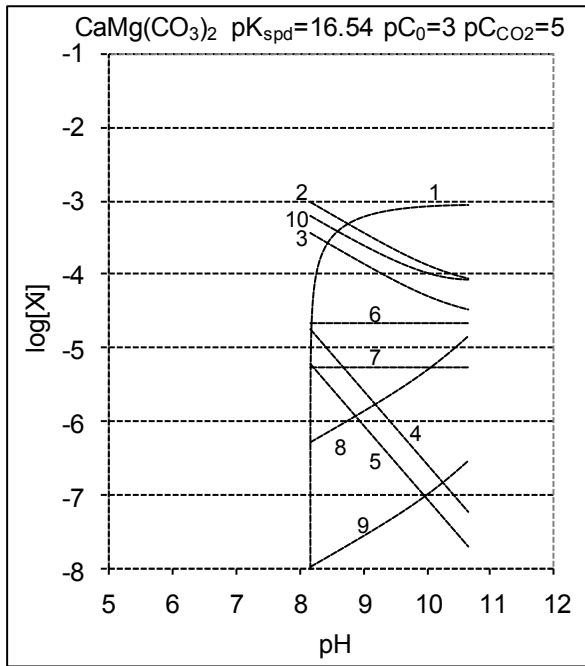
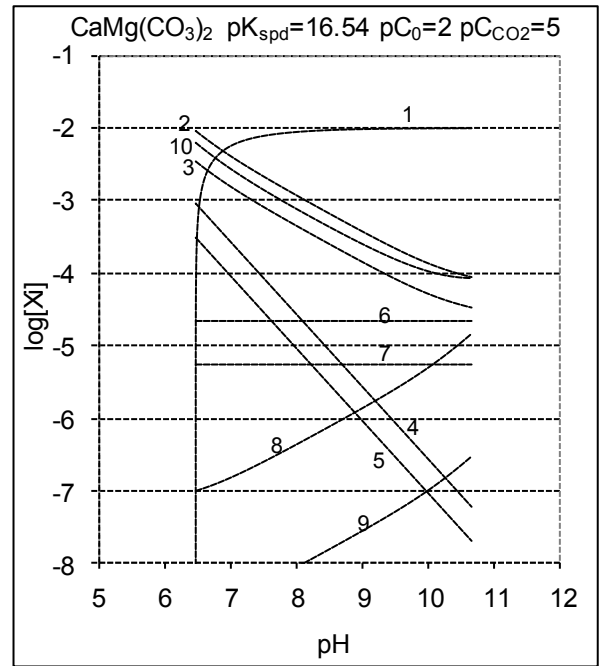


8.3.3.3. Krzywe rozpuszczalności dla dolomitu wykreślane przy różnych (założonych) wartościach pK_{spd}

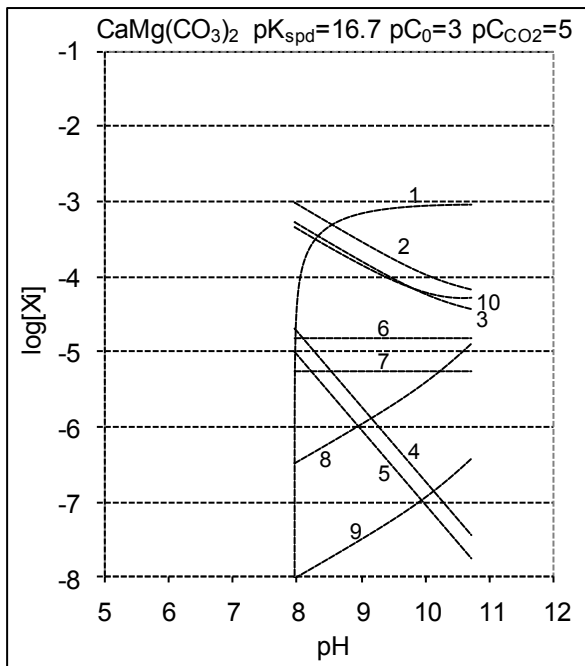
Jak zaznaczono powyżej, wartości pK_{spd} dostępne w literaturze różnią się w szerokim zakresie: od 16.54 do 19.35. Te (poważne) rozbieżności są spowodowane przez (i wynikają z) różnic w rozpuszczalności kalcytu i magnezytu. Mianowicie, kalcyt będący składnikiem dolomitu rozpuszcza się szybciej niż magnezyt będący jego składnikiem [137]. Ten efekt, wraz z możliwą niestechiometrycznością dolomitu (tj. formowanie się magnezowego kalcytu) sprawia, że układ z dolomitem jest bardzo skomplikowany. Krzywe specjacyjne dla dolomitu, wykreślone dla różnych wartości pK_{spd} dolomitu są prezentowane na Rys. 8.8 odpowiednio dla $pC_{CO_2} = 5$ i $pC_0 = 2$ lub 3. Powiązane krzywe rozpuszczania dla indywidualów magnezu i wapnia pokazano na Rys. 8.9. Z prezentowanych tam danych prezentowanych tam wynika, że przy $pK_{spd} = 16.54$ i $pK_{spd} = 16.7$ równowagową fazą stałą jest kalcyt. Jednak, kiedy pH roztworu jest większe niż wartość graniczna (minimalna), faza stała zawiera dwa równowagowe osady: kalcyt i dolomit (Rys. 8.8a – 8.8d). Niemniej, dla $pK_{spd} = 17$, równowagową fazą stałą przy niższych wartościach pH jest dolomit, a kalcyt pojawia się jako druga równowagowa faza stała przy wartościach pH wyższych niż ok. 10.2 (Rys. 8.8e i 8.8f). Przy $pK_{spd} = 19.35$, nie formuje się kalcyt (Rys. 8.8g i 8.8h). Warto zauważyć, że krzywe z rysunków 8.8 i 8.9 kończą się przy pH, w którym iloczyn rozpuszczalności (K_{sp1}) dla $Mg(OH)_2$ jest osiągnięty. Wykresy krzywych rozpuszczalności dla magnezu i wapnia różnią się znacząco przy $pK_{spd} = 16.54$ i $pK_{spd} = 16.7$ (Rys. 8.9a–8.9d). Przy $pK_{spd} = 17$, wykresy rozdzielają się przy wyższych wartościach pH (Rys. 8.9e i 8.9f). Przy $pK_{spd} = 19.35$, oba wykresy pokrywają się (Rys. 8.9g i 8.9h).



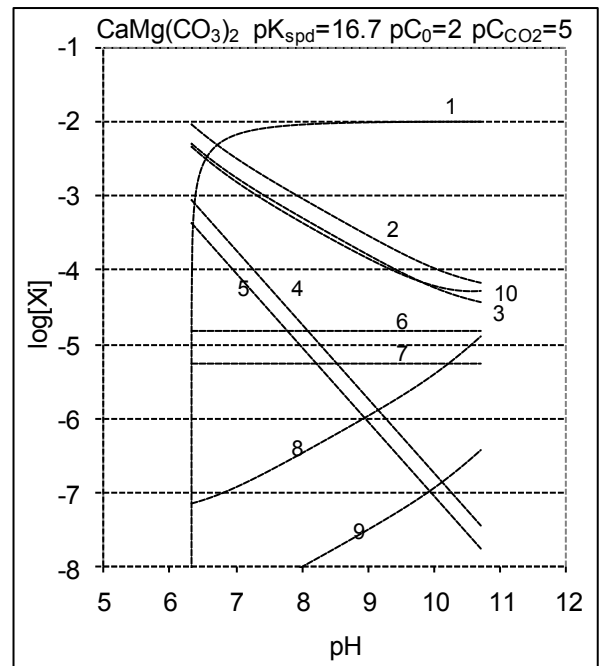
(8.8a)



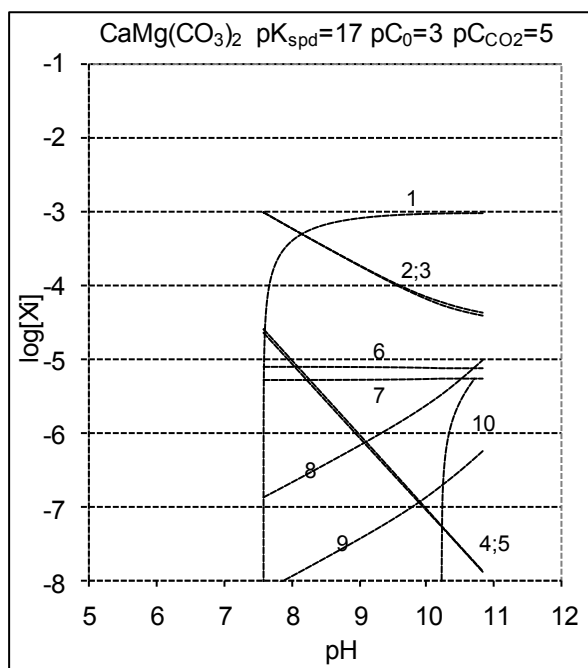
(8.8b)



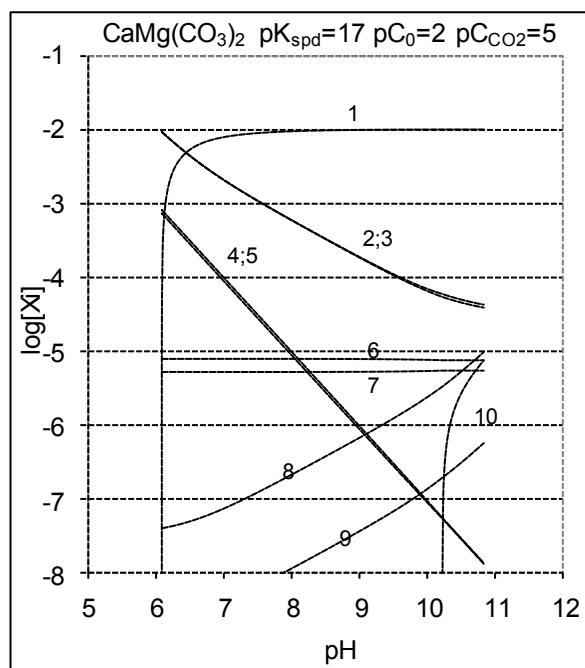
(8.8c)



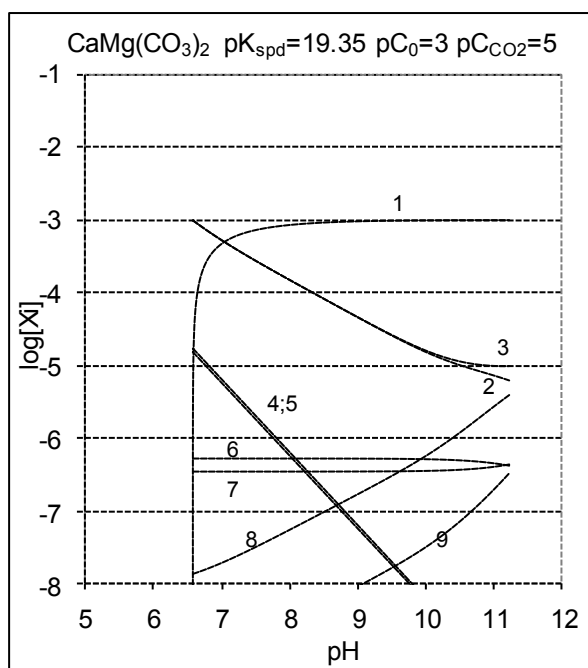
(8.8d)



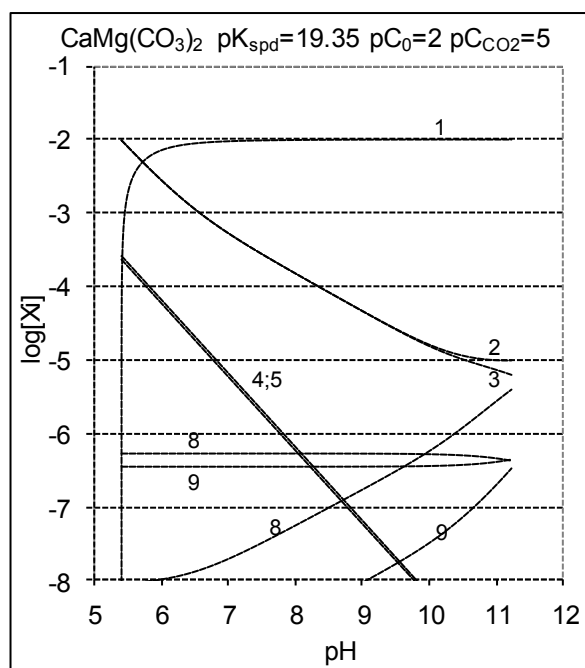
(8.8e)



(8.8f)

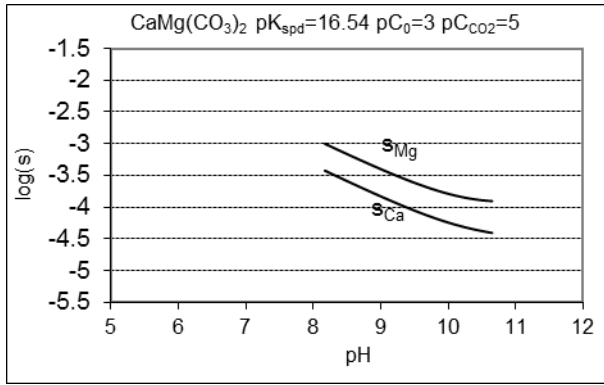


(8.8g)

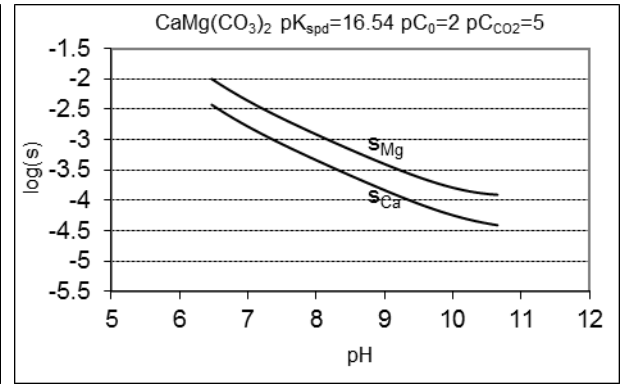


(8.8h)

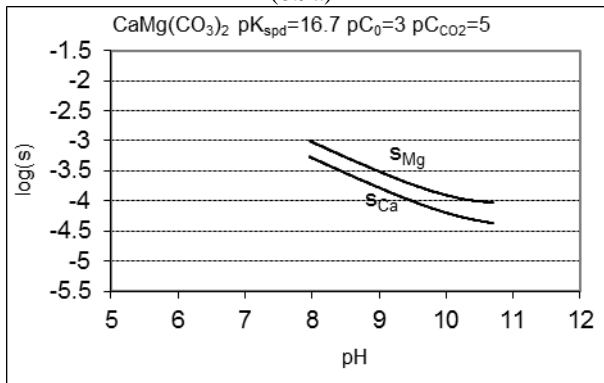
Rys. 8.8. Zależności $\log[X_i]$ od pH wykreślone dla literaturowych wartości pK_{spd} , pC_0 i pC_{CO_2} dla wskazanych indywiduali X_i oznaczonych numerami: 1 – **CaMg(CO₃)₂** (osad), 2 – **Mg⁺²**, 3 – **Ca⁺²**, 4 – **MgHCO₃⁺¹**, 5 – **CaHCO₃⁺¹**, 6 – **MgCO₃** (rozpuszczalny kompleks), 7 – **CaCO₃** (rozpuszczalny kompleks), 8 – **MgOH⁺¹**, 9 – **CaOH⁺¹**, 10 – **CaCO₃** (osad).



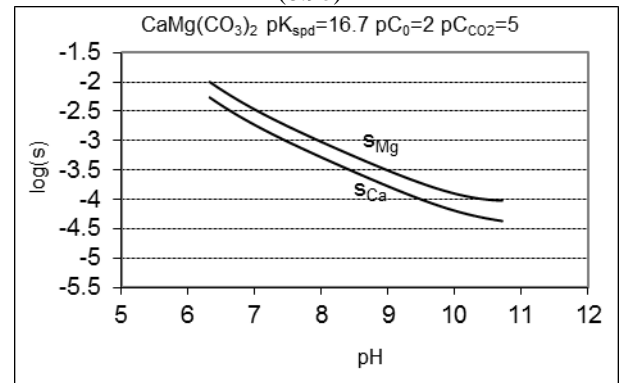
(8.9a)



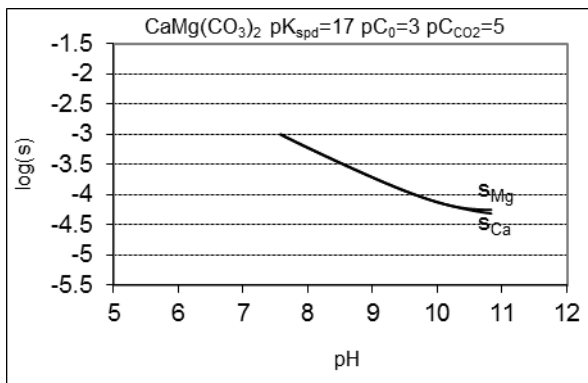
(8.9b)



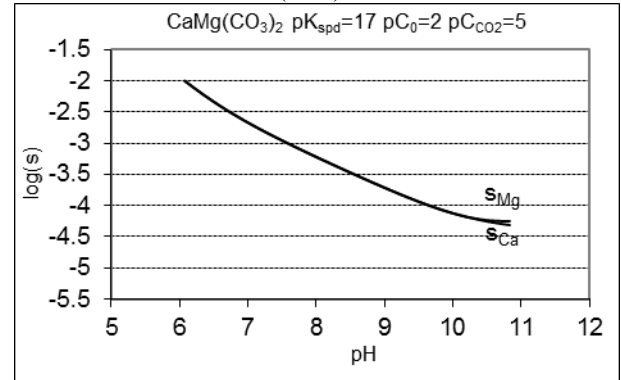
(8.9c)



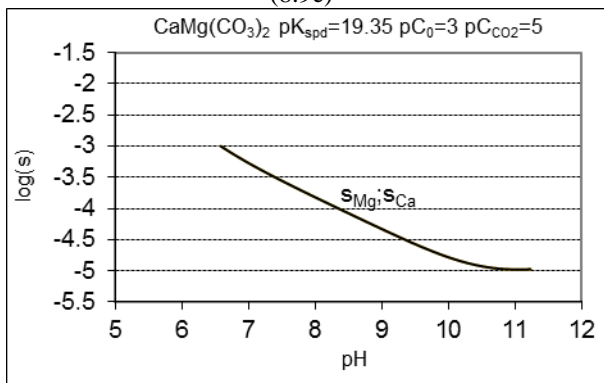
(8.9d)



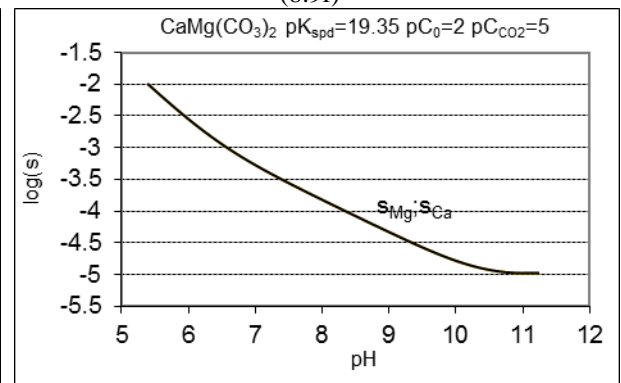
(8.9e)



(8.9f)



(8.9g)



(8.9h)

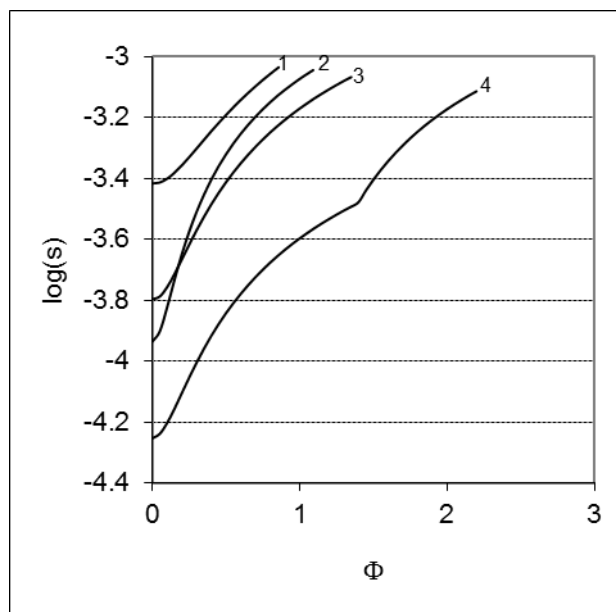
Rys. 8.9. Krzywe rozpuszczania dla indywidualności magnezu ($\Sigma_{Mg} = s_{Mg}$, równanie 8.30) i wapnia ($\Sigma_{Ca} = s_{Ca}$, równanie 8.31).

Informacje dotyczące równowagowej fazy stałej oczekiwanej przy danej wartości pK_{spd} i innych danych równowagowych oraz nie zmiennych wartości pC_0 i pC_{CO_2} , są zaprezentowane w Tabeli 8.3. Jak wynika powyższych krzywych rozpuszczalności, pH roztworu rośnie podczas rozpuszczania się osadu. Dla dolomitu, przy $pK_{spd} = 16.54$, pierwszy jest przekroczony iloczyn rozpuszczalności dla kalcytu, przy niższych wartościach pH, tzn. kalcyt, jako pierwszy wytrąca się z roztworu zawierającego dolomit. Przy $pK_{spd} = 17$, obie wartości pH są prawie identyczne a przy $pK_{spd} = 19.35$ iloczyn rozpuszczalności dla dolomitu jest przekroczony pierwszy (dolomit staje się równowagowa faza stałą).

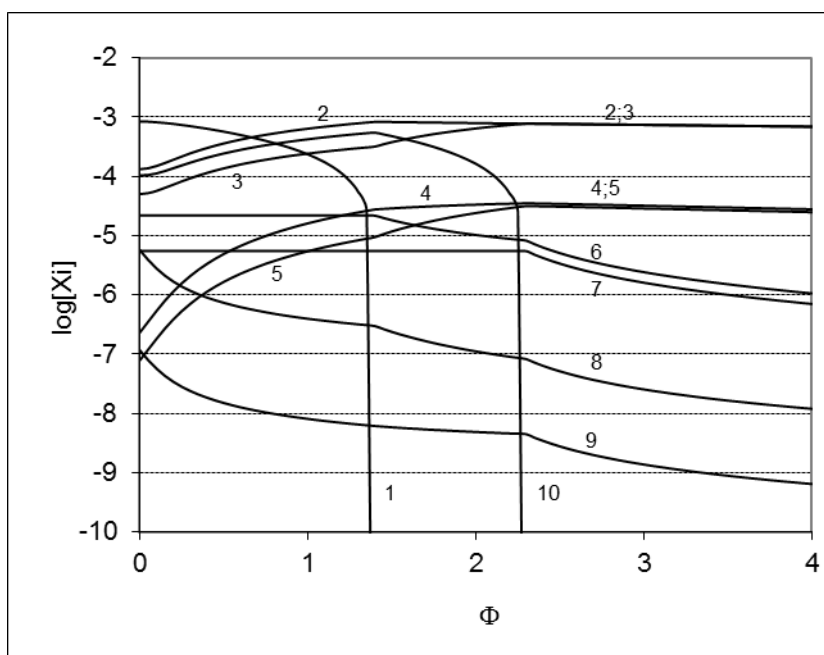
Należy zauważyć także, że węglany są rozpuszczalne po dodaniu odpowiedniego nadmiaru roztworu H_2CO_3 na sposób miareczkowania (Rys 8.10 i 8.11).

Tabela 8.3. graniczne wartości pH_0 obliczone dla $CaMg(CO_3)_2$ i $CaCO_3$ przy różnych wartościach pC_0 i pC_{CO_2} ; $pC_0 = -\log C_0$, $pC_{CO_2} = -\log C_{CO_2}$. Szczegóły w tekście; $pC_{CO_2} = \infty \Leftrightarrow C_{CO_2} = 0$.

pC_0	pC_{CO_2}	$pK_{so}=16.54$		$pK_{so}=16.7$		$pK_{so}=17$		$pK_{so}=19.35$	
		$CaCO_3$	$CaMg(CO_3)_2$	$CaCO_3$	$CaMg(CO_3)_2$	$CaCO_3$	$CaMg(CO_3)_2$	$CaCO_3$	$CaMg(CO_3)_2$
3	5	7,60	7,81	7,60	7,73	7,60	7,59	7,60	6,58
	2	6,94	7,13	6,94	7,06	6,94	6,93	6,94	6,08
2	5	6,09	6,23	6,09	6,18	6,09	6,08	6,09	5,40
	2	5,99	6,13	5,99	6,08	5,99	5,98	5,99	5,31



Rys. 8.10. Wykres zależności $\log(s)$ vs. Φ dla miareczkowań $V_0 = 10$ mL układu z (a) MgCO_3 (krzywa 1, $s = s_{\text{Mg}}$), (b) CaCO_3 ($s = s_{\text{Ca}}$, krzywa 2), (c) $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ($s = s_{\text{Mg}}$ dla krzywej 3, $s = s_{\text{Ca}}$ dla krzywej 4) ($C_0 = 0.001 \text{ mol/L}$) z V mL H_2CO_3 ($C = 0.01 \text{ mol/L}$); $\Phi = C \cdot V / (C_0 \cdot V_0)$.



Rys. 8.11. Krzywa zależności $\log[X_i]$ vs. Φ dla określonych (liczby 1-10) indywidualów X_i podczas miareczkowania $V_0 = 10$ mL układu z $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ($C_0 = 0.001 \text{ mol/L}$) za pomocą V mL H_2CO_3 ($C = 0.01 \text{ mol/L}$); 1 – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (osad), 2 – Mg^{+2} , 3 – Ca^{+2} , 4 – MgHCO_3^{+1} , 5 – CaHCO_3^{+1} , 6 – MgCO_3 (rozpuszczalny kompleks), 7 – CaCO_3 (rozpuszczalny kompleks), 8 – MgOH^{+1} , 9 – CaOH^{+1} , 10 – CaCO_3 (osad); $\Phi = C \cdot V / (C_0 \cdot V_0)$.

Niektóre stałe równowagi podane wyżej są w pewnym stopniu modyfikowane, przez efekty kinetyczne. Mianowicie, z danych dotyczących rozpuszczania się dolomitu przy różnych wartościach pH [137] lub pH i pC_{CO_2} [138], wynika, że ogólną efektywność rozpuszczania się dolomitu jest ograniczona rozpuszczaniem się $MgCO_3$, gdyż $CaCO_3$ w dolomicie rozpuszcza się szybciej niż $MgCO_3$ [138].

8.4 Uwagi dotyczące symulacji procesu roztwarzania

We wszystkich wyżej wymienionych układach stężenie [pr] osadu pr było traktowane, jako zmienna bieżąca [131]. W przeciwieństwie do większości miareczkowań, w których objętość V titranta jest traktowana jako taka właśnie zmienna (patrz np. [131,132]), tutaj osad rozpuszczając się przechodzi do roztworu, przy jednoczesnej stałej objętości układu osad + roztwór. Dla $V = 100 \text{ cm}^3$, początkowo ($t=0$) objętość $MeCO_3$ w układzie wynosi $C_0 \cdot 10^{-1} \cdot M_x/\rho [\text{cm}^3]$, i.e.:

0.032% przy $C_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$ i 0.0032% przy $C_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$ dla $MgCO_3$,

0.037% przy $C_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$ i 0.0037% przy $C_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$ dla $CaCO_3$,

0.07% przy $C_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$ i 0.007% przy $C_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$ dla $CaMg(CO_3)_2$

To oznacza, że zmiana objętości układu spowodowana rozpuszczaniem się osadu wynosi dużo poniżej 0.1% i dlatego proces rozpuszczania zachodzi praktycznie w stałej objętości. Warto naświetlić fakt, że stężenie osadu odpowiada objętości całego układu (roztwór + osad), a stężenie form rozpuszczonych w roztworze odpowiada objętości roztworu. Zmiany objętości osadu w trakcie rozpuszczania jest nieistotna w porównaniu stężenia (C_0) przyjętego przy rozważaniu procesu.

8.5 Dyskusja o graficznym przedstawianiu wykresów

Przedziały pH na rozważanych wykresach powinny być w każdym przypadku ograniczone do $pH \in < pH_0, pH_1 >$, jak to określono w tabeli 8.1–8.3. Przy $C_{CO_2} = 0$, czyli w przypadku braku nadmiarowych węglanów, wartość pH_1 nie zależy od wartości C_0 dla $MgCO_3$ i $CaCO_3$. Wartość pH_0 spada wraz ze wzrostem wartości C_{CO_2} . Dodatkowo krzywe związane z miareczkowaniem $V_0 = 10 \text{ mL}$ układu dwufazowego składającego się pr_i ($C_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$, $i = 1,2,3$) za pomocą $V \text{ mL } C = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L } H_2CO_3$ są zaprezentowane na Rys. 8.10 i 8.11. Wzięto pod uwagę, że ok. 90 mL CO_2 rozpuszcza się w 100 mL czystej wody o temperaturze

pokojujowej, czyli stężenie CO₂ w nasyconym roztworze wynosi ok. $(0.09/22.4)/(273/293)/0.1 = 0.0375$ mol/L.

8.6 Rozpuszczalność magnezytu, kalcytu i dolomitu

Pojęcie rozpuszczalności wprowadzono do układów gdzie iloczyn rozpuszczalności nie jest przekroczony dla odpowiedniego osadu. Pojęcie rozpuszczalności odnosi się także do układów równowagowych, z nasyconym roztworem względem osadu.

Każdy elektrolityczny układ dwufazowy powinien być rozpatrywany zgodnie z procedurami analogicznymi do tych dotyczących funkcji, a zwłaszcza określania maksymalnych i minimalnych wartości pH, w których istnieje osad w równowadze z roztworem. Na przykład, węglany rozważane w tabelach 8.1 – 8.3 znajdują się w stanie równowagi z fazą stałą jedynie w przedziale (pH₀, pH₁).

Pewne nieporozumienia wiążą się z pojęciem układów otwartych i zamkniętych. Równanie (8.24) może być zastosowane dla zakwaszonych układów tylko w przypadku $[H^{+1}] \ll k_1$, gdzie H₂CO₃ (słabo rozpuszczana forma) dominuje wyraźnie nad innymi formami rozpuszczalnymi: HCO₃⁻¹ i CO₃⁻²; dominującymi w wyższych zakresach pH.

Formy dominujące: H_2CO_3 HCO_3^{-1} CO_3^{-2}

pk_i dla H₂CO₃ $\xrightarrow{\hspace{10em}}$ pH

6.38 10.33

Rozpuszczalność NaHCO₃ (9.57 g/100 g H₂O, 20 °C) i Na₂CO₃ (14.5 g/100 g H₂O, 20 °C) przewyższa 1 mol/L. To oznacza, że 1 mol/L roztwór NaOH, kiedy poddamy działaniu CO₂ z powietrza przemienia się, stopniowo, w Na₂CO₃ a potem w roztwór NaHCO₃. W alkalicznym środowisku, wartość [H₂CO₃] jest niższa niż ta wyliczona z równ. (8.24) przy p(CO₂) = 10^{-3.5} atm a roztwór znów nasycy się CO₂. Można oczekiwać maksymalnej rozpuszczalności CO₂ wzrastającej wraz ze wzrostem pH. Wartość rozpuszczalności odnosząca się do stanu równowagi (nasylenia) jest (teoretycznie) osiągalna w czasie t = ∞. Jak wynika z Tabeli 8.1, wartość pH₀, przy której krzywa rozpuszczalności startuje spada wraz ze wzrostem wartości C_{CO2}. Różnice w wartościach startowych pH₀ dla krzywych rozpuszczalności powodowane mogą wynikać z faktu, iż współczynnik rozpuszczalności większych kryształów jest niższy, niż tych małych dopiero, co wytrąconych.

Możliwość tworzenia innych osadów powinna być także wzięta pod uwagę. Na przykład, Mg(OH)₂ jest tworzone przy wysokich wartościach pH podczas, gdy magnezyt lub dolomit są wprowadzane do roztworów alkalicznych zawierających lub nie zawierających CO₂;

ten osad jest odpowiedzialny za niskie wartości rozpuszczalności Mg w układzie (ok. $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L przy pH = 12). Rozpuszczalność s_{Mg} , obliczona z równania

$$s_{Mg} = s' + [MgHCO_3^{+1}] + [MgCO_3] \quad \text{gdzie } s' = [Mg^{+2}] + [MgOH^{+1}] \quad (8.32)$$

jest niższa niż minimalna rozpuszczalność $MgCO_3$. Przy pH = 12, czyli w układzie z $Mg(OH)_2$ jako równowagowym osadem mamy $s' = 10^{-6.74} + 10^{-6.17} = (s' < s_{Mg})$. To także przeczy wartości stałej trwałości rozpuszczalnego kompleksu $Mg(OH)_2$ znalezionej w pracy [137].

8.7. Uwagi końcowe

Ten rozdział stanowi opracowanie dotyczące rozpuszczalności najważniejszych węglanów: kalcytu, magnezytu i dolomitu jako odpowiednich faz stałych (stężenie molowe C_0) wprowadzonych do roztworu zawierającego C_{CO_2} mol/L CO_2 . Procedura obliczeniowa pozwala na określenie stężeń poszczególnych form i wartości Σ_{Me} przy różnych pH, w roztworach powstałych wskutek rozpuszczania osadu węglanowego. Pod koniec procesu rozpuszczania, Σ_{Me} przyjmuje (w równowadze) swoją wartość graniczną, równą rozpuszczalności (s_{Me}) odpowiedniej fazy stałej lub wartości C_0 , jeżeli węglan rozpuścił się w całości. Różne wartości iloczynu rozpuszczalności (K_{spd}) występujące w literaturze dają niejednoznaczne informacje, który osad jest równowagowym pod koniec procesu rozpuszczania. Dane kinetyczne świadczą na korzyść $CaCO_3$ przyspieszającego rozpuszczanie dolomitu. To także wyjaśnia proces zwany dedolomityzacją. Wyższe (relatywnie) stężenie CO_2 w roztworze promuje wyższe (lub całkowite) rozpuszczenie węglanów. Podobny zjawisko jest obserwowane w przypadku rozpuszczania struwitu ($MgNH_4PO_4$), gdzie iloczyn rozpuszczalności osadu ($Mg_3(PO_4)_2$) jest przekraczany jako pierwszy [12].

9. PODSUMOWANIE

Praca ta bazuje na opracowanej przez Michałowskiego metodzie bilansowania układów elektrolitycznych. Każdy taki układ możemy opisać odpowiednim zespołem bilansów (równań algebraicznych). Te bilanse to: ładunkowy (odzwierciedlający podstawowe w przyrodzie prawo elektroobojętności), stężeniowe (opisujące prawo zachowania masy dla poszczególnych składników) oraz bilans elektronowy (dla układów, w których zachodzą reakcje redox). Bilans ładunkowy wraz z bilansem stężeniowym stanowią uogólnione podejście do analizy równowagowej układów elektrolitycznych (GATES), zaś bilans elektronowy to uogólniony bilans elektronowy (GEB).

W pracy wyjaśniono algorytm tworzenia bilansów od zebrania danych fizykochemicznych do ostatecznego rozpisania bilansów. Praca w tym punkcie może być potraktowana, jako przewodnik dla każdego, kto chciałby w przyszłości formułować bilanse dla dowolnego układu. W pracy opisano tożsamość i kompatybilność między oboma podejściami do GEB (Approach 1 i 2) wykazaną przez Michałowskiego.

GATES i GEB wykorzystano do trzech zagadnień: miareczkowaniach układów redoks zawierających związki chloru i jodu, miareczkowań metodą pH-statyczną i symulacji termodynamicznego rozpuszczania się kalcytu, magnezytu i dolomitu.

W rozpatrywanych przez nas układach analitycznych, poprzez odpowiednią kombinację liniową bilansów dochodzimy do odpowiednich zależności funkcyjnych jak np. $\text{pH} = f(\Phi)$ a więc uzyskujemy np. teoretyczne równania krzywych miareczkowania. Warto podkreślić, że przy ich wyprowadzaniu nie stosujemy żadnych drastycznych uproszczeń takich jak np.: pomijanie niektórych indywiduów, czy preferowanie na wstępie wybranych reakcji zachodzących w analizowanym układzie. Mało, tego zastosowany przez nas nowatorski sposób postępowania umożliwia określenie wpływu różnego rodzaju czynników na przebieg krzywej miareczkowania. W naszym przypadku zapis reakcji służy jedynie sformułowaniu odpowiednich stałych równowagowych.

W pracy pokazano symulacje miareczkowań układów redoks dla związków jodu i chloru. W wyniku symulacji otrzymano wykresy: pH vs. Φ , E vs. Φ oraz wykresy specjacyjne. Otrzymane dane pozwoliły na wyciągnięcie wniosków dotyczących badanych układów:

- W układzie miareczkowania $\text{KI} + \text{HCl}$ za pomocą KIO_3 zaobserwowano, że zmiany chlorki utleniają się w znikomym stopniu; maksymalne zaś stężenie Cl_2 , jako głównego produktu utleniania wynosi $[\text{Cl}_2] = 10^{-9.9}$. Maksymalne stężenia pozostałych form nie

(czyli HClO_2 , ClO_2 , ClO_3 , ClO_4), są poniżej 10^{-23} . W takim przypadku możemy mówić o reakcji synproporcjonacji.

- W układzie miareczkowania KIO_3 za pomocą HI zaobserwowano nie monotoniczność dla pH i E . Po dodaniu 10^{-4} mL 0.1 mol/L HI , pH spada z 7.00 do 6.066 , wtedy uzyskuje minimalną wartość 5.626 przy V ok. 10^{-3} mL, po czym wzrasta, osiąga spłaszczone maksimum 5.981 przy $\Phi \approx 0.57$, i znowu opada. Znaczący wzrost E następuje w początkowym obszarze przebiegu krzywej: od 0.726 V przy $\Phi = 0$ do 0.781 V przy $\Phi = 10^{-3}$. Ponadto nie monotoniczny przebieg krzywej kończy się wyraźnym załamaniem przy $\Phi = 6$, za nim następuje monotoniczny spadek wartości E . Nie monotoniczne przebiegi funkcji $\text{pH} = \text{pH}(\Phi)$ dla kilku układów red-ox zostały już wcześniej zaprezentowane w pracach [14,15,92,99], a także dla kilku układów z binarnymi rozpuszczalnikami [116,117], natomiast nie monotoniczny przebieg funkcji $E = E(\Phi)$ dla układów red-ox został po raz pierwszy opisany w tej pracy.
- W układach miareczkowania KIO_3 za pomocą KI i KI za pomocą KIO_3 są przykładami układów synproporcjonacji, w których reakcje red-ox zachodzą w niewielkim stopniu. Osobno roztwory KIO_3 i KI są obojętne, $\text{pH}(\Phi=0) = 7.00$. Jednak, mieszanina tych roztworów ma charakter lekko alkaliczny, jest to spowodowane tworzeniem się śladowych ilości produktów HIO i HIO_3 .
- W układzie miareczkowania KI za pomocą Cl_2 dochodzi do dysproporcjonacji Cl_2 . Każda cząsteczka Cl_2 daje jony ClO_4^{-1} i Cl^{-1} .

Innym zagadnieniem poruszonym w pracy jest miareczkowanie pH -statycznego wprowadzone przez Macca, w tej pracy rozszerzono na inne bardziej skomplikowane układy. W miareczkowaniu tym stosuje układ dwóch titrantów głównego i pomocniczego. Obserwowaną wielkością są tu zmiany pH . Należy tu zwrócić uwagę, że jedną z głównych zalet tego typu miareczkowania jest zastąpienie wielu elektrod jonoselektywnych przez jedną wodorową. Wykonane symulacje pozwoliły dojść do następujących wniosków i obserwacji:

- Niewątpliwie jak wynika z przeprowadzonych analiz miareczkowanie pH -statyczne, przeprowadzane optymalnie może dostarczyć cennych informacji.
- W pH -statycznej modyfikowanej metodzie Liebig – Denigès oznaczania cyjanków za pomocą roztworu AgNO_3 , osad **AgI** (nie metastabilny **AgCN**) powinien wytrącać się w okolicy punktu równoważnikowego ($\phi_r = 0.5$). Stwierdzono, że nadmierna ilość KI w roztworze miareczkowanym może spowodować pojawienie się dodatniego błędu analizy lub nawet nie wytrącenie się osadu **AgI** w ogóle (**AgI** rozpuszcza się w bardziej stężonych roztworach KI).

- Warto zauważyć, że w pewnych granicach, różnice we właściwościach kwasowo–zasadowych i kompleksujących związków buforowych nie wpływają na kształt krzywej miareczkowania pH–statycznego.
- W przypadku oznaczania cyjanków jest za pomocą soli niklu, jako titranta, kształt krzywych jest inny od prezentowanych zarówno wcześniej w niniejszej pracy, jak i w innych pracach [30, 31]. Zmiany pH są relatywnie większe za punktem równoważnikowym niż przed.
- Miareczkowanie pH–statyczne może być także wykorzystane do analizy dwuskładnikowej. Możliwość indywidualnego oznaczenia obu składników daje miareczkowanie Cd i Pb w środowisku kwasu siarkowego za pomocą EDTA i z wykorzystaniem buforu octanowego. Dla wartości $pH_0 = 4.8 \div 5.0$ możemy obserwować krzywe składające się z trzech odcinków, to pozwala na jednoczesne wyznaczenie zawartości obu metali.
- Potwierdzono eksperymentalne badania [65], w których stwierdzono, że dla układu Ca + Mg odpowiednia krzywa miareczkowania za pomocą EGTA (eter bis(etyloaminodwuocjanowy)etyloglikolu) składa się tylko z dwóch części. Umożliwia ona tylko oznaczenie sumarycznej ilości obu substancji.
- Określono kryteria doboru wartości pH_0 i ich wpływ na przebieg miareczkowania.

Innym zagadnieniem poruszonym w pracy były symulacje termodynamicznego rozpuszczania kalcytu, magnezytu i dolomitu. Nawiązano tu do układów rzeczywistych i zachodzących tam przemian. Symulacje dotyczyły rozpuszczania w czystej wodzie, jak i zawierającej CO_2 . Dane symulacyjne pozwoliły na:

- Określenie granicznych obszarów pH, w których można traktować kalcyt i magnezyt jako równowagową fazą stałą.
- Określono wpływ stężenia CO_2 zawartego w roztworze na proces rozpuszczania.
- Objaśniono proces dedolomityzacji zachodzący w trakcie rozpuszczania dolomitu.

Dzięki zastosowaniu uogólnionego podejścia do bilansowania układów elektrolitycznych Michałowskiego możliwe stało się pełne odtworzenie całego procesu chemicznego z wykorzystaniem całej dostępnej wiedzy fizykochemicznej. Sprawdzenie wpływu różnych czynników na przebieg procesu.

10. LITERATURA

1. T. Michałowski, A. Rokosz, A. Tomsia, *Analyst*, **112** (1987) 1739.
2. T. Michałowski, *Analyst*, **113** (1988) 833.
3. T. Michałowski, A. Rokosz, E. Negrusz-Szczęsna, *Analyst*, **113** (1988) 969.
4. T. Michałowski, A. Rokosz, P. Kościelniak, J.M. Łagan, J. Mrozek, *Analyst*, **114** (1989) 1689.
5. T. Michałowski, *Nowe koncepcje analizy stężonych roztworów elektrolitów metodą potencjometrycznego miareczkowania w układach kwasowo-zasadowych*, Rozprawy habilitacyjne UJ, nr 165, Kraków 1989.
6. T. Michałowski, A. Rokosz, M. Zachara, *Chem. Anal. (Warszawa)*, **39** (1994) 21.
7. T. Michałowski, A. Rokosz, E. Gibas, *Acta Chem. Polon.*, **37** (1995) 143.
8. T. Michałowski, D. Janecki, K. Doktor, *Talanta*, **48** (1999) 1119; *idem.ibid.*, **49** (1999) 943.
9. T. Michałowski, D. Janecki, *Chem. Anal. (Warszawa)*, **44** (1999) 611.
10. T. Michałowski, D. Janecki, K. Styszko–Grochowiak, *Talanta*, **52** (2000) 555.
11. T. Michałowski, D. Janecki, M. Zieliński, *Chem. Anal. (Warszawa)*, **45** (2000) 659.
12. T. Michałowski, *Talanta*, **39** (1992) 1127.
13. T. Michałowski, E. Gibas, *Talanta*, **41** (1994) 1311.
14. T. Michałowski, M. Toporek, New concepts of alkalinity and acidity of natural waters, XLVI Zjazd PTCh I SITPCh, Lublin, 15-18.09.2003.
15. A.G. Asuero, T. Michałowski, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **41** (2011) 151.
16. T. Michałowski, A.G. Asuero, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **42** (2012) 220.
17. T. Michałowski, R. Stępak, *Anal. Chim. Acta*, **172** (1985) 207.
18. T. Michałowski, M. Toporek, M. Ślusarska, Materiały II Konferencji Chemometria. Metody i zastosowania, Zakopane 16-19.10.2003, s. 427.
19. T. Michałowski, B. Pilarski, A.G. Asuero, A. Dobkowska, *Talanta*, **82**(5) (2010) 1965
20. T. Michałowski, B. Pilarski, A.G. Asuero, A. Dobkowska, S. Wybraniec, *Talanta*, **86** (2011) 447.
21. T. Michałowski, A.G. Asuero, *Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation* **2**(1) (2012) 1-4. doi:10.4236/jasmi.2012.21001.
22. A.G. Asuero, B. Pilarski, A. Dobkowska, T. Michałowski, *Talanta*, **112** (2013) 49.
23. B. Pilarski, A. Dobkowska, H. Foks, T. Michałowski, *Talanta*, **80**(3) (2010) 1073.
24. T. Michałowski, B. Pilarski, A. Dobkowska, J. Młodzianowski, *Wiad. Chem.*, **54** (2010) 124.
25. T. Michałowski, A. Lesiak, *J. Chem. Educ.*, **71** (1994) 632.

26. T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, *J. Elementology*, **10**(4) (2005) 68.
27. T. Michałowski, A. Pietrzyk, *Talanta*, **68** (2006) 594.
28. T. Michałowski, A. Pietrzyk, Wykorzystanie technologii informatycznych w akademickiej dydaktyce chemii, UJ Kraków, s. 137-146, 2007.
29. T. Michałowski, A. Pietrzyk, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **53** (2008) 33.
30. T. Michałowski, M. Toporek, M. Borzęcka, A. Pietrzyk, *J. Elementology*, **10**(4) (2005) 89.
31. T. Michałowski, M. Borzęcka, M. Toporek, P. Maciukiewicz, A. Pietrzyk, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **54** (2009) 1203.
32. T. Michałowski, A.G. Asuero, J. Thermodynamics, vol. 2012 (2012), Article ID 723052, 12 pages, doi:10.1155/2012/723052.
<http://www.hindawi.com/journals/jtd/2012/723052/cta/>
33. T. Michałowski, N. Wajda, D. Janecki, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **41** (1996) 667.
34. T. Michałowski, A. Lesiak, Euroanalysis VIII, Book of Abstracts, PJ 35, PM 10, Edinburgh (1993).
35. T. Michałowski, *J. Chem. Educ.*, **71** (1994) 560.
36. T. Michałowski, A. Lesiak, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **39** (1994) 623.
37. T. Michałowski, *Obliczenia w chemii analitycznej z elementami programowania komputerowego*, PK, Cracow, 2001 <http://suw.biblos.pk.edu.pl/resourceDetails&rId=3974>
38. T. Michałowski, A. Baterowicz, A. Madej, J. Kochana, *Anal. Chim. Acta*, **442** (2001) 287.
39. T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, *Talanta*, **65** (2005) 1241.
40. T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, *J. Chem. Educ.*, **82** (2005) 470.
41. T. Michałowski, K. Kupiec, M. Rymanowski, *Anal. Chim. Acta*, **606** (2008) 172.
42. M. Ponikvar, T. Michałowski, K. Kupiec, S. Wybraniec, M. Rymanowski, *Anal. Chim. Acta*, **628** (2008) 181.
43. T. Michałowski, in <http://www.chemia.uj.edu.pl/~ictchem/book.html>, 2007, pp. 155-161, 162-169.
44. T. Michałowski, A. Pietrzyk, *Wiad. Chem.*, **61** (2007) 625.
45. T. Michałowski, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **40** (2010) 2.
46. T. Michałowski, "Application of GATES and MATLAB for Resolution of Equilibrium, Metastable and Non-Equilibrium Electrolytic Systems", Chap. 1, pp. 1 – 34, in: *Applications of MATLAB in Science and Engineering* (ed. by T. Michałowski), InTech - Open Access publisher in the fields of Science, Technology and Medicine, 2011,

- <http://www.intechopen.com/books/show/title/applications-of-matlab-in-science-and-engineering>.
47. T. Michałowski, M. Ponikvar-Svet, A.G. Asuero, K. Kupiec, *J. Solution Chem.*, **41** (2012) 436.
 48. Z. Pietrzkowski, B. Nemzer, A. Spórna, P. Stalica, W. Treser, R. Keller, R. Jimenez, T. Michałowski, S. Wybraniec, *New Medicine*, **1** (2010) 12.
<http://www.newmedicine.pl/plshown.php?ktory=3333>
 49. B. Nemzer, Z. Pietrzkowski, A. Spórna, P. Stalica, W. Thresher, T. Michałowski, S. Wybraniec, *Food Chemistry*, **127** (2011) 42.
 50. S. Wybraniec, T. Michałowski, *J. Agric. Food Chem.*, **59** (2011) 9612.
 51. S. Wybraniec, P. Stalica, A. Spórna, B. Nemzer, Z. Pietrzkowski, T. Michałowski, *J. Agric. Food Chem.*, **59** (2011) 12163.
 52. S. Wybraniec, K. Starzak, A. Skopińska, M. Szalaniec, J. Słupski, K. Mitka, P. Kowalski, T. Michałowski, *Food Sci. Biotechnol.*, **22** (2013) 353.
 53. S. Wybraniec, K. Starzak, A. Skopińska, B. Nemzer, Z. Pietrzkowski, T. Michałowski, *J. Agric. Food Chem.* accepted for print.
 54. Ch. Walling, Fenton's reagent revisited, *Acc. Chem. Res.*, **8** (1975) 125.
 55. D. C. Luehrs, A.E. Roher, *J. Chem. Educ.*, **84** (2007) 1290.
 56. D. A. Wink, C. B. Wink, R. W. Nims, P. C. Ford, *Environ Health Perspect.*, **102**(Suppl 3) (1994) 11.
 57. J. B. De Heredia, J. Torregrosa, J.R. Dominguez, J.A. Perez, *Chemosphere*, **45** (2001) 85.
 58. L. Gyorgyi, R. J. Field, *Nature*, **355** (1992) 808.
 59. L. Treindl, R. M. Noyes, *The Journal of Physical Chemistry*, **97**(43) (1993) 11354.
 60. R. M. Noyes, S.D. Furrow, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1) (1982) 45.
 61. J. A. Pojman, R. Craven, D.C. Leard, *J. Chem. Educ.*, **71** (1994) 84.
 62. T. Michałowski, *Chem. Anal.(Warsaw)*, **26** (1981) 799.
 63. T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Ponikvar-Svet, M. Rymanowski, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **40** (2010) 17.
 64. A. J. Bard, S. H. Simonsen, *J. Chem. Educ.*, **37** (1960) 364.
 65. E. Bishop, *Anal. Chim. Acta*, **26** (1962) 397.
 66. J. A. Goldman, *Anal. Chim. Acta*, **33** (1965) 217.
 67. J. A. Goldman, *J. Electroanal. Chem.*, **11** (1966) 255.
 68. J. A. Goldman, *J. Electroanal. Chem.*, **11** (1966) 416.

69. J. A. Goldman, *J. Electroanal. Chem.*, **14** (1967) 373.
70. J. A. Goldman, *J. Electroanal. Chem.*, **16** (1968) 47.
71. J. A. Goldman, *J. Electroanal. Chem.*, **18** (1968) 41.
72. J. A. Goldman, *J. Electroanal. Chem.*, **19** (1968) 205.
73. A. Meretoja, O. Lukkari, E. Hakoila, *Talanta*, **25** (1978) 557.
74. J. Stur, M. Bos, W.E. van der Linden, *Anal. Chim. Acta*, **158** (1984) 125.
75. R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.*, **323** (1992) 347.
76. C. Maccà, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357** (1997) 229.
77. R. de Levie, “*Advanced Excel for scientific data analysis*”, Oxford University Press, New York, 2nd ed., 2008.
78. F. James, CERN Program Library Long Writeup D506, MINUIT Function Minimization and Error Analysis, Reference Manual, Version 94.1 March 1994, CERN Geneva.
79. MATLAB & SIMULINK for Windows – User’s Guide. The MathWorks.
80. Optimization Toolbox For Use with MATLAB, User’s Guide.
81. C. Maccà, L. Soldà, *Electroanalysis*, **14** (2002) 57.
82. C. Maccà, L. Soldà, *Electroanalysis*, **14** (2002) 63.
83. C. Maccà, *Anal. Chim. Acta*, **456** (2002) 313.
84. C. Maccà, L. Soldà, M. Zancato, *Anal. Chim. Acta*, **470** (2002) 277.
85. J. Gutenbaum, *Modelowanie matematyczne systemów*, Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa 2003.
86. G. S. Fishman, *Symulacja komputerowa. Pojęcia i metody.*, PWE, Warszawa 1981.
87. C. C. Chang, H.J. Keisler, *Model Theory*, North Holland 1973.
88. B. P. Zeigler, *Theory of Modelling and Simulation*, John Wiley, New York 1976.
89. K. J. Kurman, *Teoria regulacji - podstawy, analiza, projektowanie*, Wydawnictwo Naukowo–Techniczne, Warszawa 1975.
90. A. Hulanicki, *Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej*, PWN Warszawa 1992.
91. M. T. Beck, *Chemistry of Complex Equilibria*, Akadémiai Kiadó, Budapest 1970.
92. W. Libuś, Z. Libuś, *Elektrochemia*, wyd.2, PWN Warszawa 1987.
93. C. W. Davies, *Ion Association*, Butterworths, London, 1961.
94. C. W. Davies, *Electrochemistry*, George Newnes Ltd., London, 1961.
95. B. E. Conway, *Electrochemical Data*, Elsevier, Amsterdam, 1952.
96. D. J. Leggett, *Anal. Chem.*, **47** (1975) 1065.
97. P. G. Danielle, A. de Robertis, C. de Stefano, S. Sammartano, C. Rigano, *J. Chem.Soc. Dalton Trans.*, **34** (1985) 2353.

98. P. G. Danielle, C. Rigano, S. Sammartano, *Talanta*, **30** (1983) 81.
99. B. Capone, A. de Robertis, C. de Stefano, S. Sammartano, R. Scarcella, *Thermochimica Acta*, **86** (1985) 273.
100. T. Michałowski, *Zeszyty Naukowe UJ*, **32** (1989) 15.
101. J. Minczewski, Z. Marczenko, *Chemia analityczna, Analiza instrumentalna*, wyd.4 t.3, PWN Warszawa 1985.
102. F. Ingman, A. Johansson, S. Johansson, R. Karlsson, *Anal. Chim. Acta*, **64** (1973) 113
103. R. J. P. Williams, *J. Phys. Chem.*, **58** (1954) 121.
104. G. Gran, *Acta Chem. Scand.*, **4** (1950) 559.
105. G. Gran, *Analyst*, **77** (1952) 661.
106. B. H. J. Hofstee, *Science*, **131** (1960) 39.
107. F.J. Pantani, *J. Chem. Educ.*, **47** (1970) 309.
108. T. Michałowski, N. Wajda, D. Janecki, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **41** (1996) 667.
109. G. Gran, *Anal. Chim. Acta*, **206** (1988) 111.
110. T. Michałowski, *Chem. Anal.*, **28** (1983) 313.
111. J. Inczedy, *Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej*, PWN, Warszawa, 1979.
112. Y. Y. Lurie, *Guide book on Analytical Chemistry*, Khimia, Moscow, 1971.
113. C. De Stefano, C. Foti, A. Gianguzza, S. Sammartano, *Marine Chem.*, **72** (2000) 61.
114. K.L. Ress, J.S.J. Van Deventer, *Minerals Eng.*, **12** (1999) 877.
115. T. Suzuki, A. Hioki, M. Kurahashi, *Anal. Chim. Acta*, **476** (2003) 159.
116. C. Maccà, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357** (1997) 229.
117. R. S. Arvidson, F.T. Mackenzie, *Aquatic Geochemistry*, **2**(3) (1997) 273.
118. L. Chai, A. Navrotsky, R. J. Reeder, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **59** (1995) 939.
119. E. Busenberg, N.L. Plummer, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53** (1989) 1189.
120. W.D. Bischoff, F.T. Mackenzie, F.C. Bishop, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51** (1987) 1413.
121. M. A. Bertram, F. T. Mackenzie, F. C. Bishop, W. D. Bischof, *Am. Mineral.*, **76** (1991) 1889.
122. J. S. Tribble, R. S. Arvidson, M. Lane III, F. T. Mackenzie, *Sedimentary Geology*, **95** (1995) 11.
123. J. Warren, *Earth–Science Reviews.*, **52** (1–3) (2000) 1.
124. R. Otsuka, *Thermochimica Acta*, **100** (1986) 69.
125. P. Engler, M.W. Santana, M.L. Mittleman, D. Balazs, *The Rigaku J.*, **5** (2) (1988) 3.
126. G. Chen, D. Tao, *Int. J. Mineral. Process.*, **74** (2004) 343.

127. W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, John Wiley and Sons, New York 1981.
128. P. M. May, K. Murray, http://jess.murdoch.edu.au/jess/jess_home.htm 2001.
129. J. Y. Gal, J. C. Bollinger, H. Tolosa, N. Gauche, *Talanta*, **43** (1996) 1497.
130. K. M. Udert, T. A. Larsen, W. Gujer, *Water Res.*, **37** (2003) 2667.
131. D. K. Nordstrom, L. N. Plummer, D. Langmuir, E. May, H.M. Jones, D. L. Parkhurst, (1990), Revised chemical equilibrium data for major water mineral reactions and their limitations; in: Melchior D.C., Basset R.L. (eds), *Chemical Modelling of Aqueous Systems*, ACS Ser. 416, American Chemical Society, Washington DC (Chap. 31)
132. L. A. Hardie, *J. Sediment. Petrol.*, **57** (1987) 166.
133. K. J. Hsu, *Elsevier Dev. Sediment*, **9b** (1967) 169.
134. L. A. Sherman, P. Barak, *Soil Science Society of America J.*, **64** (2000) 1959.
135. Seidell and Linke, 1965 w: I. Stratful, M. D. Scrimshaw and J. N. Lester, *Wat. Res.* (ponizej)
136. I. Stratful, M. D. Scrimshaw and J. N. Lester, *Wat. Res.*, **35** (17) (2001) 4191.
137. E. Garcia, P. Alfonso, E. Tauler, S. Gali, *Cement and Concrete Research*, **33** (2003) 1449.
138. L. Chou, R. Garrels, R. Wollast, *Chem. Geol.*, **78** (1989) 269.
139. E. Busenberg, L. N. Plummer, *Am. J. Sci.*, **282** (1982) 45.

11. SPIS DOROBKU NAUKOWEGO

PUBLIKACJE

1. T. Michałowski, M. Rymanowski, M. Toporek, *Zastosowanie miareczkowania pH-statycznego do oznaczania cyjanków zmodyfikowaną metodą Liebiga–Denigésa*, Czasopismo Techniczne PK, **1-Ch/2004** (2004) 84
2. T. Michałowski, M. Nizińska-Pstrusińska, M. Toporek, M. Rymanowski, *Kalibracja metod analitycznych. Unifikacja nieliniowych algorytmów dla krzywej kalibracyjnej i metody dodatku wzorca*, Czasopismo Techniczne PK, **1-Ch/2004** (2004) 71
3. T. Michałowski, M. Toporek, K. Kokurewicz, *Zastosowanie filtru Kalmana w spektrofotometrycznej metodzie oznaczania magnezu zmodyfikowaną metoda Gao*, Czasopismo Techniczne PK, **1-Ch/2004** (2004) 97
4. T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, *Overview on the Gran and Other Linearisation Methods Applied in Titrimetric Analyses*, Talanta, **65** (2005) 1241
5. T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, *pH-static Titration – A Quasistatic Approach*, J. Chem. Educ., **84** (2007) 142
6. T. Michałowski, M. Borzecka, M. Toporek, P. Maciukiewicz, A. Pietrzyk, *Quasistatic Processes in Non-Equilibrium Two-Phase System with Ternary Salts: II. Dolomite + Aqueous Media*, Chem. Anal. (Warsaw), **54** (2009) 1203
7. T. Michałowski, A.G. Asuero, M. Ponikvar-Svet, M. Toporek, A. Pietrzyk, M. Rymanowski, *Principles of computer programming applied to simulated pH-static titration of cyanide according to a modified Liebig-Denigés method*, J Solution Chem, **41**(7) (2012) 1224

WYSTĄPIENIA KONFERENCYJNE

1. XLVI Zjazd PTCh i SITPCh, Lublin, 15-18 września 2003, T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, Applicability of pH-stat method in titrimetric analysis, S6–P95
2. II Konferencja "Chemometria metody i zastosowania", Zakopane, 16 – 19 października 2003, T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, pH-stat technique and its analytical extensions, P59
3. II Konferencja "Chemometria metody i zastosowania", Zakopane, 16 – 19 października 2003, T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, Comparative study of some linearisation methods, P62
4. II Konferencja "Chemometria metody i zastosowania", Zakopane, 16 – 19 października 2003 r.; T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, The convergence of functions for

calibration curve and standard addition methods within uniformity approach applied to some non-linear three-parametric functions, P63

5. XLVII Zjazd PTCh i SITPCh Wrocław, 12 – 17 września 2004, M. Toporek, M. Rymanowski, T. Michałowski, Rozwinięcie metod miareczkowania pH-statycznego na jedno- i wieloskładnikowe układy analityczne o dowolnym stopniu złożoności, S4–K10
6. XLVII Zjazd PTCh i SITPCh Wrocław, 12 – 17 września 2004, M. Toporek, M. Rymanowski, T. Michałowski, Prezentacja programu komputerowego do symulacji analizy metodą miareczkowania pH-statycznego, S4–K12
7. European Variety in Chemistry Education, Kraków, 5 – 7 lipca 2005 r.; T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, M. Rymanowski, poster pt. "Generalised Equivalence mass (GEM) concept and its key role i quantitative interferences"
8. European Variety in Chemistry Education, Kraków, 5 – 7 lipca 2005 r.; T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, M. Rymanowski, poster pt. "The solubility calculations: a stricture of the approach based on chemical reaction notation"
9. European Variety in Chemistry Education, Kraków, 5 – 7 lipca 2005 r.; M. Toporek, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, T. Michałowski, poster pt. "Simulation of the pH-static titration"
10. European Variety in Chemistry Education, Kraków, 5 – 7 lipca 2005 r.; T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, "Interrelation between material balances related to electrolytic systems (aqueous solutions)"
11. European Variety in Chemistry Education, Kraków, 5 – 7 lipca 2005 r.; T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, poster pt. "The generalised buffer capacity (GBC) concept referred to all kinds of equilibria joined in electrolytic systems"
12. European Variety in Chemistry Education, Kraków, 5 – 7 lipca 2005 r.; T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, poster pt. "Simulating the analytical procedure as a valuable tool for a priori optimisation of analytical prescription"
13. VII Polska Konferencja Chemii Analitycznej – Analityka w rozwoju cywilizacji, Toruń 2 – 8 lipca 2005, T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, Comparative study of accuracy and precision of Gran I and Gran II methods referred to redox systems, P–11,1–BP
14. VII Polska Konferencja Chemii Analitycznej – Analityka w rozwoju cywilizacji, Toruń 2 – 8 lipca 2005, T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, Analytical possibilities of pH-static titration, P–15, 1–BP
15. VII Polska Konferencja Chemii Analitycznej – Analityka w rozwoju cywilizacji, Toruń 2 – 8 lipca 2005, T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, Optimisation a priori of analytical prescriptions, P–12,1–BP
16. VII Polska Konferencja Chemii Analitycznej – Analityka w rozwoju cywilizacji, Toruń 2 – 8 lipca 2005, T. Michałowski, M. Rymanowski, M. Toporek, A. Pietrzyk, The generalised buffer capacity (GBC) concept, P–13,1–BP

17. VII Polska Konferencja Chemii Analitycznej – Analityka w rozwoju cywilizacji, Toruń 2 – 8 lipca 2005, T. Michałowski, M. Toporek, M. Borzęcka, A. Pietrzyk, M. Rymanowski, Thermodynamic study of magnesite, calcite and dolomite dissolution, P-14,1-BP
18. Analytical Chemistry and Chemical Analysis (AC&CA-05), Kijów 11 – 18 września 2005 r.; T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, M. Rymanowski, komunikat pt. "Computer simulation of dynamic process in complex electrolytic media"
19. Analytical Chemistry and Chemical Analysis (AC&CA-05), Kijów 11 – 18 września 2005 r.; T. Michałowski, M. Rymanowski, M. Toporek, A. Pietrzyk, komunikat pt. "Advantages and shortcomings of pH-static titration methods"
20. XLVIII Zjazd PTCh i SITPCh, Poznań 18–22 września 2005 r.; T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, M. Rymanowski, "Thermodynamic description of the systems with $MgNH_4PO_4$ in aqueous media"
21. XLVIII Zjazd PTCh i SITPCh, Poznań 18–22 września 2005 r.; T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, "On the rules of conservation in electrolytic systems and their analytical implications"
22. XLVIII Zjazd PTCh i SITPCh, Poznań 18-22 września 2005 r.; T. Michałowski, M. Rymanowski, M. Toporek, A. Pietrzyk, "Possibilities and limitations of Gran I and Gran II methods in redox systems"
23. T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, Thermodynamic processes in the system strvite + aqueous solution of CO_2 . 10(4) S:68-68
<http://www.ptmag.pl/pl/32077/0/Medyczne.html>
24. T. Michałowski, M. Toporek, M. Borzęcka, A. Pietrzyk, Dissolution of dolomite in aqueous solutions of carbon dioxide. 69-69. <http://www.ptmag.pl/pl/32077/0/Medyczne.html>

12. ZAŁĄCZNIK

Program komputerowy symulujący miareczkowanie pH-statyczne zmodyfikowaną metodą Liebiga-Deniges w Fortranie.

```
c PROGRAM FOR LIEBIG-DENIGES METHOD
c SIMULATED TITRATION

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,L,N,O-Z)
DOUBLE PRECISION I
Integer N
PARAMETER (Nmax=40)
c D = TITRAND, AD = ADJUSTING SOLUTION (D+AD SOLUTION WITH PH=PH0
c IS THUS FORMED)
c VAD-volume of ADjusting solution (AD): NaOH/H2SO4, CAD-conc. of AD,
c DVAD-step (volume increment) for AD, VADmax-upper volume assumed for AD,
c CP-conc. of PT, VP-total volume of PT added (sum of PT portions),
c CA- conc. of AT, VA-total volume of AT added, DDVA-step for AT,
c s-distinguishes between calculation of starting pH for D (s=1),
c adjusting with AD for pH0 (s=2) and pH-static (s=3) titration
c o-distinguishes between adjusting (AD) with NaOH (o=1), H2SO4 (o=2)
c or none (o=3) titrations
c p-refers to AgI precipitate: p=1 (for pr1=0) or p=2 (for pr1>0)
c g-rejects all intermediate points on deltaph vs. VP+VA plots
c and saves only vertices of the triangles
common YY(Nmax),VADmin,DVAD,VADmax,CAD,VAD,CP,VP,DVP,CA,VA,DDVA,VD
common CKI,CKCN,CDEA,N,s,o,p,g
c IX=log[X], X=CN, DEA, SO4, I, AgCN2, pr1
common ICN,IDEA,pH,ISO4,II,lAgCN2,lpr1,pH0,J,y1,y2,y3,y4
CHARACTER NAME*30
EXTERNAL FCN

c*****CONCENTRATIONS OF STARTING SOLUTIONS AND VOLUMES ADDED*****
KCN=0.002d0
CKI=0.002d0
CDEA=0.002d0
VD=50.0d0

CAD=0.1d0
DVAD=0.001d0
VADmin=DVAD
VADmax=3.0d0

CP=0.01d0
DVP=0.5d0
CA=0.01d0
DDVA=0.001d0
c*****THE END OF SEGMENT*****

c*****STARTING VALUES FOR FUNDAMENTAL VARIABLES*****
ICN=-2.7d0
IDEA=-2.7d0
pH=10.4d0
ISO4=-2.41504d0
II=-2.7d0
lAgCN2=-4.2d0
lpr1=-4.5d0
```


c*****THE END OF SEGMENT*****

c PH0 ADJUSTING OF D WITH AD SOLUTION

```
WRITE(*,*) 'OPTION OF ACTIVITIES: '  
WRITE(*,*) '1-CALCULATION OF STARTING pH'  
WRITE(*,*) '2-CLASSICAL TITRATION FOR pH0 ADJUSTING'  
WRITE(*,*) '3-pH-STATIC TITRATION'
```

c (i.e. s=1 refers to CALCULATION OF STARTING pH, etc.)

```
READ(*,*)s  
IF ((s.NE.1).AND.(s.NE.2).AND.(s.NE.3)) THEN  
WRITE(*,*) 'INCORRECT WRITTING'  
GO TO 40  
END IF
```

c*****FIRST LOOP - BEGINING pH*****

IF (s.EQ.1) THEN

```
WRITE(*,*) 'DEFINE THE SCORE FILE NAME, e.g. file1.txt'  
READ(*, '(a30)') NAME  
DO 1 J=1,30  
IF ((NAME(J:J).EQ.' ').OR.(NAME(J:J).EQ.' ')) THEN  
JDOT=J-1  
GO TO 2  
END IF
```

1 CONTINUE

2 CONTINUE

CALL DAT

```
open(unit=7,file=NAME(1:JDOT)//'.txt',status='UNKNOWN')
```

```
WRITE(7,3)
```

3 FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)

```
WRITE(7,4)
```

4 FORMAT(5X,'VD',6X,'SS',10X,'pH',7X,

```
#'logHCN',6X,'logCN',6X,'logI',6X,'logHDEA',4X,'logDEA')
```

```
VAD=0.0d0
```

```
VP=0.0d0
```

```
VA=0.0d0
```

```
open(unit=5,file='marcin.dat',status='OLD')
```

```
open(unit=6,file=NAME(1:JDOT)//'.out',status='UNKNOWN')
```

```
call MINUIT(FCN,0)
```

```
close (5)
```

```
close (6)
```

```
close (7)
```

c*****THE END OF BEGINING pH LOOP*****

ELSE IF (s.EQ.2) then

c*****SECOND LOOP - ADJUSTING TITRATION*****

c OPTION FOR TITRATION WITH AD (stage s=2)

```
WRITE(*,*) 'DEFINE THE SCORE FILE NAME, e.g. file2.txt'
```

```
READ(*, '(a30)') NAME
```

```
DO 5 J=1,30
```

```
IF ((NAME(J:J).EQ.' ').OR.(NAME(J:J).EQ.' ')) THEN
```

```
JDOT=J-1
```

```

        GO TO 6
        END IF
5    CONTINUE
6    CONTINUE
    WRITE(*,*) 'CHOICE BETWEEN: NaOH-1,H2SO4-2'
    READ(*,*)o
c    (o=1 refers to NaOH, o=2 refers to H2SO4)
    IF ((o.NE.1).AND.(o.NE.2)) THEN
        WRITE(*,*)'INCORRECT WRITTING'
        GO TO 40
    END IF

    CALL DAT
    open(unit=7,file=NAME(1:JDOT)//'.txt',status='UNKNOWN')

    IF ((s.EQ.2).AND.(o.EQ.1)) THEN
        WRITE(7,7)
7    FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
        WRITE(7,8)
8    FORMAT(5X,'VAD',7X,'SS',10X,'pH',7X,'logHCN',6X,'logCN',
#6X,'logI',6X,'logHDEA',4X,'logDEA')
        ELSE IF ((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2)) THEN
            WRITE(7,9)
9    FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
            WRITE(7,10)
10   FORMAT(5X,'VAD',7X,'SS',10X,'pH',7X,'logHCN',6X,'logCN',
#5X,'logI',6X,'logHDEA',4X,'logDEA',5X,'logHSO4',5X,'logSO4')
            END IF
            VAD=VADmin
11   IF (VAD.LT.(VADmax+DVAD)) THEN
                open(unit=5,file='marcin.dat',status='OLD')
                open(unit=6,file=NAME(1:JDOT)//'.out',status='UNKNOWN')
                call MINUIT(FCN,0)
                close (5)
                close (6)
                VAD=VAD+DVAD
                CALL DAT
                go to 11
            END IF
            close (7)

c*****THE END OF ADJUSTING TITRATION LOOP*****
    ELSE IF (s.EQ.3) THEN

c*****THIRD LOOP - PH-STATIC TITRATION*****

        WRITE(*,*) 'DEFINE THE SCORE FILE NAME'
        READ(*,(a30)) NAME
        DO 12 J=1,30
            IF ((NAME(J:J).EQ.' ').OR.(NAME(J:J).EQ.' ')) THEN
                JDOT=J-1
                GO TO 13
            END IF
12    CONTINUE
13    CONTINUE

        WRITE(*,*)'SOLUTION ADDED FOR pH0 ADJUSING? NaOH-1,H2SO4-2,'
        WRITE(*,*)'none-3'
        READ(*,*)o

```

```

IF ((o.NE.1).AND.(o.NE.2).AND.(o.NE.3)) THEN
WRITE(*,*)'INCORRECT WRITTING'
GO TO 40
END IF

```

```

IF (.NOT.((s.EQ.3).AND.(o.EQ.3))) THEN
WRITE(*,*)'VOLUME VAD OF NaOH/H2SO4 ADDED INTO TITRAND D'
WRITE(*,*)' FOR ADJUSTING pH0'
READ(*,*)VAD
WRITE(*,*)'GIVE THE CONCENTRATION OF NaOH/H2SO4 ADDED'
WRITE(*,*)'FOR pH0 ADJUSTING'
READ(*,*)CAD
END IF

```

```

WRITE(*,*)'GIVE pH0'
READ(*,*)pH0

```

```

WRITE(*,*)'GIVE THE NUMBER OF ALL PORTIONS'
READ(*,*)N

```

```

open(unit=7,file=NAME(1:JDOT)//'1.txt',status='UNKNOWN')
open(unit=8,file=NAME(1:JDOT)//'2.txt',status='UNKNOWN')
open(unit=9,file=NAME(1:JDOT)//'3.txt',status='UNKNOWN')

```

```

open(unit=10,file=NAME(1:JDOT)//'1a.txt',status='UNKNOWN')
open(unit=11,file=NAME(1:JDOT)//'2a.txt',status='UNKNOWN')
open(unit=12,file=NAME(1:JDOT)//'3a.txt',status='UNKNOWN')

```

```

IF ((o.EQ.1).OR.(o.EQ.3)) THEN
WRITE(7,14)
14  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(7,15)
15  FORMAT('nb steps',4X,'VP',8X,'VA',8X,'SS',10X,'pH',7X,
#'logI',6X,'logpr1',5X,'logCN',6X,'logDEA',4X,'logAgCN2',7X,
#'y1',9X,'y2',9X,'y3')

WRITE(10,16)
16  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(10,17)
17  FORMAT('nb steps',4X,'VP',8X,'VA',8X,'SS',10X,'pH',7X,
#'logI',6X,'logpr1',5X,'logCN',6X,'logDEA',4X,'logAgCN2',7X,
#'y1',9X,'y2',9X,'y3')

WRITE(8,18)
18  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(8,19)
19  FORMAT(3X,'logAg',5X,'logAgOH',4X,'logAgOH2',3X,'logAgOH3',3X,
#'logAgDEA',2X,'logAgDEA2',4X,'logAgI',4X,'logAgI2',4X,'logAgI3',
#3X,'logAgI4')

WRITE(11,20)
20  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(11,21)
21  FORMAT(3X,'logAg',5X,'logAgOH',4X,'logAgOH2',3X,'logAgOH3',3X,
#'logAgDEA',2X,'logAgDEA2',4X,'logAgI',4X,'logAgI2',4X,'logAgI3',
#3X,'logAgI4')

WRITE(9,22)
22  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)

```

```

WRITE(9,23)
23  FORMAT(3X,'logHCN',5X,'logHDEA',3X,'logAgCN3',4X,'logAgCN4')

WRITE(12,24)
24  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(12,25)
25  FORMAT(3X,'logHCN',5X,'logHDEA',3X,'logAgCN3',4X,'logAgCN4')

else IF (o.EQ.2) THEN

WRITE(7,26)
26  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(7,27)
27  FORMAT('nb steps',2X,'VP',9X,'VA',8X,'SS',10X,'pH',8X,
#logI',6X,'logpr1',6X,'logCN',5X,'logDEA',4X,'logAgCN2',4X,
#logSO4',7X,'y1',9X,'y2',9X,'y3',9X,'y4')

WRITE(10,28)
28  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(10,29)
29  FORMAT('nb steps',2X,'VP',9X,'VA',8X,'SS',10X,'pH',8X,
#logI',6X,'logpr1',6X,'logCN',5X,'logDEA',4X,'logAgCN2',4X,
#logSO4',7X,'y1',9X,'y2',9X,'y3',9X,'y4')

WRITE(8,30)
30  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(8,31)
31  FORMAT(3X,'logAg',5X,'logAgOH',4X,'logAgOH2',3X,'logAgOH3',3X,
#logAgDEA',2X,'logAgDEA2',4X,'logAgI',4X,'logAgI2',4X,'logAgI3',
#3X,'logAgI4')

WRITE(11,32)
32  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(11,33)
33  FORMAT(3X,'logAg',5X,'logAgOH',4X,'logAgOH2',3X,'logAgOH3',3X,
#logAgDEA',2X,'logAgDEA2',4X,'logAgI',4X,'logAgI2',4X,'logAgI3',
#3X,'logAgI4')

WRITE(9,34)
34  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(9,35)
35  FORMAT(2X,'logAgSO4',2X,'logAgSO42',4X,'logHCN',5X,'logHDEA',3X,
#logHSO4',4X,'logAgCN3',3X,'logAgCN4')

WRITE(12,36)
36  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(12,37)
37  FORMAT(2X,'logAgSO4',2X,'logAgSO42',4X,'logHCN',5X,'logHDEA',3X,
#logHSO4',4X,'logAgCN3',3X,'logAgCN4')

END IF

p=1
VA=0.0d0

DO 39 J=1,N
g=0
VP=DBLE(J)*DVP

call DAT

```

```

open(unit=6,file=NAME(1:JDOT)//'.out',status='UNKNOWN')
open(unit=5,file='marcin.dat',status='OLD')
call MINUIT(FCN,0)
close (6)
close (5)

      if (y1.GT.0.0d0) then
        p=2
        call DAT
        open(unit=6,file=NAME(1:JDOT)//'.out',status='UNKNOWN')
        open(unit=5,file='marcin.dat',status='OLD')
        call MINUIT(FCN,0)
        close (6)
        close (5)
      END IF

38  IF (pH.LE.pH0) THEN
      g=1
      VA=VA+DDVA

      call DAT
      open(unit=6,file=NAME(1:JDOT)//'.out',status='UNKNOWN')
      open(unit=5,file='marcin.dat',status='OLD')
      call MINUIT(FCN,0)
      close (6)
      close (5)

      if (y1.GT.0.0d0) then
        p=2
        call DAT
        open(unit=6,file=NAME(1:JDOT)//'.out',status='UNKNOWN')
        open(unit=5,file='marcin.dat',status='OLD')
        call MINUIT(FCN,0)
        close (6)
        close (5)
      END IF

      GO TO 38
    END IF
39  CONTINUE
      close (7)
      close (8)
      close (9)

      close (10)
      close (11)
      close (12)

    END IF
c*****THE END OF PH - STATIC TITRATION LOOP*****

40  STOP
    END

subroutine FCN (NPAR,GIN,FVAL,X,IFLAG)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,L,N,O-Z)
DOUBLE PRECISION I
Integer N
PARAMETER (Nmax=40)

```

common YY(Nmax),VADmin,DVAD,VADmax,CAD,VAD,CP,VP,DVP,CA,VA,DDVA,VD
 common CKI,CKCN,CDEA,N,s,o,p,g
 common ICN,IDEA,pH,ISO4,IL,lAgCN2,lpr1,pH0,J,y1,y2,y3,y4
 DIMENSION X(*),GIN(*)

CN=10.0d0**(X(1))
 DEA=10.0d0**(X(2))
 pH=X(3)
 IF (((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2)).OR.((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2))) THEN
 SO4=10.0d0**(X(4))
 END IF
 IF (s.EQ.3) THEN
 I=10.0d0**(X(5))
 END IF
 IF ((s.EQ.3).AND.(p.EQ.1)) THEN
 AgCN2=10.0d0**(X(6))
 ELSE IF ((s.EQ.3).AND.(p.EQ.2)) THEN
 c TWO-PHASE SYSTEM WITH AgI PRECIPITATE
 c pr1 = concentration of AgI precipitate
 pr1=10.0d0**(X(6))
 END IF

c IONIC PRODUCT FOR WATER
 Kw=1.0d-14
 H=10.0d0**(-pH)
 OH=Kw/H

IF (s.EQ.1) THEN
 W=VD
 ELSE IF (s.EQ.2) THEN
 W=VD+VAD
 ELSE IF (((s.EQ.3).AND.(o.EQ.1)).OR.((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2))) THEN
 W=VD+VAD+VP+VA
 ELSE IF ((s.EQ.3).AND.(o.EQ.3)) THEN
 W=VD+VP+VA
 END IF

IF ((s.EQ.1).OR.(s.EQ.2)) THEN
 K=(CKCN*VD+CKI*VD)/W
 I=(CKI*VD)/W
 ELSE IF (s.EQ.3) THEN
 K=(CKCN*VD+CKI*VD)/W
 NO3=(CP*VP)/W
 END IF

c CONCENTRATION OF SODIUM IONS
 IF ((s.EQ.2).AND.(o.EQ.1)) THEN
 Na=CAD*VAD/W
 ELSE IF ((s.EQ.1).OR.((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2))) THEN
 Na=0.0d0
 ELSE IF ((s.EQ.3).AND.(o.EQ.1)) THEN
 c (a) for the system with NaOH as AD
 Na=(CA*VA+CAD*VAD)/W
 ELSE IF (((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2)).OR.((s.EQ.3).AND.(o.EQ.3))) THEN
 c (b) for the system with H2SO4 as AD or with none
 Na=(CA*VA)/W
 END IF

```

HCN=(10.d0**9.2d0)*H*CN
HDEA=(10.0d0**8.95d0)*H*DEA

IF (((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2)).OR.((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2))) THEN
HSO4=(10.0d0**1.8d0)*H*SO4
END IF

IF ((s.EQ.3).AND.(p.EQ.1)) THEN
Ag=AgCN2/((10.0d0**21.1d0)*CN**2.0d0)
ELSE IF ((s.EQ.3).AND.(p.EQ.2)) THEN
c ... in presence of AgI
Ag=10.0d0**(-16.08d0)/I
AgCN2=(10.0d0**21.1d0)*Ag*(CN**2.0d0)
END IF
IF (s.EQ.3) THEN
AgOH=(10.0d0**2.3d0)*Ag*OH
AgOH2=(10.0d0**3.6d0)*Ag*(OH**2.0d0)
AgOH3=(10.0d0**4.8d0)*Ag*(OH**3.0d0)
AgCN3=(10.0d0**21.9d0)*Ag*(CN**3.0d0)
AgCN4=(10.0d0**20.7d0)*Ag*(CN**4.0d0)
AgI=(10.0d0**6.58d0)*Ag*I
AgI2=(10.0d0**11.74d0)*Ag*(I**2.0d0)
AgI3=(10.0d0**13.68d0)*Ag*(I**3.0d0)
AgI4=(10.0d0**14.0d0)*Ag*(I**4.0d0)
AgDEA=(10.0d0**3.48d0)*Ag*DEA
AgDEA2=(10.0d0**5.60d0)*Ag*(DEA**2.0d0)
HDEA=(10.0d0**8.95d0)*H*DEA
END IF

IF ((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2)) THEN
AgSO4=(10.0d0**0.23d0)*Ag*SO4
AgSO42=(10.0d0**0.28d0)*Ag*(SO4**2.0d0)
END IF

IF ((s.EQ.1).OR.(s.EQ.2)) THEN
c Concentration balances for cyanide and DEA on the stage of AD addition
F1=CN+HCN-CKCN*VD/W
F2=DEA+HDEA-(CDEA*VD)/W
ELSE IF (s.EQ.3) THEN
c Concentration balances for cyanide and DEA on the stage
c of PT and AT addition
F1=CN+HCN+2.0d0*AgCN2+3.0d0*AgCN3+4.0d0*AgCN4
#-(CKCN*VD)/W
F2=DEA+HDEA+AgDEA+2.0d0*AgDEA2-(CDEA*VD)/W
END IF

c CHARGE BALANCE
IF (s.EQ.1) THEN
F3=-CN+H-OH+K-I+HDEA
ELSE IF ((s.EQ.2).AND.(o.EQ.1)) THEN
c Charge balance with NaOH as AD
F3=-CN+H-OH+K-I+Na+HDEA
ELSE IF ((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2)) THEN
c Charge balance with H2SO4 as AD
F3=-CN+H-OH+K-I+HDEA-HSO4-2.0d0*SO4
ELSE IF (((s.EQ.3).AND.(o.EQ.1)).OR.((s.EQ.3).AND.(o.EQ.3))) THEN
c Charge balance on the stage of PT and AT addition and NaOH as AD
F3=Ag-AgOH2-2.0d0*AgOH3-AgCN2-2.0d0*AgCN3
#-3.0d0*AgCN4-CN+H-OH+K-AgI2-2.0d0*AgI3-3.0d0*AgI4

```

```

#+AgDEA+AgDEA2-I+HDEA+Na-NO3
ELSE IF ((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2)) THEN
c Charge balance on the stage of PT and AT addition and H2SO4 as AD
F3=Ag-AgOH2-2.0d0*AgOH3-AgCN2-2.0d0*AgCN3
#-3.0d0*AgCN4-CN+H-OH+K-AgI2-2.0d0*AgI3-3.0d0*AgI4
#+AgDEA+AgDEA2-I+HDEA+Na-NO3-HSO4-2.0d0*SO4-AgSO4
#-3.0d0*AgSO42
END IF

c Concentration balance for SO4 on the stage of AD addition (H2SO4 as AD)
IF ((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2)) THEN
F4=SO4+HSO4-(CAD*VAD)/W
ELSE IF ((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2)) THEN
c Concentration balance for SO4 on the stage of PT and AT addition
c (H2SO4 as AD)
F4=SO4+HSO4+AgSO4+2.0d0*AgSO42-(CAD*VAD)/W
END IF

IF (s.EQ.3) THEN
c Concentration balance for Ag in homogenous system (y1<1 for AgI)...
c ...in presence of NaOH as AD
F5=Ag+AgOH+AgOH2+AgOH3+AgCN2+AgCN3+AgCN4
#+AgI+AgI2+AgI3+AgI4+AgDEA+AgDEA2-(CP*VP)/W
END IF
IF ((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2)) THEN
c ... or in presence of H2SO4
F5=F5+AgSO4+AgSO42
END IF
IF ((s.EQ.3).AND.(p.EQ.2)) THEN
c ... or in presence of AgI as pr1
F5=F5+pr1
END IF

c Concentration balance for iodide...
c ...in homogenous system (IP1 < Kso1)
IF (s.EQ.3) THEN
F6=I+AgI+2.0d0*AgI2+3.0d0*AgI3+4.0d0*AgI4
#-(CKI*VD)/W
END IF
c ... or in presence of AgI as pr1
IF ((s.EQ.3).AND.(p.EQ.2)) THEN
F6=F6+pr1
END IF

c Sum of squares (SS)

IF (s.EQ.1) THEN
SS=F1**2.0d0+F2**2.0d0+F3**2.0d0
ELSE IF ((s.EQ.2).AND.(o.EQ.1)) THEN
SS=F1**2.d0+F2**2.d0+F3**2.0d0
ELSE IF ((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2)) THEN
SS=F1**2.d0+F2**2.d0+F3**2.0d0+F4**2.0d0
ELSE IF (((s.EQ.3).AND.(o.EQ.1)).OR((s.EQ.3).AND.(o.EQ.3))) THEN
SS=F1**2.d0+F2**2.d0+F3**2.0d0+F5**2.0d0+F6**2.0d0
ELSE IF ((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2)) THEN
SS=F1**2.d0+F2**2.d0+F3**2.0d0+F4**2.0d0+F5**2.0d0+F6**2.0d0
END IF

IF (IFLAG.GT.3) GOTO 69

```



```

IF (IFLAG.eq.3) THEN

ICN=Dlog10(CN)
IHCN=Dlog10(HCN)
II=Dlog10(I)
IDEA=Dlog10(DEA)
IHDEA=Dlog10(HDEA)

IF (((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2)).OR.((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2))) THEN
IHSO4=Dlog10(HSO4)
ISO4=Dlog10(SO4)
END IF

IF (s.EQ.3) THEN

pKsoAgCN=15.8d0
pKsoAgI=16.08d0
pKsoAgOH=7.84d0
pKsoAg2SO4=4.83d0

IIP1=Dlog10(Ag*I)
y1=IIP1+pKsoAgI
IIP2=Dlog10(Ag*CN)
y2=IIP2+pKsoAgCN
IIP3=Dlog10(Ag*OH)
y3=IIP3+pKsoAgOH
  IF (o.EQ.2) THEN
    IIP4=Dlog10((Ag**2.0d0)*SO4)
    y4=IIP4+pKsoAg2SO4
  END IF

IAgCN2=Dlog10(AgCN2)
IAg=Dlog10(Ag)
II=Dlog10(I)
IAgOH=Dlog10(AgOH)
IAgOH2=Dlog10(AgOH2)
IAgOH3=Dlog10(AgOH3)
IAgCN3=Dlog10(AgCN3)
IAgCN4=Dlog10(AgCN4)
IAgI=Dlog10(AgI)
IAgI2=Dlog10(AgI2)
IAgI3=Dlog10(AgI3)
IAgI4=Dlog10(AgI4)
IAgDEA=Dlog10(AgDEA)
IAgDEA2=Dlog10(AgDEA2)
END IF

IF((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2)) THEN
IAgSO4=Dlog10(AgSO4)
IAgSO42=Dlog10(AgSO42)
END IF

IF((s.EQ.3).AND.(p.EQ.2)) THEN
Ipr1=Dlog10(pr1)
END IF

c*****OUTPUT THE DATA FROM BEGINING pH DETERMINATION*****
IF (s.EQ.1) THEN
  WRITE(7,41)VD,SS,pH,IHCN,ICN,II,IHDEA,IDEA
41  FORMAT(F10.5,2X,E10.3,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,

```

```

#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)
c*****THE END OF SEGMENTS*****

c*****OUTPUT THE DATA FROM CLASSICAL TITRATION*****

ELSE IF ((s.EQ.2).AND.(o.EQ.1)) THEN
WRITE(7,42)VAD,SS,pH,IHCN,ICN,II,IHDEA,IDEA
42 FORMAT(F10.5,1X,E10.3,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5
#,1X,F10.5,1X,F10.5)

ELSE IF ((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2)) THEN
WRITE(7,43)VAD,SS,pH,IHCN,ICN,II,IHDEA,IDEA,IHSO4,ISO4
43 FORMAT(F10.5,1X,E10.3,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5
#,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

c*****THE END OF SEGMENTS*****

c*****OUTPUT THE DATA FROM PH - STATIC TITRATION*****
ELSE IF (s.EQ.3) THEN

IF ((o.EQ.1).OR.(o.EQ.3)) THEN

IF ((p.EQ.1).AND.(y1.LT.0)) THEN

WRITE(7,44)J,VP,VA,SS,pH,II,ICN,IDEA,IAGCN2,
#y1,y2,y3
44 FORMAT(I3,2X,F10.5,1X,F10.5,1X,E10.3,1X,F10.5,
#1X,F10.5,5X,'none',3X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

WRITE(8,45)IAG,IAGOH,IAGOH2,IAGOH3,IAGDEA,IAGDEA2,
#IAGI,IAGI2,IAGI3,IAGI4
45 FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,
#1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

WRITE(9,46)IHCN,IHDEA,IAGCN3,IAGCN4
46 FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

IF ((G.EQ.0).OR.(pH.GE.PH0)) THEN
WRITE(10,47)J,VP,VA,SS,pH,II,ICN,IDEA,IAGCN2,
#y1,y2,y3
47 FORMAT(I3,2X,F10.5,1X,F10.5,1X,E10.3,1X,F10.5,
#1X,F10.5,5X,'none',3X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

WRITE(11,48)IAG,IAGOH,IAGOH2,IAGOH3,IAGDEA,IAGDEA2,
#IAGI,IAGI2,IAGI3,IAGI4
48 FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,
#1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

WRITE(12,50)IHCN,IHDEA,IAGCN3,IAGCN4
50 FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

END IF

ELSE IF (p.EQ.2) THEN

WRITE(7,51)J,VP,VA,SS,pH,II,Ipr1,ICN,IDEA,IAGCN2,y1

```

```

#y2,y3
51  FORMAT(I3,2X,F10.5,1X,F10.5,1X,E10.3,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5)

      WRITE(8,52)lAg,lAgOH,lAgOH2,lAgOH3,lAgDEA,lAgDEA2,
#lAgI,lAgI2,lAgI3,lAgI4
52  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,
#1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

      WRITE(9,53)lHCN,lHDEA,lAgCN3,lAgCN4
53  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

      IF ((g.EQ.0).OR.(pH.GE.pH0)) THEN
      WRITE(10,54)J,VP,VA,SS,pH,IL,lpr1,lCN,lDEA,lAgCN2,
#y1,y2,y3
54  FORMAT(I3,2X,F10.5,1X,F10.5,1X,E10.3,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5)

      WRITE(11,55)lAg,lAgOH,lAgOH2,lAgOH3,lAgDEA,lAgDEA2,
#lAgI,lAgI2,lAgI3,lAgI4
55  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,
#1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

      WRITE(12,56)lHCN,lHDEA,lAgCN3,lAgCN4
56  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

      END IF

      END IF

      ELSE IF (o.EQ.2) THEN

      IF ((p.EQ.1).AND.(y1.LT.0)) THEN

      WRITE(7,57)J,VP,VA,SS,pH,IL,lCN,lDEA,lAgCN2,lSO4,y1,y2,
#y3,y4
57  FORMAT(I3,2X,F10.5,1X,F10.5,1X,E10.3,1X,F10.5,1X,F10.5,
#5X,'none',3X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

      WRITE(8,58)lAg,lAgOH,lAgOH2,lAgOH3,lAgDEA,lAgDEA2,
#lAgI,lAgI2,lAgI3,lAgI4
58  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

      WRITE(9,59)lAgSO4,lAgSO42,lHCN,lHDEA,lHSO4,lAgCN3,lAgCN4
59  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5
#,1X,F10.5)

      IF ((g.EQ.0).OR.(pH.GE.pH0)) THEN
      WRITE(10,60)J,VP,VA,SS,pH,IL,lCN,lDEA,lAgCN2,lSO4,y1,y2,
#y3,y4
60  FORMAT(I3,2X,F10.5,1X,F10.5,1X,E10.3,1X,F10.5,1X,F10.5,
#5X,'none',3X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

      WRITE(11,61)lAg,lAgOH,lAgOH2,lAgOH3,lAgDEA,lAgDEA2,

```

```

#lAgI,lAgI2,lAgI3,lAgI4
61  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

WRITE(12,62)lAgSO4,lAgSO42,lHCN,lHDEA,lHSO4,lAgCN3,lAgCN4
62  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5
#,1X,F10.5)

END IF

ELSE IF (p.EQ.2) THEN

WRITE(7,63)J,VP,VA,SS,pH,II,lpr1,ICN,IDEA,lAgCN2,ISO4,y1,
#y2,y3,y4
63  FORMAT(I3,2X,F10.5,1X,F10.5,1X,E10.3,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5)

WRITE(8,64)lAg,lAgOH,lAgOH2,lAgOH3,lAgDEA,lAgDEA2,
#lAgI,lAgI2,lAgI3,lAgI4
64  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

WRITE(9,65)lAgSO4,lAgSO42,lHCN,lHDEA,lHSO4,lAgCN3,lAgCN4
65  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5
#,1X,F10.5)

IF ((g.EQ.0).OR.(pH.GE.pH0)) THEN
WRITE(10,66)J,VP,VA,SS,pH,II,lpr1,ICN,IDEA,lAgCN2,ISO4,y1,y2,
#y3,y4
66  FORMAT(I3,2X,F10.5,1X,F10.5,1X,E10.3,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5)

WRITE(11,67)lAg,lAgOH,lAgOH2,lAgOH3,lAgDEA,lAgDEA2,
#lAgI,lAgI2,lAgI3,lAgI4
67  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

WRITE(12,68)lAgSO4,lAgSO42,lHCN,lHDEA,lHSO4,lAgCN3,lAgCN4
68  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5
#,1X,F10.5)

END IF

END IF

END IF

END IF

c*****THE END OF SEGMENTS*****

YY(1)=ICN
YY(2)=IDEA
YY(3)=pH

IF (((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2)).OR.((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2))) THEN
YY(4)=ISO4

```

```

END IF

IF(s.EQ.3) THEN
YY(5)=II
END IF

IF((s.EQ.3).AND.(p.EQ.1)) THEN
YY(6)=-Dlog10(AgCN2)
ELSE IF ((s.EQ.2).AND.(p.EQ.2)) THEN
YY(6)=lpr1
END IF

END IF
c  end of third iflag
69  CONTINUE
FVAL=SS
RETURN
END

subroutine DAT (NPAR,GIN,FVAL,X,IFLAG)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,L,N,O-Z)
DOUBLE PRECISION I
Integer N
PARAMETER (Nmax=40)
common YY(Nmax),VADmin,DVAD,VADmax,CAD,VAD,CP,VP,DVP,CA,VA,DDVA,VD
common CKI,CKCN,CDEA,N,s,o,p,g
common ICN,IIDEA,pH,ISO4,II,lAgCN2,lpr1,pH0,J,y1,y2,y3,y4
CHARACTER NAME*30
open(unit=5,file='marcin.dat',status='UNKNOWN')
write (5,70)
70  FORMAT(10HPARAMETERS)
WRITE(5,71)ICN
71  FORMAT(8H1,'ICN',,D11.4,7H,0.01D0)
WRITE(5,72)IIDEA
72  FORMAT(9H2,'IIDEA',,D11.4,7H,0.01D0)
WRITE(5,73)pH
73  FORMAT(7H3,'pH',,D11.4,7H,0.01D0)
IF (((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2)).OR.((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2))) THEN
write(5,74)ISO4
74  FORMAT(9H4,'ISO4',,D11.4,7H,0.01D0)
END IF
IF(s.EQ.3) THEN
WRITE(5,75)II
75  FORMAT(7H5,'II',,D11.4,7H,0.01D0)
END IF
IF((s.EQ.3).AND.(p.EQ.1)) THEN
write(5,76)lAgCN2
76  FORMAT(11H6,'lAgCN2',,D11.4,7H,0.01D0)
ELSE IF ((s.EQ.3).AND.(p.EQ.2)) THEN
write(5,77)lpr1
77  FORMAT(9H6,'lpr1',,D11.4,7H,0.01D0)
END IF

WRITE(5,78)
78  FORMAT(/,15Hset strategy 2,)
WRITE(5,79)
79  FORMAT(17Hset err 0.1D-200,)
WRITE(5,80)
80  FORMAT(12Hmigrad 1000,)
WRITE(5,81)

```

```
81  FORMAT(13Hsimplex 1000,)  
    WRITE(5,82)  
82  FORMAT(7Hreturn,)  
    WRITE(5,83)  
83  FORMAT(4Hstop)  
    CLOSE (5)  
  
    RETURN  
    END
```