

NOTA APLIKACYJNA

Jak prawidłowo wykonywać pomiary miareczkowe na fotometrach Exaqua z systemem exatitr

exatitr



Jak prawidłowo wykonywać pomiary miareczkowe na fotometrach Exaqua z systemem Exatitr

WPROWADZENIE

Niniejsza nota aplikacyjna stanowi poradnik oraz zbiór wskazówek dotyczących poprawnego wykonywania testów miareczkowych przy użyciu fotometru Exaqua z systemem Exatitr. Jest ona przeznaczona zarówno dla techników laboratoryjnych, jak i osób dopiero nabierających doświadczenia z analizą wody, i może być traktowana jako rozszerzenie instrukcji.

W tej nocy aplikacyjnej omówione są podstawowe zasady pomiarów miareczkowych, przegląd rodzajów testów miareczkowych oraz dobre praktyki w zakresie przygotowania próbek, kalibracji oraz samej procedury pomiarowej na fotometrach Exaqua. Stosując porady zawarte w tym dokumencie uzyskiwane wyniki pomiarów cechować się będą większą spójnością i dokładnością, w pełni wykorzystując przewagę jaką daje system Exatitr.

CZYM JEST MIARECZKOWANIE KOLORYMETRYCZNE?

Miareczkowanie kolorymetryczne jest techniką analityczną pozwalającą na precyzyjne oznaczanie stężenia substancji w roztworze. Polega na dodawaniu do analizowanego roztworu znanej ilości substancji miareczkującej, zwanej titrantem, który reaguje z analitem, aż do osiągnięcia punktu równoważnikowego (punktu końca miareczkowania) charakteryzującego się nagłą i wyraźną zmianą barwy próbki. Na podstawie znanej ilości dodawanego titranta można obliczyć stężenie substancji w badanym roztworze.

Metody miareczkowe są złotym standardem w analizach parametrów wody, takich jak zawartość wapnia, magnezu czy dwutlenku węgla. Dzięki technice miareczkowania uzyskuje się dokładność lepszą niż 1%, co jest nieosiągalne nawet w przypadku najlepszych metod kolorymetrycznych.

Tradycyjne miareczkowanie jest jedną z najważniejszych technik stosowanych w laboratoriach analitycznych, a jego przeprowadzanie wymaga doświadczenia laboratoryjnego i stosowania odpowiedniej aparatury.

MIARECZKOWANIE Z SYSTEMEM EXATITR

Miareczkowanie wspomagane fotometrem stanowi duży przeskok względem typowych metod kolorymetrycznych pod niemalże każdym względem. Exatitr to zminiaturyzowane, przenośne stanowisko do miareczkowania, ze wspomaganiami rozpoznawania przebiegu reakcji oraz punktu końca miareczkowania przez fotometr. Titrant dodawany jest ze strzykawki umocowanej na probówce pomiarowej – jego użytą objętość odczytuje się z podziałki na strzykawce. Moment końca miareczkowania sygnalizowany jest przez fotometr zarówno wizualnie, jak i sygnałem akustycznym.

System Exatitr przeprowadza użytkownika przez proces miareczkowania, wykrywa koniec reakcji, przelicza ilości zużytego odczynnika na stężenie analitu, podaje alternatywne jednostki a także zapamiętuje wynik do dalszej obróbki.

Exatitr zawdzięcza swoją wygodę działania innowacyjnej technologii Rayject, eliminującej potrzebę osłaniania probówki przed światłem zewnętrznym.

WYKONYWANIE POMIARÓW EXATITR

JAK WYGLĄDA PRACA Z SYSTEMEM EXATITR?

Exaqua to pierwszy fotometr na rynku z funkcjonalnością ciągłego pomiaru barwy roztworu podczas miareczkowania. Miareczkowanie kolorymetryczne może odbywać się bez zabiegu osłaniania probówki przed otaczającym światłem. Stabilnie zamocowana strzykawka pozwala na dozowanie odczynnika jedną ręką i trzymanie fotometru w drugiej. System pomiaru dokonuje ciągłej analizy próbki w trakcie przeprowadzania testu miareczkowego. Interfejs systemu informuje zarówno o przebiegu reakcji, jak i o osiągnięciu końca miareczkowania.

PRZYGOTOWANIE DO WYKONYWANIA TESTÓW MIARECZKOWYCH PRZY UŻYCIU FOTOMETRU EXAQUA

Ta sekcja stanowi omówienie krok po kroku czynności poprzedzających pomiar miareczkowy, uzupełniając je o porady. Stanowi zarówno rozszerzenie [rozdziału 15 Metody miareczkowe](#) z instrukcji Exaqua, jak i uzupełnienie procedur metod miareczkowych.

1. Przygotuj potrzebne odczynniki i akcesoria – zestawy odczynników Exaqua zawierają w swoich pudełkach wszystko co jest potrzebne do wykonania testu miareczkowego.

W przypadku wykonywania pomiarów w terenie i korzystania z walizek na odczynniki, upewnij się, że zabierasz wszystkie potrzebne elementy zestawu.

Każdy test miareczkowy wymaga:

- fotometru Exaqua • zestawu odczynników
- wysokiej fiołki z nakrętką z otworem
- strzykawki 5 ml • strzykawki 1ml z końcówką
- szpatułki (jeśli jeden z odczynników jest w postaci proszku)

Uwaga:

Używanie jednej szpatułki bądź jednej strzykawki do różnych zestawów odczynników jest niezalecane.

2. Przeczytaj instrukcję wykonania testu i zapoznaj się z kolejnymi krokami Przewodnika – dzięki wykonaniu testu „na sucho” uzyskasz większą pewność w działaniu. Dla wszystkich metod, w tym testów miareczkowych, dostępne są również wideo-instrukcje, które można znaleźć w zakładce dla danego produktu na stronie internetowej www.exaqua.pl/sklep/odczynniki lub skanując kod QR znajdujący się na pudełku zestawu odczynników. W przypadku zestawów walizkowych, kody QR znajdują się w dołączonej broszurze.
3. Przepłucz fiołkę (istotne dla używanych wcześniej fiołek).

» Zalecane jest używanie [wody destylowanej](#). Wlej do fiołki kilka mililitrów wody, zakręć fiołkę, wstrząśnij, wymieszaj, obróć kilkukrotnie – pozwól wodzie obmyć ścianki i rozpuścić potencjalne pozostałości z poprzednich pomiarów oraz zanieczyszczenia, które zaadsorbowały się na wewnętrznych powierzchniach szkła. Na koniec wylej i wytrząśnij pozostałą wodę. W przypadku miareczkowania, przepłukana wodą destylowaną fiołka nie musi być idealnie sucha przed przystąpieniem do pomiaru.

» Jeśli nie ma możliwości użycia wody destylowanej – przepłucz fiołkę badaną wodą. Tak postępując istotne jest, aby po przepłukaniu dokładnie pozbyć się pozostałej wody wytrząsając ją. Nie należy próbować osuszyć wnętrza fiołki przez wygrzewanie jej w piecu, wytrząśnięcie kropli nad ręcznikiem papierowym w zupełności wystarczy. Jest ważne natomiast, by fiołka od zewnątrz była sucha – zapobiegnie to zaburzeniom pomiaru absorbancji, powstawaniu nacieków oraz zabrudzeniu wnętrza gniazda fotometru.

- » W przypadku wykonywania pomiarów wapnia oraz magnezu w wodzie morskiej, fiolki można przepłukać wodą wodociągową, postępując jak w przypadku zastosowania wody destylowanej. Zawartość wapnia i magnezu w wodzie wodociągowej jest mała w porównaniu do poziomów rejestrowanych w wodzie morskiej, stąd nawet niecałkowite wytrząśnięcie wody wodociągowej po przepłukaniu nie wpłynie zauważalnie na wynik testu.
4. Trzykrotnie przepłucz strzykawkę o pojemności 5 ml badaną wodą – na przemian pobierając pełną strzykawkę i opróżniając ją. Po przepłukaniu, w końcówce strzykawki może pozostać odrobina wody, co jest akceptowalne.



5 ml strzykawka

Uwaga:

Do strzykawki o pojemności 5 ml nie należy dołączać końcówki.

5. Uruchom fotometr i, jeśli od ostatniego użycia aparatu minęły ponad dwa tygodnie lub temperatura otoczenia uległa zmianie o więcej niż 5 °C, dokonaj kalibracji. Fotometr może sam zażądać kalibracji jeśli wykryje, że jeden z powyższych warunków został spełniony. Kalibrację można również wykonać w dowolnym momencie poprzez klawisze: **MENU GŁÓWNE** (klawisz **Home** 🏠) → **Ustawienia** → **Diagnostyka** → **kalibracja**

STOSOWANIE DO METOD MIARECZKOWYCH WIĘKSZEJ FIOŁKI I NAKRĘTKI Z OTWOREM

Do wykonywania pomiarów metodami miareczkowania w systemie Exatitr przewidziane są specjalne, wyższe niż normalnie fiolki zaopatrzone w nakrętkę z otworem. Ten rodzaj fiolki zapobiega wyciekaniu roztworu podczas mieszania próbki z titrantem. Otwór w nakrętce stanowi miejsce stabilnego umieszczenia strzykawki z końcówką w czasie miareczkowania. Użycie niższej fiolki Exaqua będzie skutkowało zbyt niskim położeniem końcówki strzykawki, przez co może ona zostać zanurzona w badanej próbce i kolidować z wiązką światła pomiarowego. Takiej sytuacji należy unikać.



wyższa fiolka z otworem pozwala na stabilne umieszczenie strzykawki podczas miareczkowania

WYKONANIE TESTU MIARECZKOWEGO EXAQUA

Mając do dyspozycji czyste bądź przepłukane probówki, skalibrowany fotometr oraz zestaw odczynników, użytkownik jest gotowy do wykonania testu miareczkowego.

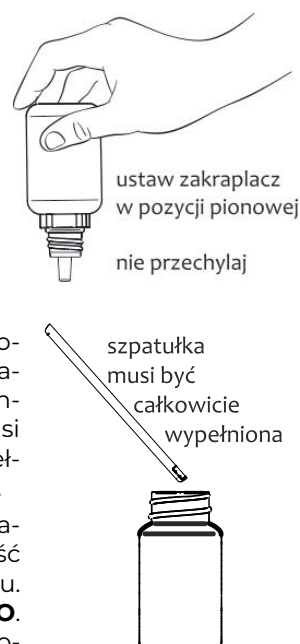
1. Skorzystaj z **Przewodnika** (klawisz kontekstowy **GUIDE**) – systemu przewodnika podpowiadającego krok po kroku czynności wykonywane w teście, właściwe dla wybranej metody.
2. Pobierz 5-mililitrową strzykawką odpowiednią ilość badanej wody (tej samej którą przepłukiwano strzykawkę oraz fiolkę).
 - Wciśnij do końca tłok strzykawki i zanurz końcówkę strzykawki w roztworze próbki. Pobierz wodę wysuwając tłok.
 - W większości przypadków potrzebne jest 5 ml wody.

Uwaga:

Niektóre testy wymagają innej objętości, np. metoda miareczkowa Z463 (Magnez Mg woda morska) wykorzystuje 3 ml badanej wody.

- Uważnie czytaj podpowiedzi **Przewodnika**, aby uniknąć pomyłek.
 - Pobierając wodę należy uważać, aby wewnątrz strzykawki nie znajdowały się pęcherzyki powietrza. Zbyt szybkie nabieranie cieczy zwiększa prawdopodobieństwo ich powstawania; pobranie wody z mniejszą szybkością powinno zagwarantować idealne wypełnienie strzykawki.
 - Pobierając wodę warto jej nabrać nieco więcej, a następnie obniżyć tłoczek do pożądanej objętości, wypuszczając nadmiar.
3. Przelej wodę do fiolki.
 4. Dodawaj odczynniki zgodnie z instrukcją.

- Pamiętaj, że przy dozowaniu odczynnika z butelki z wkraplaczem, należy ją trzymać pionowo nad fiolką, a nie nachylną pod kątem. Istotne jest aby dodawane były w pełni uformowane krople.
- Przy dozowaniu odczynnika w postaci proszku - należy dodać płaską łyżeczkę odczynnika, szpatułka musi być całkowicie wypełniona, ale nie czubata.



5. Na probówkę nakręć nakrętkę z otworem i umieść w gnieździe fotometru. Naciśnij przycisk **ZERO**. Od tego momentu do końca pomiaru nie wyjmuj ani nie przekręcaj fiolki. Dalsze mieszanie próbki może się odbywać poprzez potrząśnięcie fotometrem.

6. Do 1-mililitrowej strzykawki z nałożoną końcówką pobierz 1 ml odczynnika do miareczkowania.

– Ponieważ część cieczy znajduje się będzie w nałożonej końcówce, wypełnienie strzykawki nie będzie całkowite – w tym przypadku poziom cieczy nie wyznacza na podziałce ilość cieczy w strzykawce. Objętość cieczy wskazuje dolny czarny pasek tłoczka strzykawki.

– Pobierając odczynnik należy uważać aby, wewnątrz strzykawki nie znajdowały się pęcherzyki powietrza. Zbyt szybkie nabieranie cieczy zwiększa prawdopodobieństwo ich powstawania, pobranie odczynnika z mniejszą szybkością powinno zagwarantować idealne wypełnienie strzykawki.

– Pobierając odczynnik do strzykawki warto nabrać go nieco więcej i potem wypuszczając nadmiar obniżyć tłoczek do pożądanej objętości.

7. Umieść strzykawkę z odczynnikiem w otworze nakrętki na fiolce. Dla pełnej wygody i stabilności w trakcie dozowania warto docisnąć strzykawkę tak, aby w trakcie potrząśnięcia fotometrem nie chybotą się w otworze.

Uwaga:

Mocuj strzykawkę trzymając ją za jej korpus, nie naciskaj na tłok strzykawki aby przypadkowo nie zadozować odczynnika.

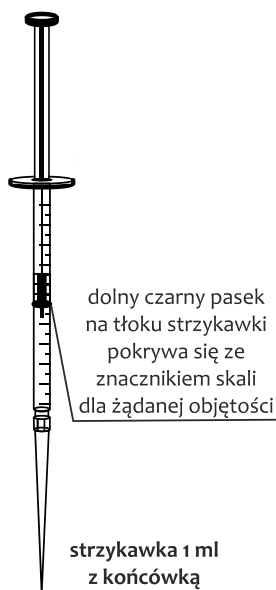
8. Z tak przygotowanym zestawem wciśnij przycisk **MEAS** aby aktywować ciągły pomiar.

9. Rozpocznij miareczkowanie, ostrożnie dodając odczynnik w strzykawce w małych porcjach, mieszając po dodaniu każdej z nich.

– Proces ten wymaga wyczucia, zwłaszcza, gdy wykonywany jest po raz pierwszy.

– Odczynnik miareczkujący nie musi być dodawany pełnymi kroplami – tłoczek strzykawki można przesunąć o dowolnie małą wartość podziałki strzykawki, a dozowana porcja oderwie się z końcówki strzykawki w trakcie mieszania.

Gdy przeprowadzasz miareczkowanie po raz kolejny na podobnej próbce, możesz przewidzieć, ile odczynnika zużyjesz. Wówczas proces można nieco przyspieszyć, dodając większe ilości odczynnika na początku, a zmniejszając dawki, gdy zaczniesz zbliżać się do punktu końcowego.



– O zbliżaniu się do końca reakcji informuje wskaźnik po lewej stronie wyświetlacza. Pokazuje on zarejestrowaną procentową zmianę koloru, która informuje o postępie reakcji. Na początku wskaźnik utrzymuje się na niskim poziomie, a z przebiegiem reakcji zaczyna wzrastać.

31 08 20		10:25	
GH	2021 Twardość ogólna tag1		
150	STOP	1.04 ml	
ZERO	END	-	+

wskaźnik postępu reakcji wyświetla zarejestrowaną procentową zmianę koloru roztworu miareczkowanego

Podczas mieszania można zaobserwować chwilowe skoki wartości wskaźnika. Jeśli pokazywane wartości zaczynają utrzymywać się na coraz wyższym poziomie, oznacza to zbliżanie się do końca reakcji. Spodziewać się można nagłego skoku po dodaniu dalszych porcji odczynnika. Dla jak największej dokładności należy zmniejszyć objętości dodawanych porcji aby, z jak największą pewnością zarejestrować punkt końcowy.

– Przekroczenie wartości 100 oznacza koniec miareczkowania. Usłyszymy wtedy sygnał akustyczny (jeśli sygnalizator akustyczny jest włączony), a napis **GO** zostanie zastąpiony przez napis **STOP**. Jeśli wartość zmiany koloru utrzymuje się powyżej 100% przez minimum 5 sekund, można zakończyć dodawanie odczynnika, ale nie należy jeszcze naciskać przycisku **END**.

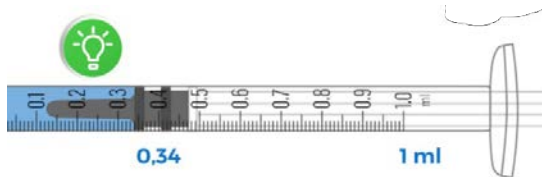
31 08 20		10:25	
GH	2021 Twardość ogólna tag1		
150	STOP	1.04 ml	
ZERO	END	-	+

– Jeśli pomimo dodania całej objętości strzykawki nie zostanie osiągnięty punkt końcowy miareczkowania, należy pobrać kolejną porcję (1 ml) odczynnika i kontynuować miareczkowanie.

10. Odczytaj objętość zużytego odczynnika z podziałki strzykawki.

– Istotne jest tutaj zrozumienie, że podziałka strzykawki pokazuje pozostałą ilość cieczy wewnątrz strzykawki. Zatem interesująca nas objętość obliczana jest w następujący sposób:

Zużyta objętość = 1 – objętość na podziałce strzykawki [podana w ml]



$$1 - 0,34 = 0,66 \text{ ml}$$

Przykładowo, jeśli po miareczkowaniu dolna kreska tłoczka pokazuje 0,34 ml, to zużyta objętość wynosi:

$$1 - 0,34 = 0,66 \text{ ml.}$$

Tę wartość należy wprowadzić do fotometru.

- Objętość zużytego odczynnika wprowadź używając klawiszy „+” oraz „-” lub klawiatury numerycznej. Klawisze „+” i „-” zmieniają wartość o 0,01 ml, można je też przytrzymać dla szybszego ustawienia pożądanej wartości. Klawiatura numeryczna stanowi wygodną alternatywę – wynik wpisywany jest cyfra po cyfrze zaczynając od liczby przed przecinkiem. Dla wcześniej obliczonego wyniku 0,66 ml jest to sekwencja 0-6-6. W razie pomyłki można poprawić wartość klawiszami „+” i „-” lub wpisać od nowa.
- Po wpisaniu objętości zużytego odczynnika zakończ test przyciskiem **END**. Fotometr wyświetli wartość mierzonego parametru.

CO MOŻE MIEĆ NEGATYWNY WPŁYW NA DOKŁADNOŚĆ POMIARU?

- » Pozostanie wody w fiolce po przepłukaniu jej badaną wodą

Pomiar został wykonany na objętości większej niż nominalna – do zmiareczkowania takiej próbki zużyta zostanie większa objętość odczynnika, a uzyskany wynik będzie zawyżony. Ten błąd nie występuje w przypadku przepłukiwania fiolek wodą destylowaną.

- » Zbyt szybkie miareczkowanie lub dodawanie zbyt dużych porcji odczynnika blisko punktu końcowego

Przekroczenie punktu końca miareczkowania – im większy nadmiar objętości dodanego odczynnika tym większe zawyżenie wyniku.

- » Niedokładne mieszanie

Skutkuje fałszywie wysokimi wartościami na wskaźniku przebiegu reakcji. Niewymieszanie próbki może prowadzić do przekroczenia wartości 100% i przedwczesnego zasygnalizowania końca miareczkowania. Należy wymieszać zawartość po każdej dodanej porcji odczynnika potrzęsając fotometrem, a miareczkowanie zakończyć tylko, jeśli wskaźnik fotometru utrzymuje komunikat **STOP** przez minimum 5 sekund.

- » Zakończenie miareczkowania przed ustabilizowaniem się absorbancji

Nawet po dokładnym wymieszaniu należy upewnić się że wskaźnik przebiegu reakcji utrzymuje się na poziomie powyżej 100% przez minimum 5 sekund.

- » Używanie jednej szpatułki bądź jednej strzykawki do kilku rodzajów testów

Używanie akcesoriów do kilku rodzajów testów może prowadzić do zanieczyszczenia odczynników lub niepożądanych reakcji chemicznych, skutkując pogorszeniem działaniem testów, a tym samym mniejszą dokładnością.

- » Używanie niższej fiolki do testów miareczkowych

Z niskiej fiolki ciecz może wylewać się w trakcie mieszania, generując błąd przez zmianę objętości próbki. Dodatkowo, zbyt nisko umieszczona końcówka strzykawki może kolidować z wiązką światła pomiarowego.

- » Niewłaściwe dozowanie odczynnika z butelki z zakraplaczem

Krople dozowane przy trzymaniu butelki pod kątem zamiast pionowo mogą różnić się objętością, powodując błąd w dozowaniu odczynnika. Taka sytuacja może prowadzić do uzyskania nieprawidłowych warunków reakcji i tym samym zakłócenia detekcji końca miareczkowania.

- » Nieprawidłowe nabranie odczynnika do szpatułki

Nieprawidłowa ilość odczynnika w proszku, zwłaszcza, jeśli doda się go zbyt mało, prowadzi do uzyskania nieprawidłowych warunków reakcji i tym samym zakłócenia detekcji końca miareczkowania.

- » Nieprawidłowe napełnienie strzykawki z titrantem

Obecność bąbelków powietrza – prowadzi do rozbieżności pomiędzy odczytaną a faktyczną ilością zużytego odczynnika. Odczytywanie objętości przy pomocy wysokości cieczy zamiast pozycji tłoczka – prowadzi do nieprawidłowego odczytu ilości zużytego odczynnika i tym samym do uzyskania błędnych wyników.

Niestosowanie końcówki w przypadku 1-mililitrowych strzykawek – załączona końcówka pozwala zarówno na stabilne umieszczenie strzykawki we fiolce, ale też na dokładniejsze dozowanie odczynnika.

ROZWIĄZYWANIE PROBLEMÓW

» Metoda: Z462 – Test Ca Woda morska

Problem: Pomimo dalszego dodawania odczynnika miareczkującego, wskaźnik postępu reakcji „utknął” na wartości mniejszej niż 100%.

Przyczyna: Skrajnie niesprzyjające dla testu warunki, takie jak niskie pH, niskie KH oraz duże stężenie magnezu utrudniają powstanie odpowiedniego środowiska reakcji.

Rozwiązanie: Wykonaj pomiar ponownie ze zwiększoną ilością odczynnika Ca-1 – 15 kropli zamiast 13.

» Metoda: Z463 – Test Mg Woda morska

Problem: W czasie wykonywania testu zużyto ponad 1 ml odczynnika miareczkującego, a końcowy wynik jest zbyt wysoki.

Przyczyna: Do testu użyto 5 ml zamiast 3 ml wody, zatem potrzebne było więcej titranta do zmiareczkowania próbki. Uzyskany wynik jest zawyżony

Rozwiązanie: Wykonaj pomiar ponownie pobierając 3 ml wody.

» Metoda: Z473 – Test Mg Woda słodka

Problem: Wynik pomiaru pokazuje zawartość magnezu poniżej 3 ppm.

Przyczyna: Test na magnez jest testem różnicowym, gdzie poziom magnezu jest liczony z różnicy sumy zawartości magnezu i wapnia i zawartości samego wapnia. Wynik pomiaru jest różnicą pomiędzy wartościami obciążonymi niepewnością pomiarową. Jeśli wartość tej różnicy jest porównywalna z wartością błędu to niepewność pomiarowa tych pomiarów cząstkowych może powodować, że ich różnica będzie miała charakter losowy.

Rozwiązanie: W przypadku poziomu wapnia znacznie przewyższającego poziom magnezu, pomiar o zwiększonej rozdzielczości można przeprowadzić pobierając 10 ml badanej wody i dodając podwójną ilość odczynnika Mg-1 (20 kropli). Tak przygotowaną próbkę zmiareczkować zgodnie z instrukcją. Aby uzyskać poziom magnezu należy dodać objętość odczynnika Mg-2 podzielić przez 2.

» Metoda: Z630 – Test CO2

Problem: Po dłuższym czasie użytkowania zestawu odczynników pomiary pokazują zawyżone wyniki.

Przyczyna: Odczynnik CO₂-2 jest w stanie wiązać dwutlenek węgla z powietrza, zatem zbyt długie pozostawianie odkręconej butelki powoduje jej reakcje z CO₂ obecnym w otoczeniu. i tym samym pogorszenie wydajności odczynnika.

Rozwiązanie: Należy zwracać uwagę, aby Odczynnik CO₂-2 pozostawał otwarty jak najkrócej w trakcie przeprowadzania testów.