیک اسید ۰.۱ مول بر لیتر) وارد کنید. همچنین لازم به ذکر است که بیان شود در صورتی که آنالیز استاندارد سازی را قبلاً انجام داده اید و همچنین آن را ذخیره (save) کرده اید، غلظت دقیق آن به صورت اتوماتیک در قسمت setting ذخیره شده است. موکدا توصیه می شود که همیشه از محلول های 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

Name	Short name	Analytical Conc.	Determined Conc.	Unit	Actions
Perchloric acid in acetic acid	HClO4 in AcOH	0.1	0.0984	mol/L	
Potassium hydroxide in 2-Propanol	KOH in 2-PrOH	0.1	0.1	mol/L	
Potassium hydroxide in 2-Propanol	KOH in 2-PrOH	0.01	0.0988	mol/L	
Potassium hydroxide	KOH	0.01	0.0101	mol/L	

شکل ۴۸

مربوطه وارد کرده است. این غلظت به طور اتوماتیک در تنظیمات مستطیل Titrant data وارد می شود.

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

یکی از موارد بسیار مهم در صحت آنالیز TBN انجام آنالیز بلانک است. در این آزمون مقدار حجم مصرفی

شکل ۴۹

Sample Information

Sample name: sy3

Date: 26/01/2025

Time: 11:03:59

Amount of sample

Sample amount unit: gr

Use prepared sample ☐

Sample amount: 1.9342 gr

Blank volume: 0.0130 mL

تیترانت، به منظور تغییر رنگ شناساگر یا تغییر پتانسیل الکتروود مصرف می شود بدست می آید. معمولا 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 بازی با توجه به اینکه، مقدار حجم مصرفی تیترانت معمولا زیاد نیست، بنابراین نمی توان از حجم آزمون بلانک صرف نظر کرد. بنابراین نیاز است که به جهت بدست آوردن صحت بهتر الزاما 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.

۷,۱۳. 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



شکل ۵۰

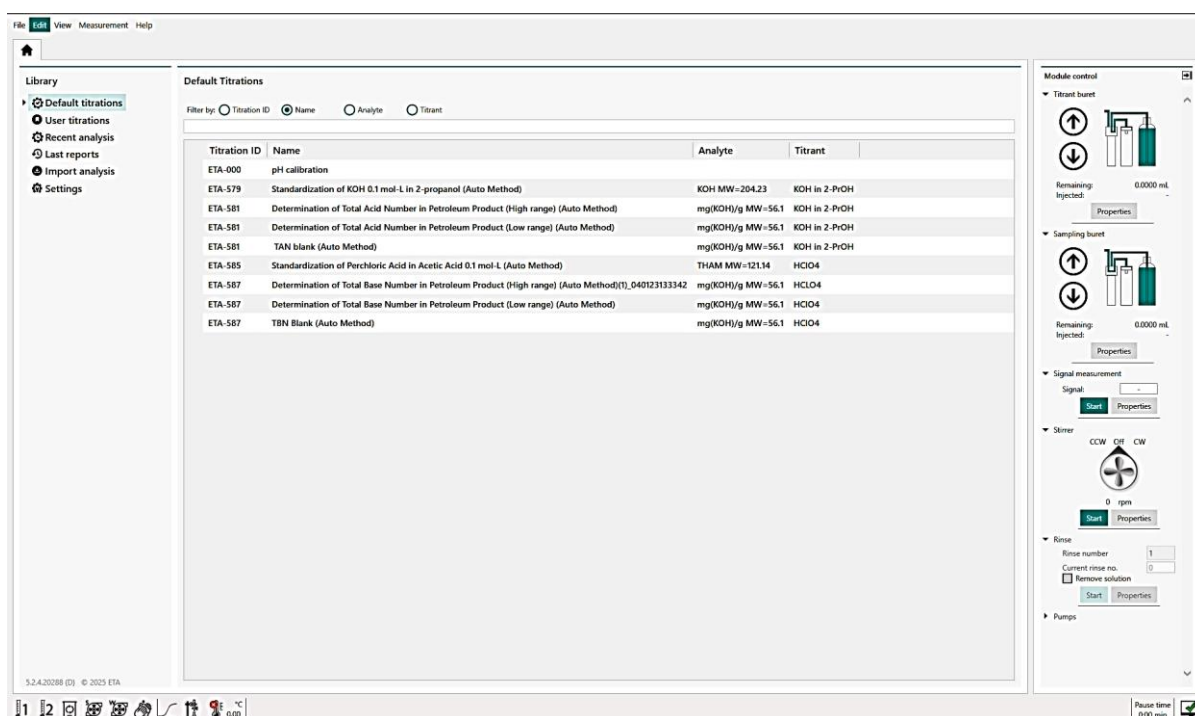
است.

۸. اندازه‌گیری TBN در نمونه‌های نفتی

در این قسمت آنالیز اندازه‌گیری عدد بازی به شیوه خودکار (ETA-587)، به طور مفصل و به صورت مرحله به مرحله توضیح داده می‌شود.

۸.۱. 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 TBN به شیوه خودکار (ETA-587) 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.



۸,۲. 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.

۸,۳. انتقال نمونه به

ظرف واکنش

دانید، مقدار نمونه مورد
با جدول مندرج در
خواهد بود. در جدول
جدول نشان داده شده

مقدار جرم مورد نیاز از نمونه (gr) برای ۶۰ mL	غلظت مورد انتظار (mg KOH/g)
2.0 ± 0.001	3.0 – 15
1.0 ± 0.001	15 > – 30
0.25 ± 0.0001	30 > – 45

همان طور که می
نیاز جهت آنالیز، مطابق
استاندارد ISO3771
شماره ۱، تصویری از این
است.

به منظور انتقال نمونه روغن به ظرف واکنش، ابتدا باید سل آنالیز را روی ترازو قرار داد و بعد ترازو را صفر کرد و سپس مقدار نمونه را طبق جدول اضافه کرد. مقدار دقیق وزن شده را یادداشت کنید. سل را روی دستگاه قرار دهید سپس حلال را اضافه کرده و آنالیز را شروع کنید.

در این قسمت به معرفی بیشتر روش فوق، می پردازیم.

۸.۳.۱. انتقال نمونه به ظرف واکنش

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.



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 حالتی 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

۸,۳,۲. 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 استفاده از سرنگ برداشته می شود، معمولاً 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 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.



شکل ۵۷

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

۸.۴. انتقال حلال به ظرف واکنش

ابتدا باید ظرف واکنش به صورت کاملاً 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.

۸.۵. جایگزاری الکتروود مربوطه در ظرف واکنش

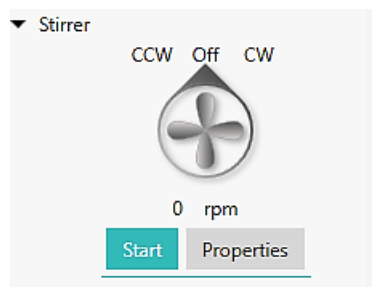
الکتروود pH متر محیط غیر آبی را در درون ظرف واکنش خود قرار دهید. با توجه به اینکه پل نمکی الکتروود TBN (موجود در قسمت پایین الکتروود) می‌بایست الزاماً در محلول قرار گیرد، بنابراین بعد از ریختن حلال و نمونه نیاز است بررسی شود که آیا این بخش از الکتروود حتماً درون محلول قرار گرفته باشد. در شکل شماره ۶۰،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



شکل ۶۰

۸.۶. روشن کردن همزن مغناطیسی

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

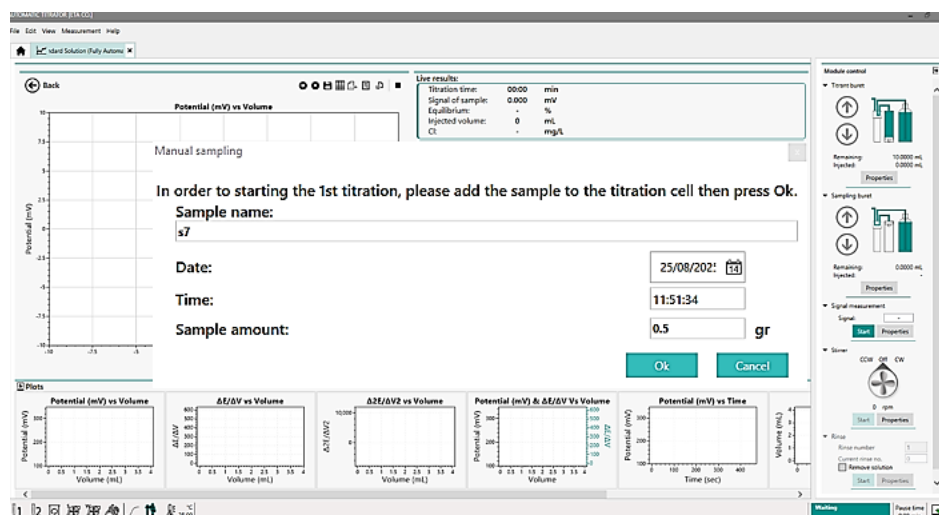


شکل ۶۱

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.

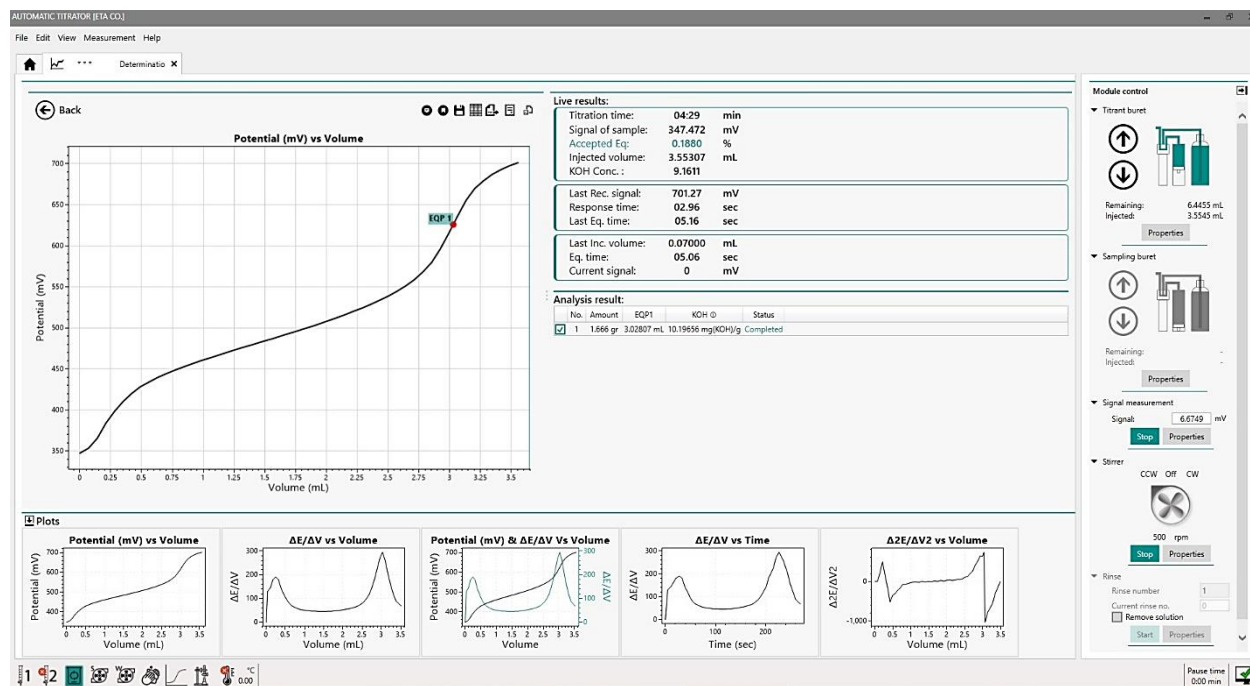
۸.۷. اجرای نرم افزار اندازه گیری عدد بازی

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 نمودارهای 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 بازی 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.

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 TBN بهترین پیشنهاد برای مراقبت از این بورت چیست؟

به طور کلی، بورت دستگاه TBN 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 پرکلریک اسید در استیک اسید

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 پرکلریک اسید در استیک اسید، در بورت دستگاه

با توجه به خورنده بودن پرکلریک اسید در استیک اسید، 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 آب مقطر جایگزین این تیترانت می شود.

لازم به ذکر است در صورتی که، پرکلریک اسید در استیک اسید 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 آب مقطر شستشو داد.

۳.۱. شستشوی نوک نازل بورت با 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 پرکلریک اسید در استیک اسید 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 الکتروود های برند های دیگر را به دستگاه متصل کرد؟

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

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

با توجه به نوع آنالیز، نیاز است روش های تزریق متفاوت باشد. همان طور که قبلا 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 بازی سه نوع آنالیز در نرم افزار تعریف شده است.

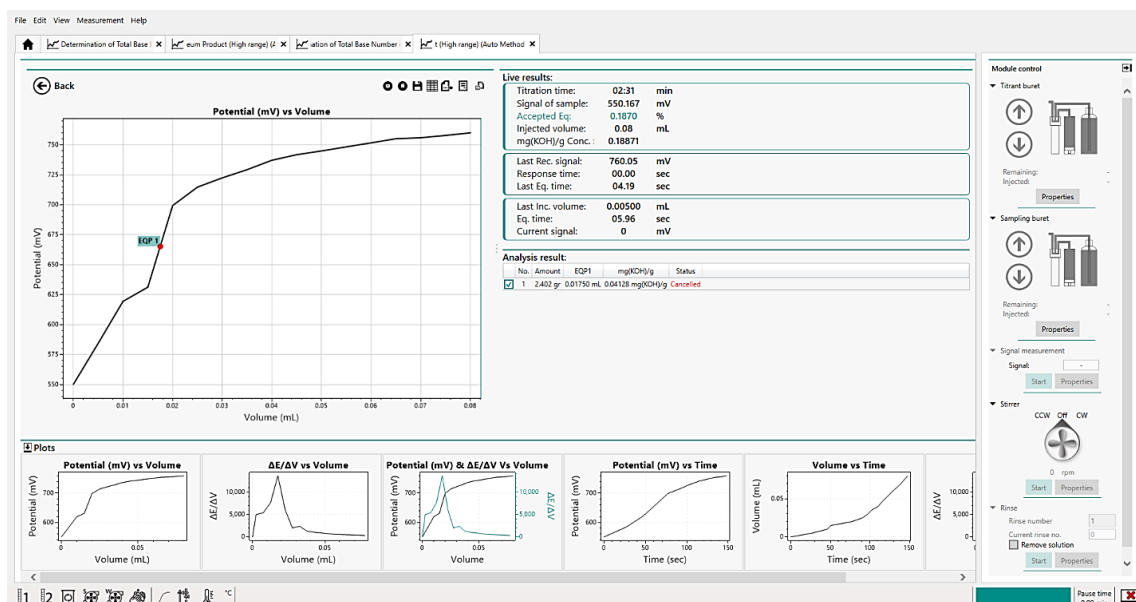
۱. آنالیز بلانک

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

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

۶.۱. روش تزریق در انجام آنالیز بلانک

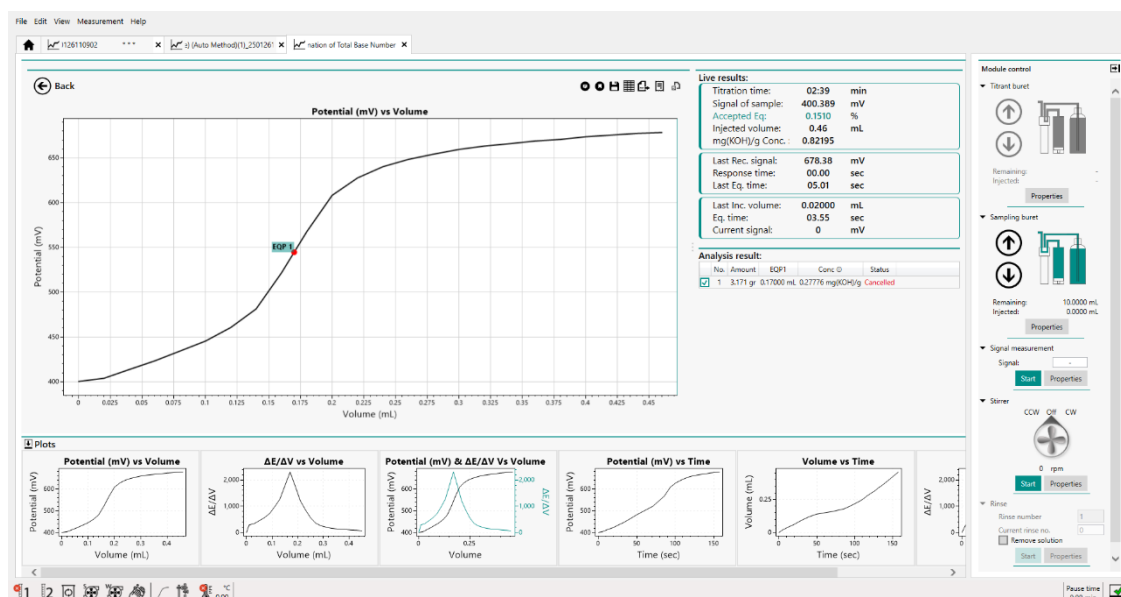
در این آنالیز با توجه به تغییرات شدید پتانسیل در دقت مورد نیاز در تزریق ها، میزان حجم تزریق در هر مرحله بسیار کم در نظر گرفته شده است. در شکل شماره ۶۵، تصویری از این آنالیز نشان داده شده است. با توجه به تصویر، در هر مرحله از تزریق مقدار ۰,۰۱ میلی لیتر (به شیوه incremental)، تزریق می شود. همان طور که می بینید، میزان تغییرات پتانسیل به ازای حجم های تزریق شده ناچیز، بسیار زیاد است.



شکل ۶۵

۶,۲ روش تزریق در آنالیز تعیین عدد بازی با محدوده غلظت های بسیار کم (low range)

در شکل ۶۵، تصویری از آنالیز یک نمونه روغن که عدد بازی 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.

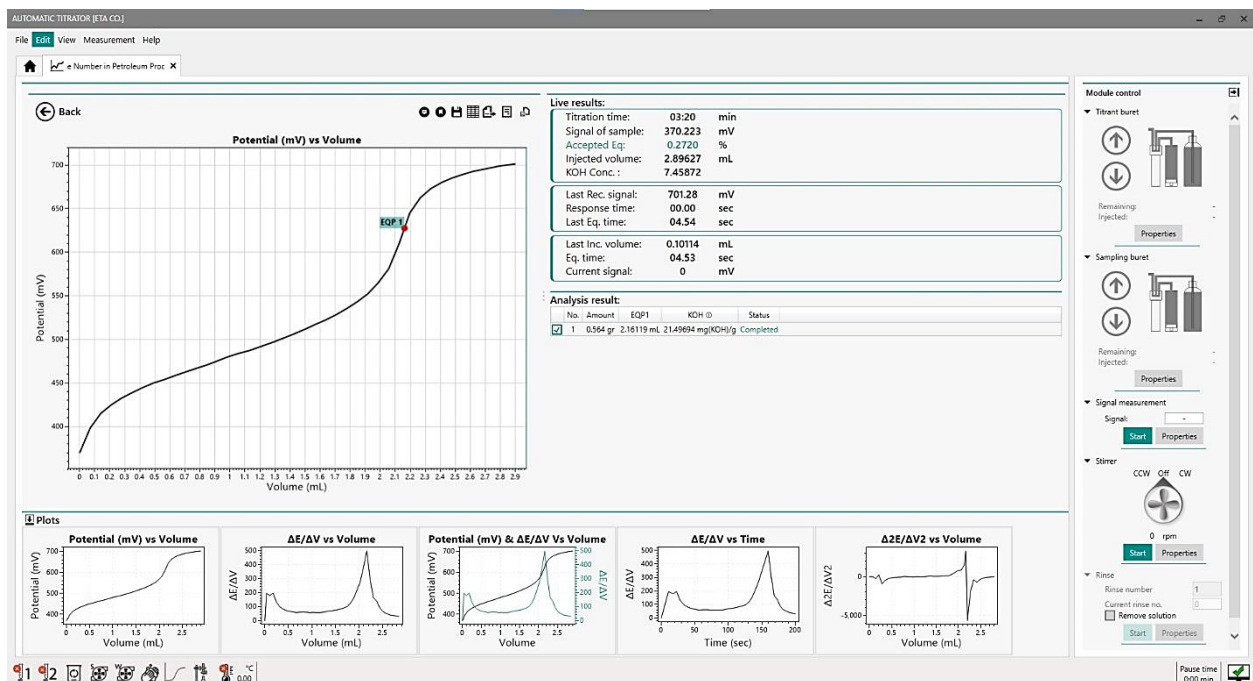


شکل ۶۵

۶.۳. روش تزریق در آنالیز تعیین عدد بازی با محدوده عدد بازی 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 پرکلریک اسید در استیک اسید 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 بازی چیست؟

به طور کلی، حساس ترین مرحله به منظور حصول نتیجه صحیح در آنالیز، مرحله تمیز کردن الکتروود است. در این مرحله انواع چربی ها از غشا جدا شده و الکتروود 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 پرکلریک اسید در استیک اسید 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 آب مقطر شستشو شود تا پرکلریک اسید در استیک اسید از بورت و لوله ها خارج شود.

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

بهترین تست برای اینکه الکتروُد آماده آزمایش می باشد، این است که الکتروُد 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 الکتروُد سالم است.

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

همچنین در صورتی که داخل الکتروُد 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 الکتروُد 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 الکتروُد 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 الکتروُد خواهد بود.

۱۳. علت نفوذ روغن به درون الکتروُد چیست؟

با توجه به اینکه محلول و ماده داخل الکتروُد 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 الکتروُد نفوذ کند و باعث ایجاد اشکال شود.

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

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

۱۴. در صورتی که روغن در قسمت پایین الکتروُد 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 الکتروود، نیاز است که، محلول داخل الکتروود مطابق با توضیحات بخش ۵،۶، تعویض شود و بعد از آن تست اختلاف پتانسیل بین دو بافر pH4 و pH7 را بگیریم.

۱۵. آیا مرغوبیت مواد به کار رفته می تواند، در صحت آنالیز عدد بازی 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 بازی چندین برابر، تخمین زده شود. بنابراین خلوص و کیفیت مواد عامل مهمی در صحت اندازه گیری عدد بازی می باشد.

۱۶. چه عواملی در صحت آنالیز تعیین عدد بازی نقش دارند؟

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

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

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

۱۷. 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 بازی وجود داشته باشد علاوه بر ایجاد نویز، می تواند در صحت آنالیز تاثیر گذار باشد.

۱۸. 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.

۱۹. 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.

۲۰. 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.

۲۱. 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 بازی، مشخص بودن غلظت دقیق تیترانت است. علت مورد مذکور این است که غلظت پرکلریک اسید در استیک اسید، تاثیر مستقیمی بر نتیجه آزمون تعیین عدد بازی 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 پرکلریک اسید در استیک اسید ۰,۱ مولار نخواهد بود. بنابراین آزمون استاندارد سازی یکی از الزامات مهم در حاصل شدن صحت بالا در نتایج تعیین عدد بازی می باشد.

۲۲. انجام آزمون بلانک چه تاثیری بر صحت آنالیز تعیین عدد بازی دارد؟

نیاز است که قبل از انجام آزمون عدد بازی، 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.

۲۳. 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 بازی 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.

۲۴. 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.

۲۵- به چه دلیل مقدار TBN 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 دادن مقدار بیشتر غلظت در نمونه می شود. برای رفع این مشکل حتما قبل از شروع آنالیز بورت را تقریباً حدود ۱۰ بار با آب مقطر 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 بازی انجام گیرد.

۲۶. 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 بشوید. 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.

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

بهترین وسیله برای تست حساسیت الکتروود، قرائت اختلاف پتانسیل الکتروود بین بافرهای 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.

۲۸- 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:

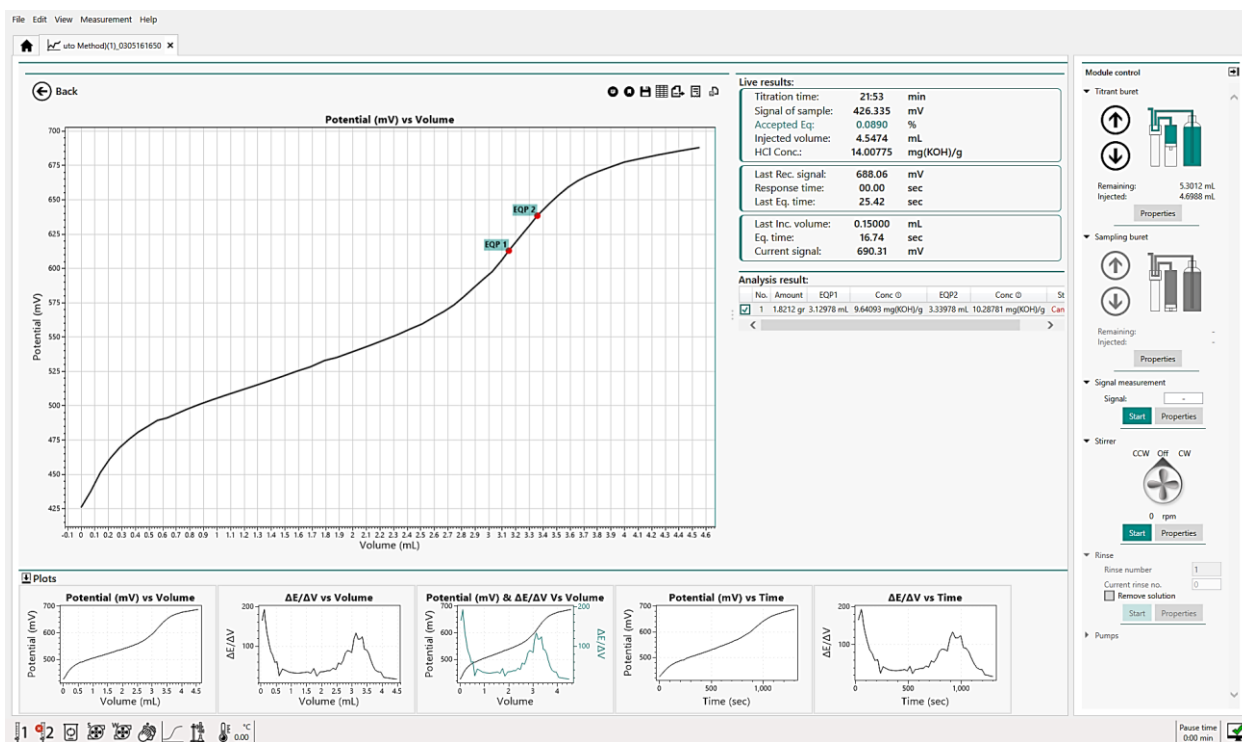
ابتدا الکتروود را با حلال مربوطه شسته و با دستمال پاک کنید، سپس با ایزوپروپانول شسته و پاک کنید بعد از آن با دستمال آغشته به اتانول تمیز کنید و در نهایت با آب مقطر شسته و تمیز کنید. حتماً قبل از شروع آزمایش جهت هیدراته شدن غشای الکتروود، آن را به مدت یک دقیقه در محلول در حال به هم خوردن بافر ۷ گذاشته 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 ۵/۵-۴/۵ رسیده است استفاده کنید.

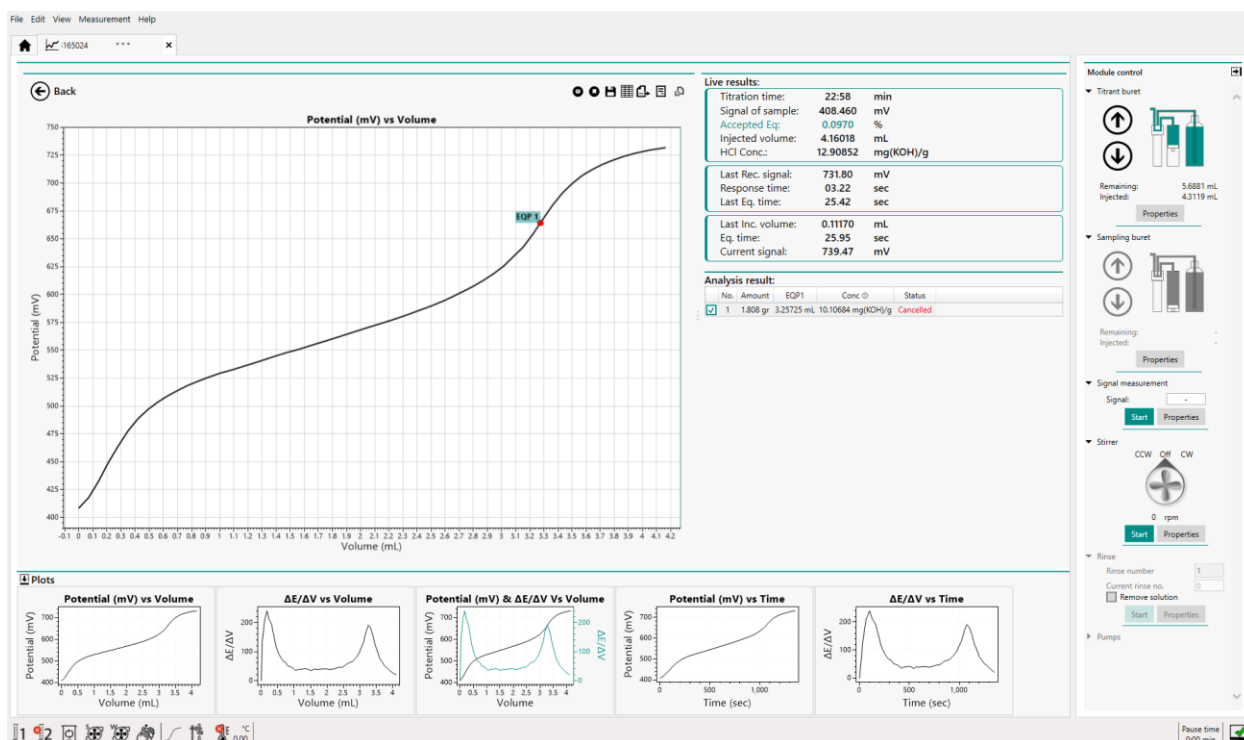
نکته: تحت هیچ عنوان از سولفوریک اسید برای شستشوی الکتروود استفاده نکنید؛ زیرا باعث خشک شدن غشای الکتروود می شود.

در شکل شماره ۶۷، یک آزمون عدد بازی 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 ۶۷

آزمون این نمونه روغن مجدداً با استفاده از الکتروود، تمیز انجام شد. نتیجه این آزمون در شکل شماره ۶۸، آورده شده است. همان گونه که در شکل به وضوح مشخص می باشد، نویز بسیار کاهش یافته است.



۲۸. پتانسیل نقطه شروع و هم ارزی در تیتراسیون تعیین عدد بازی چگونه بوده و آیا می تواند این موارد

شکل ۶۸- نمودار آنالیز بعد از شستشو مناسب

مبنای پیدا کردن خطا باشد؟

در شکل شماره ۶۸، تصویری از آنالیز عدد بازی یک نمونه روغن را مشاهده می کنید. همان طور که از شکل مشخص است، پتانسیل اولیه، محلول روغن حل شده در حلال عدد بازی، در حدود ۴۰۰ 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 ۶۰۰ می باشد. پتانسیل نقطه هم ارزی نقش بسیار مهمی در آنالیز دارد و مقدار پتانسیل نقطه هم ارزی معمولاً بالاتر از ۵۰۰ 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.

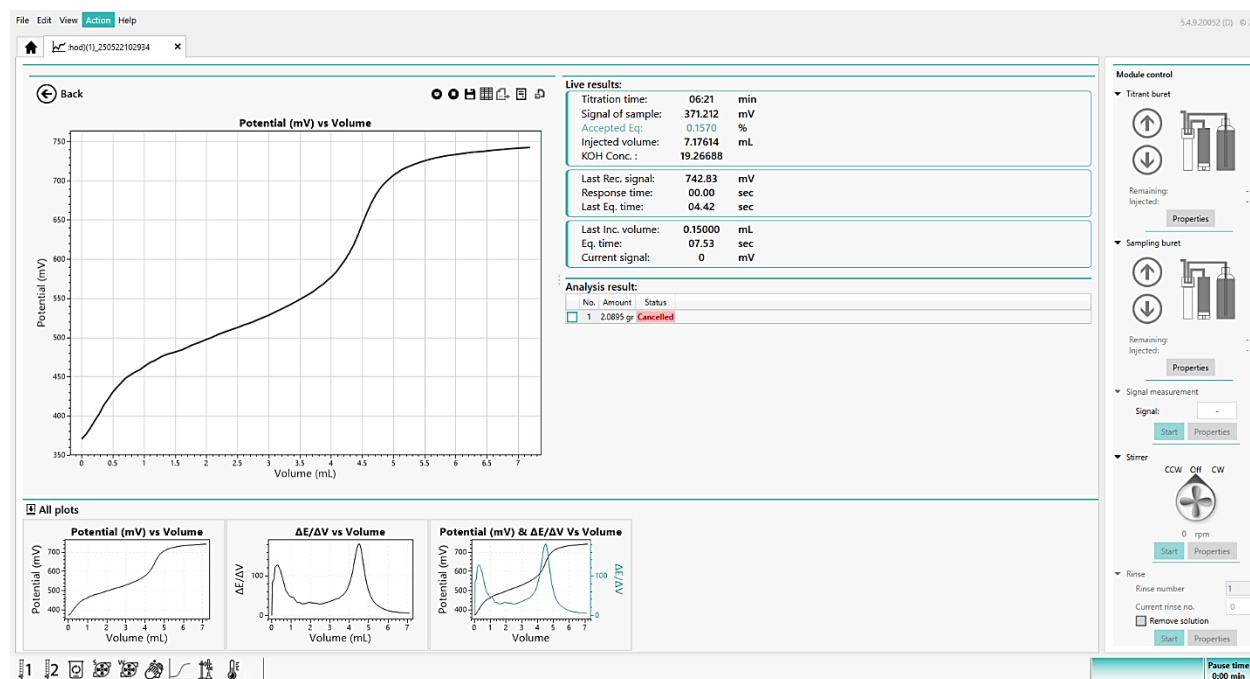
۲۹- چرا با وجود پیک در نمودار ایجاد شده در نرم افزار در حین آنالیز، پیک به عنوان نقطه هم ارزی در نظر گرفته نشده است. ؟

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 ۳۰۰ تا ۹۰۰ 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 ۶۹، تنظیمات این قسمت، نشان داده شده است.

در مواردی مشاهده می شود با وجود اینکه، پیک مشاهده شده در محدوده ولتاژی در نظر گرفته شده (مثبت تر از ۳۰۰) 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 شیب 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 در شکل ۷۰ 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 ۱۸۰ میلی ولت بوده و مقدار threshold slope تنظیم شده برابر با ۲۰۰ 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 ۷۰

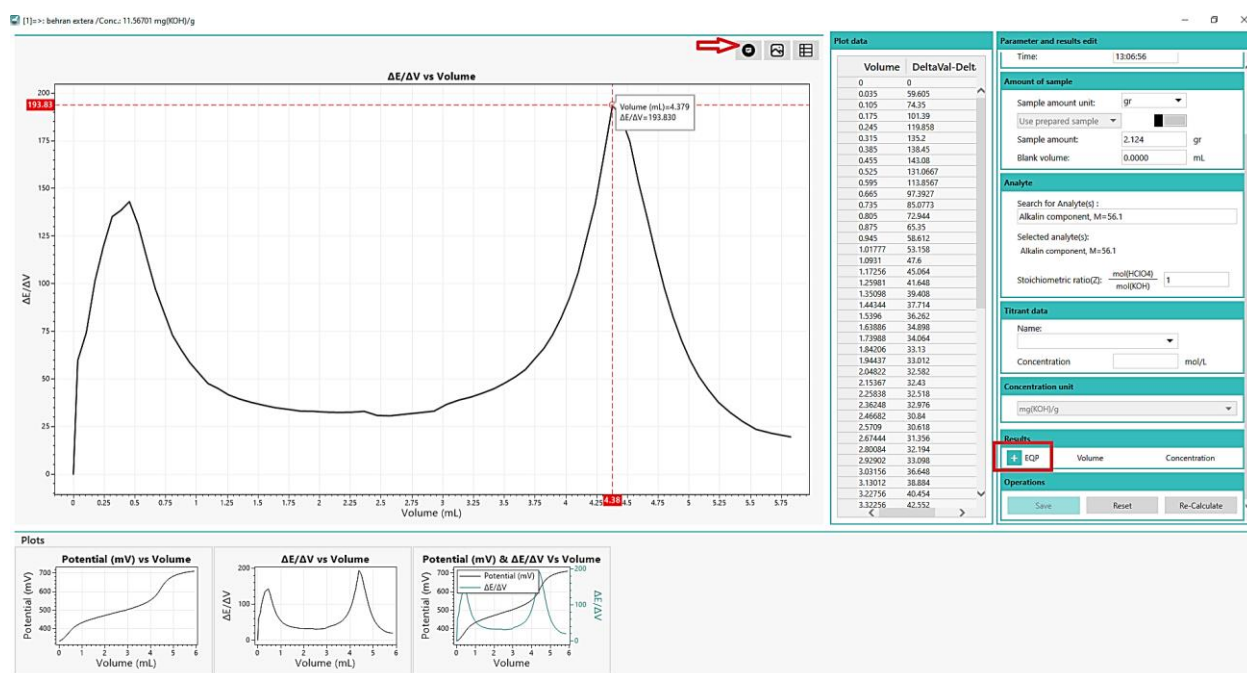
لازم به ذکر است که مقدار شیب پایین در نمودار زمانی مشاهده می شود که حساسیت الکتروود به هر دلیلی پایین آمده باشد. در این گونه موارد نیاز است که تمیز بودن الکتروود مورد بررسی قرار گیرد. در صورت تمیز بودن با تغییر در پارامترهای نرم افزار و انجام تست مجدد، می توان نقطه هم ارزی را بدست آورد. البته روش دیگری 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 را 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 بازی 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 ۷۱).



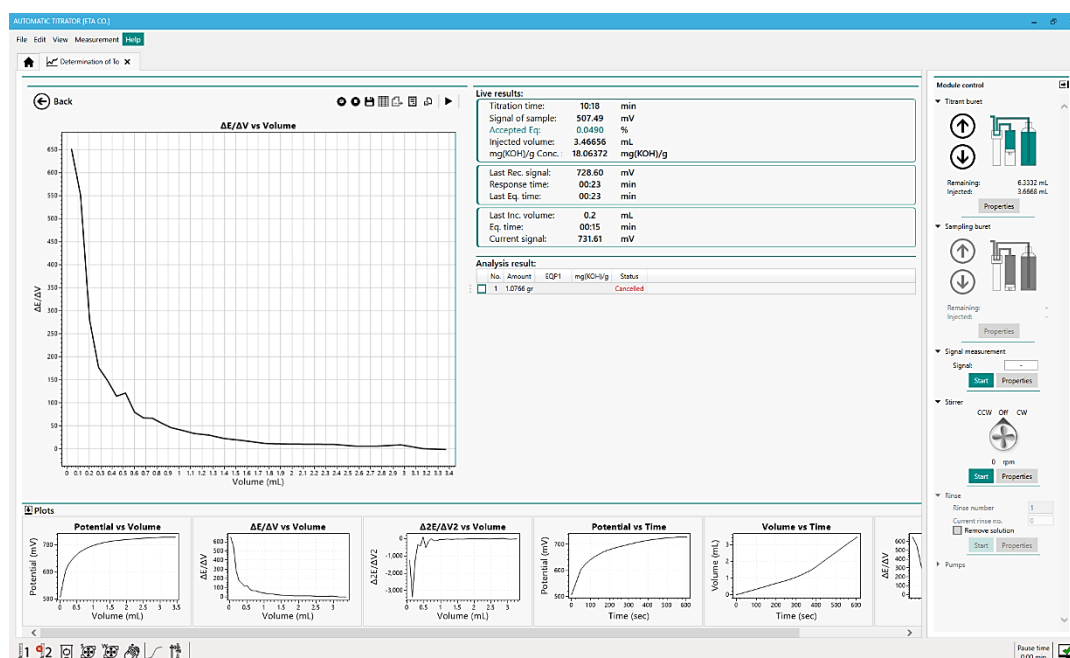
شکل ۷۱

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 و سپس با کلیک بر روی re-calculate غلظت نشان داده می شود.

۳۳. در صورتی که مقدار وزن برداشته شده از نمونه جهت انجام آنالیز، کمتر از مقدار مورد نیاز مطابق با استاندارد ISO3771 باشد نمودار به چه شکل خواهد بود.

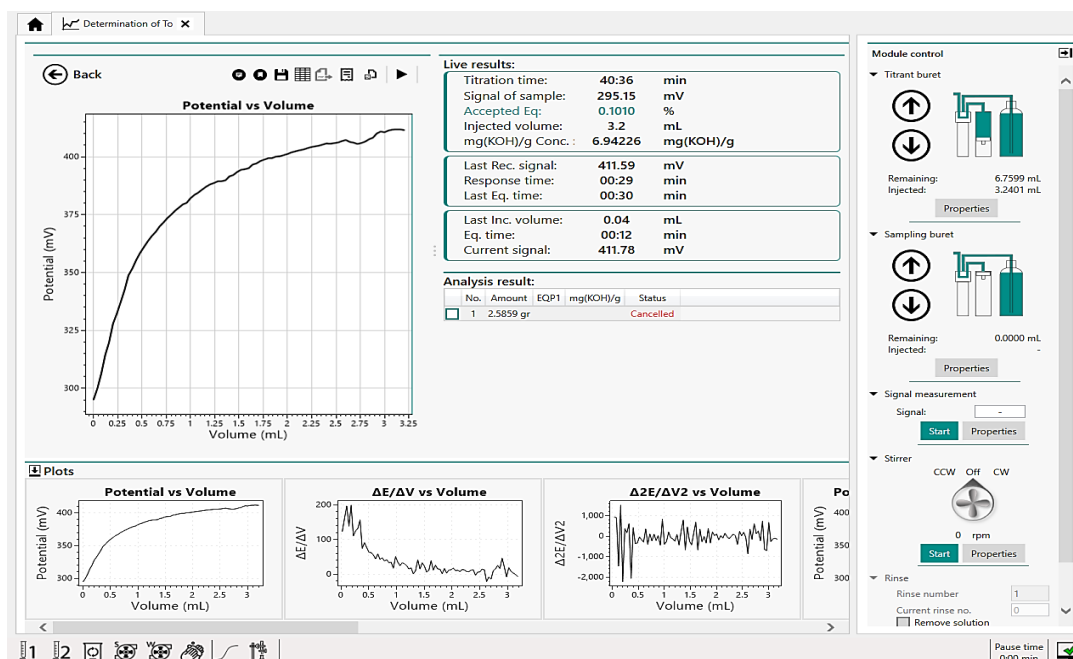
در صورتی که مقدار نمونه خیلی کمتر از مقدار استاندارد در آنالیز استفاده شود گراف طبق شکل ۷۲ خواهد شد. پتانسیل اولیه ۵۰۷ است که باید حدود ۴۰۰ باشد و پتانسیل هم ارزی در حدود ۶۰۰ می باشد.



شکل ۷۲

۳۴. در صورتی که مقدار وزن برداشته شده از نمونه جهت انجام آنالیز، بیشتر از مقدار مورد نیاز مطابق با استاندارد ISO3771 باشد نمودار به چه شکل خواهد بود.

در صورتی مقدار نمونه بیش تر از مقدار استاندارد برداشته شود، نمودار مطابق شکل ۷۳ خواهد شد که در آن پیکی مشاهده نمی شود و شیب آنالیز همچنان صفر است. در آن نویزهای زیادی دیده می شود و پتانسیل اولیه زیر ۳۰۰ است.



شکل ۷۳

۳۵- اگر مقدار TBN یک نمونه را به طور تخمینی میدانیم به چه صورت عمل کنیم؟ ابتدا یک آزمایش را با ۱ گرم نمونه انجام دهید تا مقدار تقریبی آن دستتان آید سپس در آنالیزهای بعدی به گونه‌ای عمل کنید که حداقل تیرانت مصرفی ۱ میلی لیتر باشد. روش دیگر با استفاده از پتانسیل اولیه می باشد. با توجه به اینکه شیب نمودار در تست TBN صعودی و مقدار پتانسیل اولیه مثبت و پتانسیل پایانی نیز مثبت است، اگر با برداشتن مقدار نمونه و همگن شدن درون حلال پتانسیل اولیه پایین تر از ۳۵۰ باشد یعنی مقدار نمونه را زیاد برداشته‌اید و نیاز است تا مقدار کمتری نمونه بردارید. حال اگر مقدار پتانسیل اولیه بسیار مثبت از ۴۵۰ باشد یعنی مقدار نمونه را کم برداشته و نیاز است مقدار بیشتری نمونه بردارید.