

próbki i zgodnie z instrukcją producenta. Zalecane jest regularne czyszczenie elektrody.

Kalibracja i warunki pomiaru. Jeżeli nie podano inaczej w monografii, wszystkie pomiary wykonywane są w takiej samej temperaturze, w jakiej prowadzono kalibrację ($\pm 2,5^\circ\text{C}$), zwykle pomiędzy 20°C i 25°C . W tabeli 2.2.3.-2. zamieszczono zmiany pH porównawczych roztworów buforowych, stosowanych do kalibracji, w zależności od różnych temperatur. W celu zastosowania korekty temperatury, należy postępować zgodnie z instrukcją producenta.

Kalibracja przyrządu obejmuje wyznaczenie nachylenia (np. 95–105%) i skompensowania układu. Większość dostępnych w handlu pehametrów jest wyposażonych w funkcję autotestu lub test startowy, które kontrolują np. nachylenie i potencjał asymetrii, porównując je ze specyfikacją producenta. Przyrząd kalibrowany jest z użyciem co najmniej 2 roztworów buforowych dobranych tak, aby oczekiwana wartość pH roztworu badanego znajdowała się pomiędzy wartościami pH roztworów buforowych. Zakres pomiaru pH wynosi co najmniej 2 jednostki. Wartość pH innego roztworu buforowego o pośredniej wartości pH, odczytanej ze skali nie może różnić się więcej niż o 0,05 jednostki pH od wartości odpowiadającej temu roztworowi.

Preferowane są dostępne w handlu certyfikowane materiały odniesienia jako porównawcze roztwory buforowe. Roztwory buforowe mogą być również przygotowane samodzielnie, zgodnie z tabelą 2.2.3.-2. Roztwory te muszą być zgodne z pierwotnymi wzorcami. Kalibracja musi być przeprowadzana regularnie, zalecana jest danego dnia użytkowania lub przed każdą serią pomiarów.

Zanurzyć elektrody w roztworze badanym i wykonać odczyt w takich samych warunkach jak dla porównawczych roztworów buforowych.

Jeżeli pH zawiesin, emulsji i roztworów o charakterze niewodnym lub częściowo niewodnym jest mierzone w układzie kalibrowanym jak podano powyżej, odczyty wartości pH są rozpatrywane jako przybliżona wartość rzeczywista. Dla pomiarów pH takich mieszanin należy użyć odpowiednich elektrod.

PRZYGOTOWANIE PORÓWNAWCZYCH ROZTWORÓW BUFOROWYCH

Roztwór tetraszczawianu potasu (0,05 mol/L). Rozpuścić 12,61 g $\text{C}_4\text{H}_3\text{KO}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w wodzie pozbawionej dwutlenku węgla OD i uzupełnić takim samym rozpuszczalnikiem do 1000,0 mL.

Wodorowinian potasu nasycony w temp. 25°C . Energicznie wytrząsać nadmiar $\text{C}_4\text{H}_3\text{KO}_6$ z wodą pozbawioną dwutlenku węgla OD, w temp. 25°C . Przesączyć lub zdekantować. Przygotować bezpośrednio przed użyciem.

Roztwór diwodorocytrynianu potasu (0,05 mol/L). Rozpuścić 11,41 g $\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_7$ w wodzie pozbawionej dwutlenku węgla OD i uzupełnić takim samym rozpuszczalnikiem do 1000,0 mL. Przygotować bezpośrednio przed użyciem.

Roztwór wodoroftalanu potasu (0,05 mol/L). Rozpuścić 10,13 g $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$, suszonego uprzednio 1 h w temp. $110 \pm 2^\circ\text{C}$, w wodzie pozbawionej dwutlenku węgla OD i uzupełnić takim samym rozpuszczalnikiem do 1000,0 mL.

Roztwór diwodorofosforanu potasu (0,025 mol/L) + roztwór wodorofosforanu disodu (0,025 mol/L). Rozpuścić 3,39 g KH_2PO_4 i 3,53 g Na_2HPO_4 , suszonych uprzednio 2 h w temp. $120 \pm 2^\circ\text{C}$, w wodzie pozbawionej dwutlenku węgla OD i uzupełnić takim samym rozpuszczalnikiem do 1000,0 mL.

Roztwór diwodorofosforanu potasu (0,0087 mol/L) + roztwór wodorofosforanu disodu (0,0303 mol/L). Rozpuścić 1,18 g KH_2PO_4 i 4,30 g Na_2HPO_4 , suszonych uprzednio 2 h w temp. $120 \pm 2^\circ\text{C}$, w wodzie pozbawionej dwutlenku węgla OD i uzupełnić takim samym rozpuszczalnikiem do 1000,0 mL.

Roztwór tetraboranu disodu (0,01 mol/L). Rozpuścić 3,80 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ w wodzie pozbawionej dwutlenku węgla OD

i uzupełnić takim samym rozpuszczalnikiem do 1000,0 mL. Przechowywać chroniąc przed atmosferycznym dwutlenkiem węgla.

Roztwór węglanu sodu (0,025 mol/L) + roztwór wodorowęglanu sodu (0,025 mol/L). Rozpuścić 2,64 g Na_2CO_3 i 2,09 g NaHCO_3 w wodzie pozbawionej dwutlenku węgla OD i uzupełnić takim samym rozpuszczalnikiem do 1000,0 mL. Przechowywać chroniąc przed atmosferycznym dwutlenkiem węgla.

Wodorotlenek wapnia nasycony w temp. 25°C . Wytrząsać nadmiar wodorotlenku wapnia OD z wodą pozbawioną dwutlenku węgla OD i zdekantować w temp. 25°C . Przechowywać chroniąc przed atmosferycznym dwutlenkiem węgla.

PRZECHOWYWANIE ROZTWORÓW BUFOROWYCH

Roztwory buforowe przechowywać w odpowiednio odpornych chemicznie, hermetycznych pojemnikach, takich jak butelki ze szkła typu I lub pojemniki z tworzywa sztucznego, odpowiednie dla roztworów wodnych.

01/2016:20204

2.2.4. PRZYBLIŻONA WARTOŚĆ pH ROZTWORÓW

Oznaczyć przybliżoną wartość pH z użyciem paska wskaźnikowego pH OD. Alternatywnie, mogą być użyte wskaźniki pH takie, jak podano w tabeli 2.2.4.-1.

Tabela 2.2.4.-1.

Odczyn	pH	Wskaźnik
Zasadowy	> 8	Czerwony papier lakmusowy OD
Słabo zasadowy	8 – 10	Roztwór fenoloftaleiny OD Roztwór błękitu tymolowego OD
Silnie zasadowy	> 10	Papier fenoloftaleinowy OD Roztwór błękitu tymolowego OD
Obojętny	6 – 8	Roztwór czerwieni metylowej OD Roztwór czerwieni fenolowej OD
Kwasowy	< 6	Roztwór czerwieni metylowej OD Roztwór błękitu bromotymolowego OD1
Słabo kwasowy	4 – 6	Roztwór czerwieni metylowej OD Roztwór zieleni bromokrezolowej OD
Silnie kwasowy	< 4	Papier czerwieni Kongo OD

01/2008:20205

2.2.5. GĘSTOŚĆ WZGLĘDNA

Gęstość względna $d_{t_1}^{t_2}$ substancji jest to stosunek masy pewnej objętości substancji w temperaturze t_1 do masy takiej samej objętości wody w temperaturze t_2 .

Jeżeli nie podano inaczej, stosuje się gęstość względną d_{20}^{20} . Gęstość względna jest również często wyrażana jako d_4^{20} . Można również stosować gęstość ρ_{20} , definiowaną jako masa jednostki objętości substancji w temp. 20°C , wyrażoną w kilogramach metr sześcienny lub w gramach na centymetr sześcienny ($1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Ilości te przedstawiają następujące równania, w których gęstość jest wyrażona w gramach na centymetr sześcienny:

$$\rho_{20} = 0,998203 \times d_{20}^{20} \quad \text{lub} \quad d_{20}^{20} = 1,00180 \times \rho_{20}$$

$$\rho_{20} = 0,999972 \times d_4^{20} \quad \text{lub} \quad d_4^{20} = 1,00003 \times \rho_{20}$$

$$d_4^{20} = 0,998230 \times d_{20}^{20}$$

Gęstość względną lub gęstość mierzone są z dokładnością do dziesiątych części liczby podanej w monografii, używając piknometru (ciała stałe lub ciecze), wagi hydrostatycznej (ciała stałe), hydrometru (ciecze) lub cyfrowego gęstościomierza z oscylacyjnym przekąźnikiem (ciecze i gazy). Jeżeli oznaczenie wykonuje się wagowo pomija się wpływ powietrza, co może powodować błąd 1 jednostki na trzecim miejscu po przecinku. Przy użyciu gęstościomierza powietrze nie wpływa na pomiar.

Gęstościomierz z oscylacyjnym przekąźnikiem. Aparat składa się z:

- rurki w kształcie U, zwykle ze szkła borokrzemianowego, zawierającej ciecz badaną;
 - magnetoelektrycznego lub piezoelektrycznego układu wzbudzenia, który powoduje, że rurka drga jako oscylator dźwigni przy charakterystycznej częstotliwości zależnej od gęstości cieczy badanej;
 - miernika okresu oscylacji (T), który może być przekształcony przez aparat na bezpośredni odczyt gęstości lub użyty do obliczenia gęstości przy użyciu stałych A i B podanych poniżej.
- Częstotliwość rezonansu (f) jest funkcją stałej skoku (c) i masy (m) układu:

$$f^2 = \frac{1}{T^2} = \frac{c}{m} \times \frac{1}{4\pi^2}$$

Stąd:

$$T^2 = \left(\frac{M}{c} + \frac{\rho \times V}{c} \right) \times 4\pi^2$$

M = masa rurki;

V = wewnętrzna objętość rurki.

Wprowadzenie dwóch stałych $A = c/(4\pi^2 \times V)$ i $B = M/V$, prowadzi do klasycznego równania dla przekąźnika oscylacyjnego:

$$\rho = A \times T^2 - B$$

Stałe A i B oznacza się stosując przyrząd z U-rurką napełnioną dwoma różnymi próbkami o znanej gęstości, np. odgazowaną *wodą OD* i powietrzem. Kontrolne pomiary wykonuje się każdego dnia używając odgazowanej *wody OD*. Wyniki uzyskane w pomiarach kontrolnych z użyciem odgazowanej *wody OD* nie powinny różnić się od wartości odnośnika ($\rho_{20} = 0,998203 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $d_{20}^{20} = 1,000000$) więcej niż błąd określony dla przyrządu. Np. przyrząd, dla którego określono błąd do $\pm 0,0001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ powinien wykazać $0,9982 \pm 0,0001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, aby był przydatny do dalszego pomiaru. W przeciwnym przypadku niezbędna jest ponowna kalibracja. Kalibracja przy użyciu legalizowanych materiałów porównawczych powinna być prowadzona regularnie. Pomiary wykonuje się stosując takie samo postępowanie jak dla kalibracji. Jeżeli to konieczne, ciecz badaną doprowadza się do równowagi w termostacie w temp. 20°C przed wprowadzeniem do U-rurki, w celu uniknięcia tworzenia pęcherzyków i zmniejszenia czasu pomiaru.

Czynniki wpływające na dokładność:

- jednolita temperatura w całej rurce;
- nieliniowość w zakresie gęstości;
- szkodliwe efekty dźwiękowe;
- lepkość, gdy roztwory o wyższej lepkości niż ciecz kalibracyjna mają znacznie wyższą gęstość niż wartość rzeczywista.

Wpływ nieliniowości i lepkości można wyeliminować używając cieczy kalibracyjnej o gęstości i lepkości zbliżonej do cieczy badanej ($\pm 5\%$ dla gęstości, $\pm 50\%$ dla lepkości). Gęstościomierz może mieć funkcje automatycznej korekty lepkości i korekty błędów wynikających ze zmian temperatury i nieliniowości.

Precyzja jest funkcją powtarzalności i stabilności częstotliwości oscylatora, i zależy od stałości objętości, masy i stałej skoku komórki.

Gęstościomierze umożliwiają pomiary z błędem rzędu $1 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ do $1 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ oraz powtarzalność $1 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ do $1 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

01/2008:20206

2.2.6. WSPÓŁCZYNNIK ZAŁAMANIA ŚWIATŁA

Współczynnik załamania światła (współczynnik refrakcji) ośrodka w odniesieniu do powietrza jest równy stosunkowi sinusa kąta padania promienia światła w powietrzu do sinusa kąta załamania promienia w danym ośrodku.

Współczynnik załamania światła mierzy się w temp. $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$, jeżeli nie podano inaczej, w odniesieniu do długości fali linii D sodu ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$); symbol współczynnika jest wtedy n_D^{20} .

Refraktometry zwykle oznaczają kąt krytyczny. W takim aparacie istotną część stanowi pryzmat o znanym współczynniku załamania w styczności z cieczą badaną.

Do kalibracji aparatu używa się legalizowane materiały odniesienia.

Przy zastosowaniu światła białego, refraktometr jest zaopatrzony w układ kompensacyjny. Aparat umożliwia odczyty co najmniej do trzeciego miejsca dziesiątego i pomiar w podanej temperaturze. Termometr jest skalowany w odstępach co $0,5^\circ\text{C}$ lub mniejszych.

01/2008:20207

2.2.7. SKRĘCALNOŚĆ OPTYCZNA

Skręcalność optyczna jest właściwością skręcania płaszczyzny polaryzacji światła spolaryzowanego wykazywaną przez chiralne substancje.

Skręcalność optyczną uważa się za dodatnią (+) dla substancji prawoskrętnych (tj. tych, które skręcają płaszczyznę polaryzacji w kierunku zgodnym ze wskazówkami zegara), a ujemną (–) dla substancji lewoskrętnych.

Skręcalność właściwa $[\alpha_m]_t^\lambda$ jest skręcalnością wyrażoną w radianach (rad), mierzoną w temperaturze t przy długości fali λ dla warstwy cieczy o grubości 1 m lub dla roztworu zawierającego 1 kg/m³ substancji optycznie czynnej. Ze względów praktycznych skręcalność właściwą $[\alpha_m]_t^\lambda$ wyraża się zwykle w miliradianach · metr kwadratowy na kilogram (mrad · m² · kg⁻¹).

Farmakopea stosuje następujące przyjęte definicje.

Kąt skręcalności optycznej czystej cieczy jest kątem skręcenia α , wyrażonym w stopniach ($^\circ$), płaszczyzny polaryzacji przy długości fali linii D sodu ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$) mierzonym w temp. 20°C w warstwie 1 dm; dla roztworu, sposób przygotowania jest podany w monografii.

Skręcalność optyczna właściwa $[\alpha]_D^{20}$ cieczy jest kątem skręcenia α , wyrażonym w stopniach ($^\circ$), płaszczyzny polaryzacji przy długości fali linii D sodu ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$) mierzonym w temp. 20°C ciekłej substancji badanej, obliczonym w odniesieniu do warstwy 1 dm i podzielonym przez gęstość wyrażoną w gramach na centymetr sześcienny.

Skręcalność optyczna właściwa $[\alpha]^{20}$ substancji w roztworze jest kątem skręcenia α , wyrażonym w stopniach ($^\circ$), płaszczyzny polaryzacji przy długości fali linii D sodu ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$) mierzonym w temp. 20°C roztworu substancji badanej i obliczonym w odniesieniu do warstwy 1 dm, zawierającej 1 g/mL substancji. Skręcalność optyczna właściwa substancji w roztworze jest zawsze wyrażona w odniesieniu do danego rozpuszczalnika i stężenia.