P.P.H.U. CERKO s.c.

POLITECHNIKA KRAKOWSKA
im. Tadeusza Kościuszki
WYDZIAŁ INŻYNIERII I TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

PRACA DOKTORSKA

Mgr inż. Agnieszka Dobkowska

MODELOWANIE MATEMATYCZNE I BADANIA FIZYKOCHEMICZNE RÓWNOWAG KWASOWO-ZASADOWYCH W UKŁADACH ELEKTROLITYCZNYCH

Pracę wykonano
w firmie P.P.H.U. CERKO s.c.

Promotor pracy:
dr hab. Tadeusz Michałowski

Gdańsk 2012

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Dziękuję promotorowi, Panu dr hab. Tadeuszowi Michałowskiemu za wszelką pomoc, cierpliwość, cenne rady i wskazówki.

W sposób szczególny pragnę podziękować Panu dr Bogusławowi Pilarskiemu, prezesowi firmy CERKO, za umożliwienie mi wykonania badań do niniejszej pracy, za wartościowe dyskusje oraz nieocenioną życzliwość, pomoc i wsparcie na każdym etapie powstawania niniejszej pracy.

Serdeczne i gorące podziękowania składam moim ukochanym Rodzicom, za wszystko.

Dziękuję wszystkim tym, których życzliwość, pomoc i wsparcie przyczyniły się do powstania tej pracy.

Agnieszka Dobkowska

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

SPIS TREŚCI

Streszczenie w języku polskim ……. 5

Abstract …… …… 7

Wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń …….…… 9

1. WSTĘP ……..…….. 11

2. PRZEDMIOT I CEL PRACY ..…….……..… 13

3. ILOŚCIOWY OPIS UKŁADÓW ELEKTROLITYCZNYCH …… 17

3.1. Uwagi ogólne …… 17

3.2. Zastosowania GATES w badaniach doświadczalnych ……... 24

3.2.1. Badania złożonych układów kwasowo-zasadowych ……. 24

3.2.2. Opracowanie zmodyfikowanych metod Grana w zastosowaniu do układów redoksowych ……...…… 29

4. CHARAKTERYSTYKA UKŁADÓW ELEKTROLITYCZNYCH ..…… 31

4.1. Binarne układy rozpuszczalników ……...…… 31

4.2. Funkcja nadmiarowa Gibbsa a pK_i ……..……...… 34

4.3. Oddziaływania solut – solwent w układach binarnych rozpuszczalników …….. 35

4.4. Analiza korelacyjna ……..……... 37

4.5. Właściwości kwasowo-zasadowe stosowanych rozpuszczalników ……. 39

5. PRZEGLĄD METOD WYZNACZANIA pK_i ……...…….…… 45

5.1. Wprowadzenie …….. 45

5.2. Metody potencjometryczne ……... 49

5.3. Metody spektrofotometryczno-potencjometryczne …….. 51

5.4. Metody konduktometryczne ……. 53

5.5. Inne metody …….. 54

6. METODOLOGIA PROWADZONYCH BADAŃ I CHARAKTERYSTYKA UKŁADÓW ……..…..… 58

6.1. Miareczkowania naprzemienne bez modyfikatora pH …….....…... 58

6.2. Miareczkowania naprzemienne z modyfikatorem pH …….....…… 61

7. FUNKCJE x = x(V) W BINARNYCH UKŁADACH ROZPUSZCZALNIKÓW …...…. 64

8. FORMUŁOWANIE FUNKCJI TYPU HENDERSONA-HASSELBALCHA DLA KWASÓW POLIPROTONOWYCH …….…..…….…... 66

8.1. Wyznaczanie pK_i dla kwasów diprotonowych ……. 66

8.2. Wyznaczanie pK_i dla kwasów triprotonowych ……...…. 68

9. MODELOWANIE FUNKCJI $pK_i = pK_i(x)$ ……...……..….. 70

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

10. METODA IZOHYDRYCZNA …… 72
11. FORMUŁOWANIE WARUNKÓW STAŁOŚCI pH …… 78
12. ALKALICZNOŚĆ CAŁKOWITA (TAL) I WĘGLANOWA (CA) …… 80
12.1 Modele stosowane w alkaliczności całkowitej (TAL) …… 81
12.2. Alkaliczność węglanowa (CA) …… 83
12.3. Formułowanie funkcji typu Grana …… 83
12.3.1. Równania V = V(pH) i ich uproszczenia …… 83
12.3.2. Zmodyfikowane funkcje Grana …… 87
13. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA …… 90
13.1. Odczynniki …… 90
13.2. Aparatura i sprzęt laboratoryjny …… 91
13.3. Wykaz skrótów, stosowanych w części eksperymentalnej …… 93
13.4. Metoda miareczkowań naprzemiennych bez modyfikatora …… 94
13.4.1. Procedura pomiarowa …… 94
13.4.2. Badane kwasy organiczne …… 95
13.4.3. Wyniki doświadczalne …… 99
13.5. Metoda miareczkowań naprzemiennych z modyfikatorem …… 112
13.5.1. Procedura pomiarowa …… 112
13.5.2. Wyniki doświadczalne …… 113
13.6. Metoda izohydryczna …… 126
13.6.1. Aparatura i odczynniki …… 126
13.6.2. Miareczkowania w roztworach wodnych …… 127
13.6.2.1. Przygotowanie roztworów …… 127
13.6.2.2. Procedura pomiarowa i obliczeniowa …… 127
13.6.2.3. Wyniki doświadczalne …… 129
13.6.3. Miareczkowania w obecności elektrolitu podstawowego …… 132
13.6.3.1. Przygotowanie roztworów …… 133
13.6.3.2. Procedura pomiarowa i obliczeniowa …… 133
13.6.3.3. Wyniki doświadczalne …… 133
13.6.4. Miareczkowania izohydryczne w układach binarnych …… 141
13.6.4.1. Przygotowanie roztworów …… 141
13.6.4.2. Procedura pomiarowa i obliczeniowa …… 141
13.6.4.3. Wyniki doświadczalne …… 142
13.7. Metoda oznaczania alkaliczności całkowitej (TAL) i węglanowej (CA) …… 148

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

13.7.1. Procedura pomiarowa …… 148
13.7.2. Wyniki doświadczalne …….…… 149
14. PODSUMOWANIE I WNIOSKI …...……...…..…… 155
15. PIŚMIENNICTWO CYTOWANE ……...……...….. 160
16. SPIS DOROBKU NAUKOWEGO …….……... 175
16.1. Publikacje …….…… 175
16.2. Wystąpienia konferencyjne ……..… 175
17. ZAŁĄCZNIKI …… 177
17.1. Spis załączników …….……..… 177

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Streszczenie w języku polskim

Praca dotyczy modelowania matematycznego i badań fizykochemicznych równowag kwasowo-zasadowych w układach elektrolitycznych. Zasugerowano i zastosowano nowe metody wyznaczania parametrów fizykochemicznych, takich jak stałe i parametry kwasowości słabych kwasów organicznych mono- i poliprotonowych w binarnych układach rozpuszczalników, roztworach wodnych i rozpuszczalnikach organicznych. Zaproponowano także modele, pozwalające na wyznaczenie współczynników aktywności jonów wodorowych. W pracy przedstawiono oryginalne modele matematyczne, na których oparte są nowatorskie metody wyznaczania parametrów fizykochemicznych.

W części teoretycznej przedstawiono uogólnione podejście do układów elektrolitycznych (*Generalized Approach To Electrolytic Systems*, GATES), opracowane i sformułowane przez Michałowskiego, postrzegane jako uniwersalne narzędzie, które umożliwia termodynamiczny opis układów elektrolitycznych o dowolnym stopniu złożoności.

W części teoretycznej zaprezentowano dwa warianty nowej, pH-metrycznej metody wyznaczania stałych kwasowości i tzw. parametrów kwasowości, $pK_i = pK_i(x)$, słabych kwasów organicznych H_nL. Pierwsza z możliwości opiera się na wynikach, uzyskanych z naprzemiennych miareczkowań pH-metrycznych, wykonywanych w układzie dwóch roztworów badanego kwasu H_nL, o tych samych stężeniach, rozpuszczonego w różnych rozpuszczalnikach, bez modyfikatora pH. W wariancie drugim, do rozważanego układu wprowadzono modyfikator pH. Zastosowanie modyfikatora pH pozwala na sformułowanie zależności $pK_i = pK_i(x)$ dla kolejnych stałych dysocjacji kwasów poliprotonowych. Następnie zaproponowano nową, niezwykle czułą metodę, opartą na koncepcji roztworów izohydrycznych, sformalizowaną po raz pierwszy przez Michałowskiego. Metoda ta pozwala na wyznaczanie i sprawdzanie poprawności wartości pK_1 w roztworach wodnych oraz układach binarnych. Przedstawiono także nowe, oryginalne rozwiązania matematyczne dotyczące alkaliczności węglanowej (*Carbonate Alkalinity*, CA) i alkaliczności całkowitej (*Total ALkalinity*, TAL), oparte na formalizmie zaproponowanym przez Michałowskiego.

W części eksperymentalnej w pierwszej kolejności wyznaczono zależności funkcyjne $pK_1 = pK_1(x)$, na podstawie danych doświadczalnych, uzyskanych z wyników naprzemiennych miareczkowań pH-metrycznych, wykonanych w binarnych układach rozpuszczalników, w metodzie bez modyfikatora pH. Przedstawiono także rozszerzenie tej metody, tj. metodę z modyfikatorem pH, pozwalającą na wyznaczenie kolejnych stałych i parametrów kwasowości $pK_i = pK_i(x)$ dla kwasów poliprotonowych. Opracowano i zaprezentowano także zaawansowany system wewnętrznej walidacji obu metod. Wykazano,

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

iż stosowane funkcje aproksymacyjne, w szczególności funkcje zaproponowane przez Michałowskiego, są idealne do celów modelowania matematycznego uzyskanych zależności funkcyjnych $pK_i = pK_i(x)$. Wyniki, uzyskane dla wyznaczonych stałych i parametrów kwasowości, są powtarzalne w serii kolejnych pomiarów. Wyznaczone wartości pK_i, odnoszące się do roztworów wodnych, wykazują bardzo dobrą zgodność z dostępnymi danymi literaturowymi i danymi, cytowanymi w Internecie. Proponowane rozwiązania, pozwalające na sformułowanie zależności funkcyjnych $pK_i = pK_i(x)$, są nowością w dotychczas wydanej literaturze naukowej.

Metodę izohydryczną, odpowiednią do wyznaczania i walidacji stałych równowagi słabych kwasów organicznych w roztworach wodnych, rozszerzono na układy binarne rozpuszczalników oraz układy, zawierające dodatek elektrolitu podstawowego. W pracy wykazano, że metoda izohydryczna jest użytecznym narzędziem analitycznym, stosowanym w badaniach równowag kwasowo-zasadowych w roztworach. Dowiedziono także, że metoda ta może być cenna jako narzędzie, przydatne do sprawdzania poprawności wyznaczonych wcześniej parametrów i stałych kwasowości. We wszystkich przypadkach, przydatność i poprawność zaproponowanej metody potwierdzono doświadczalnie.

W pracy przedstawiono także nową, spójną metodę, dotyczącą alkaliczności węglanowej *(CAL)* i całkowitej *(TA)*. Jedną z głównych nowości tej metody jest fakt, że oprócz wyznaczenia objętości równoważnikowych, daje ona możliwość obliczenia wartości współczynnika aktywności (γ) jonów wodorowych, który z kolei pozwala na obliczenie wartości hybrydowych/stężeniowych stałych dysocjacji dla kwasu węglowego, a także hybrydowej/stężeniowej wartości iloczynu jonowego wody, na podstawie jednej krzywej miareczkowania pH-metrycznego. Stosowane procedury mogą być także rozszerzone na sole inne niż węglany oraz na układy rzeczywiste (wody naturalne, napoje gazowane, układy biologiczne).

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Abstract

The paper concerns mathematical modelling and physicochemical research on acid-base equilibria in electrolytic systems. A new approach is suggested and applied for determination of acidity constants and acidity parameters for some mono- and polyprotic organic weak acids dissolved in binary-solvent systems, in aqueous solutions and in pure organic solvents. The models are designed also for evaluation of hydrogen ions activity coefficients. The paper provides original mathematical models, which the novel methods of physicochemical parameters determination are based on.

The theoretical part of this thesis is put in context with the Generalized Approach To Electrolytic Systems (GATES), devised and formulated by Michałowski, and perceived as an universal tool, providing the possibility of thermodynamic description of electrolytic systems of any degree of complexity.

In the theoretical part, a new pH-metric method of determination of acidity constants and so-called acidity parameters, $pK_i = pK_i(x)$ of weak organic acid, H_nL, is presented in two options. The first option is based on results of pH titrations made in the system of mutually mixed two solutions of the same acid H_nL, of the same concentration, dissolved in different solvents, in absence of a pH modifier. In the second option, a pH-modifier is involved in the systems considered. Application of the modifier enables to formulate the $pK_i = pK_i(x)$ relationships for consecutive dissociation steps of polyprotic acids. Next, the paper provides a new, very sensitive method, based on the isohydric solution concept, formalized by Michałowski, that appeared to be suitable for determination and validation of pK_1 values in aqueous solutions and binary solvent systems. A new, original formulation for the carbonate alkalinity (CA) and the total alkalinity (TAL), based on mathematical models proposed by Michałowski, is also introduced

On the basis experimental data obtained in binary-solvent systems, the $pK_1 = pK_1(x)$ relationships were formulated first for results of mutual pH titrations, obtained for the systems not involving pH-modifier. There is also its extension introduced – the method with pH-modifier, enabling the determination of successive acidity constants and acidity parameters $pK_i = pK_i(x)$ for polyprotic acids. Some criteria of validity of the results thus obtained are also presented. The approximating functions applied for modeling purposes, especially those proposed recently by Michałowski, appeared to be well-fitted to experimental data. The results for acidity constants obtained are repeatable in the series of successive measurements. The pK_i values thus evaluated, referred to aqueous systems, are comparable with ones found

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

in literature and Internet. The formulation of $pK_i = pK_i(x)$ relationships is a novelty in scientific literature issued hitherto.

The isohydric method, suitable for determination and validation of acidity constants of weak organic acids in aqueous solutions, was extended on binary-solvent systems, and some systems containing a basal electrolyte. The paper proves that the isohydric method is a useful analytical tool, applicable in the study of solution equilibria. It is also shown that the method can be valuable as a tool useful for checking the validity of previously determined acidity parameters and acidity constants. In all instances, the usefulness and correctness of the method applied was confirmed experimentally.

The paper provides also the new, consistent formulation for total alkalinity (TA) and carbonate alkalinity (CAL). Except the equivalence volumes determination, one of the main novelties of the method proposed is the possibility of determination of activity coefficient of hydrogen ions (γ), which enables also to calculate the hybrid equilibrium constants and concentration constants (K_1, K_2) for carbonic acid and ion product of water (K_W), from the single pH titration curve. The procedure applied can also be extended on the salts other than carbonates and for examination of natural systems (municipal and industrial waters, carbonated soft drinks and wines, and different biological systems).

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

\Wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń

A – rozpuszczalnik organiczny

α – stopień dysocjacji

B – rozpuszczalnik organiczny ($B \neq A$)

C – stężenie składnika w titrancie [mol/L]

C_0 – stężenie początkowe składnika w titrandzie [mol/L]

CE – elektroforeza kapilarna

CZE – strefowa elektroforeza kapilarna

D – titrand

δ – przesunięcie chemiczne (w NMR) [ppm]

E – potencjał [mV]

ε – względna przenikalność elektryczna (stała dielektryczna) [F/m]

Φ – ułamek zmiareczkowania

γ – współczynnik aktywności jonów wodorowych

HL – słaby kwas organiczny monoprotonowy

H_nL – słaby kwas organiczny wieloprotonowy

HPLC – wysokosprawna chromatografia cieczowa

I – moc jonowa roztworu [mol/L]

κ – przewodnictwo właściwe [S/m]

LSM (Least Squares Method) – metoda najmniejszych kwadratów

Λ – przewodnictwo molowe [$S \cdot m^2/mol$]

Λ_0 – graniczne przewodnictwo molowe [$S \cdot m^2/mol$]

K_i – stała dysocjacji

^{1}H-NMR – protonowy magnetyczny rezonans jądrowy

μ – moment dipolowy [C·m]

μ_e – efektywna ruchliwość jonu [$m^2/s \cdot V$]

$pK_i = -\log K_i$

$pK_i(0)$, $pK_i(1)$ – stałe kwasowości w czystych rozpuszczalnikach

$pK_i(x)$ – parametr kwasowości w układach binarnych

q – max {j} w zbiorze { H_jL^{-n+j} }

RP – odwrócony układ faz

T – titrant

T – temperatura [K]

V – objętość [mL]

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

W – woda

x (= x_A lub x_B) – ułamek molowy rozpuszczalnika organicznego o większej masie molowej

Z – modyfikator pH

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

1. WSTĘP

Wiedza o parametrach fizykochemicznych, takich jak stałe dysocjacji kwasów i współczynnik aktywności jonów wodorowych w układach elektrolitycznych, jest niezwykle istotna z poznawczego, jak i analitycznego punktu widzenia. Dotyczy to w szczególności roztworów w binarnych układach rozpuszczalników.

Dysocjację kwasów H_nL (n = 1,2,…) w roztworach wyrażają wartości $pK_i = -\log K_i$. Wartości K_1, jako stałe dysocjacji odniesione do kwasów jednoprotonowych (HL, q = n = 1) lub K_i (i = 1,...,q) jako kolejne stałe dysocjacji dla kwasów wieloprotonowych, dotyczą roztworów tych kwasów w rozpuszczalnikach, utworzonych z pojedynczej substancji („czystego" rozpuszczalnika), np. wody, metanolu. Desygnat „stała" jest tu – do pewnego stopnia – iluzoryczny, gdyż wartości tych „stałych" zależą od temperatury *T* i mocy jonowej I roztworu, od których z kolei zależy także przenikalność dielektryczna, $\varepsilon = \varepsilon(T, I)$. Wartości pK_i, odniesione do roztworów kwasów w czystych rozpuszczalnikach, są określane jako stałe kwasowości, natomiast odniesione do układów z rozpuszczalnikami mieszanymi, w szczególności – binarnymi, określane będą jako parametry kwasowości. Można bowiem przyjąć, że „parametr" jest desygnatem mniej zobowiązującym niż „stała". W układach binarnych, wartości pK_i zależą bowiem od składu rozpuszczalnikowego roztworu, wyrażonego np. wartością ułamka molowego (x) jednego ze składników, tworzących binarny układ rozpuszczalników, $pK_i = pK_i(x)$.

Znajomość pK_i kwasów jest niezbędna w wielu dziedzinach badań obejmujących chemię, biochemię, farmakologię i inne dziedziny. Obecność protonodonorowych grup funkcyjnych ma decydujący wpływ na aktywność biologiczną i właściwości farmakologiczne badanych związków. Od wartości pK_i grup funkcyjnych leku oraz pH środowiska zależy m.in. ich przezbłonowy transport oraz stopień ich przenikania do krwi. Tak więc wartości pK_i mają kluczowe znaczenie w zrozumieniu aktywności biologicznej leków, gdyż decydują one o parametrach, łącznie zwanych ADMET (ang. Absorption, Distribution, Metabolizm, Elimination, Toxicity), czyli o absorpcji, podziale międzyfazowym, metabolizmie, wydalaniu i toksyczności leków. Zależność między pK_i a strukturą cząsteczek jest kluczowa dla racjonalnego badania molekuł, a także dla oceny ich właściwości biologicznych i farmakologicznych. Wykazano, iż aktywność enzymów i homeostaza kwasowo-zasadowa organizmów żywych są silnie zależne od wartości pK_i związków obecnych w ich komórkach.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

W chemii środowiska i geologii, wartości pK_i decydują o rozpuszczalności i lipofilności związków, a zatem o ich dystrybucji w środowisku naturalnym.

Znajomość wartości pK_i pomaga w wyjaśnianiu reaktywności i szybkości reakcji chemicznych, równowag tautomerycznych; jest także niezwykle ważna z punktu widzenia metod separacyjnych – zwłaszcza tych, które wykorzystują mieszaniny rozpuszczalników. Należą do nich: chromatografia cieczowa w odwróconym układzie faz (RP-HPLC), chromatografia jonowa (IC) oraz strefowa elektroforeza kapilarna (CZE). W tych technikach, stopień rozdzielenia badanych związków zależy od ich stopnia dysocjacji, a także od pH roztworów w stosowanych binarnych układach rozpuszczalników. Wartości pH i pK_i kwasów mają również wpływ na kształt widm UV-VIS i ^1H NMR tych kwasów. Efektami mierzonymi są tu uśrednione wartości takich wielkości jak: absorbancja (A), przesunięcie chemiczne (δ), czas retencji (t_R) lub zredukowany czas retencji (t_R'), jak również efektywna ruchliwość elektroforetyczna (μ_e). Można je przedstawić zależnością [1]

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{q} x_i \cdot 10^{\log K_i^H - i \cdot pH}}{1 + \sum_{i=1}^{q} 10^{\log K_i^H - i \cdot pH}} \qquad (1.1)$$

gdzie $\bar{x}$ = A, δ, t_R, t_R', μ_e ; $q \geq n$ oraz

$\log K_i^H = \sum_{k=1}^{i} pK_{q+1-k}$, $K_{q+1-k} = [H^{+1}][H_{k-1}L^{+k-1-n}]/[H_kL^{+k-n}]$

Dane literaturowe, dotyczące pK_i kwasów, odnoszą się głównie do roztworów wodnych, rzadziej roztworów w rozpuszczalnikach organicznych lub wodno-organicznych. Z kolei, wiedza dotycząca zmian pK_i, wynikających ze zmiany składu w układach binarnych rozpuszczalników, jest niewielka, a przy tym często niepewna lub błędna. Dlatego ważnym zagadnieniem jest opracowanie relatywnie prostej i dostępnej w każdym laboratorium metodologii badań i matematycznego modelowania układów elektrolitycznych z rozpuszczalnikami binarnymi. Tematyka ta, podjęta i zaprezentowana w opublikowanych i wysłanych do druku pracach [2, 3, 4], jest także przedmiotem niniejszej dysertacji.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

2. PRZEDMIOT I CEL PRACY

Niniejsza praca dotyczy głównie fizykochemicznych badań układów z rozpuszczalnikami binarnymi. Opracowano i przedstawiono nowe podejście do wyznaczania parametrów fizykochemicznych, w szczególności parametrów kwasowości, w układach binarnych (a także w roztworach wodnych i rozpuszczalnikach organicznych), na podstawie wyników naprzemiennych miareczkowań w układach bez modyfikatora oraz z modyfikatorem. Badania te wzbogacają wiedzę o $pK_i(x)$ w całym zakresie ułamka molowego x składników binarnego układu rozpuszczalników, a więc wnoszą znaczący wkład w rozwój dziedziny, jaką są układy binarne, zaś dzięki wysokiej precyzji i wiarogodności oraz prostocie wykonania mogą być stosowane w każdym laboratorium badawczym.

W pracy podjęto również inne zagadnienia, będące nowatorską propozycją na tle dotychczasowych rozwiązań. Jedną z nich jest metoda izohydryczna, sformalizowana po raz pierwszy przez Michałowskiego [3] i zaadaptowana jako oryginalna, czuła metoda wyznaczania stałych równowagi w roztworach wodnych, a także w binarnych układach rozpuszczalników [4]. Metoda izohydryczna charakteryzuje się unikalną właściwością: w trakcie miareczkowania w tym układzie pH oraz moc jonowa (I) roztworu nie zmienia się, co nie wymaga stosowania elektrolitów podstawowych w celu wyrównania odpowiedniego efektu. Innymi zagadnieniami podjętymi w pracy są nowe, oryginalne rozwiązania dotyczące alkaliczności węglanowej (*Carbonate Alkalinity*, CA) i alkaliczności całkowitej (*Total ALkalinity*, TAL), oparte na formalizmie zaproponowanym przez Michałowskiego w pracach [5, 6]. W tym celu wykonano, w zakresie CA, badania na układach modelowych, stanowiące podstawę dalszych badań, obejmujących układy nie-węglanowe oraz układy rzeczywiste (np. wody naturalne, napoje gazowane), analizowane przy zastosowaniu formalizmu zaproponowanego w ramach TAL. Wspólnym mianownikiem badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy jest wyznaczanie stałych kwasowości lub parametrów kwasowości dla składników obecnych w rozważanych układach.

W ramach niniejszej pracy zastosowano w szczególności:

- Nowe metody wyznaczania parametrów fizykochemicznych w roztworach wodnych, rozpuszczalnikach organicznych i układach binarnych, na podstawie wyników naprzemiennych miareczkowań w układach D + T (a) bez modyfikatora oraz (b) z modyfikatorem, dających nowy wymiar (zmienna x) względem dotychczasowej wiedzy o układach binarnych;

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

- Wyznaczenie zależności $pK_i = pK_i(x)$ dla parametrów kwasowości pK_i kwasów monoprotonowych (HL, q = n = 1), pseudomonoprotonowych (•) i poliprotonowych (H_nL) w funkcji składu rozpuszczalnikowego elektrolitu w binarnych układach rozpuszczalników: W + A, W + B i A + B, gdzie: W = H_2O, A i B – rozpuszczalniki organiczne, x – ułamek molowy rozpuszczalnika organicznego o większej masie molowej, w obrębie danej pary rozpuszczalników;
- Znalezienie zależności funkcyjnych $pK_1 = pK_1(x)$ dla kwasów monoprotonowych i diprotonowych, traktowane jako *quasi*-monoprotonowe – w metodzie bez modyfikatora pH;
- Zaprojektowanie oryginalnej walidacji wewnętrznej, opracowanej dzięki badaniom z udziałem trzech rozpuszczalników: W, A i B, tworzących układy binarne: W + A, W + B i A + B;
- Zaproponowanie oryginalnej metody (metoda izohydryczna) wyznaczania i walidacji stałych kwasowości, przydatnej do badania równowag kwasowo-zasadowych w roztworach wodnych i układach binarnych rozpuszczalników;
- Rozszerzenie metody izohydrycznej na układy z rozpuszczalnikami binarnymi i układy o innej, wstępnie założonej mocy jonowej.

Następne zagadnienia podjęte w niniejszej pracy to:

- Zaprezentowanie nowej metody pomiaru alkaliczności węglanowej (CA) i alkaliczności całkowitej (TAL), opracowanych przez Michałowskiego [5, 6, 7]
- Wykonanie odpowiednich pomiarów na układach modelowych.

Obie te metody (CA i TAL), stosowane pierwotnie do układów węglanowych, są możliwe do rozszerzenia na układy innego typu, oprócz informacji natury analitycznej (zawartości składników) dostarczają również cenne informacje natury fizykochemicznej, a mianowicie: wartości stałych równowagi i współczynnika aktywności jonów wodorowych.

Do realizacji powyższych celów zaproponowano nowatorskie rozwiązania doświadczalne oraz oryginalne modele matematyczne. Przy tym, sporządzanie roztworów podstawowych, roztworów roboczych oraz wykonywanie miareczkowań przebiegało *lege artis*. Podstawowe założenia metod, opartych na naprzemiennych miareczkowaniach, to:

• (•) Kwasem pseudomonoprotonowym nazywa się taki kwas poliprotonowy, który można traktować jak kwas monoprotonowy w danych warunkach prowadzenia procesu, tu: w nieobecności modyfikatora.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

- Mieszanie wzajemne odpowiednich roztworów: titranta T i titranda D wykonuje się na sposób miareczkowania, w którym T dodaje się do D, przy czym rozpuszczalniki w D i T są różne;
- Miareczkowanie jest procesem *quasi*statycznym, prowadzonym w warunkach izotermicznych;
- Stężenia składnika (składników) rozpuszczonych w T i D są jednakowe. Zmiany wielkości mierzonej, tj. pH, w utworzonej mieszaninie D + T wynikają wyłącznie ze składu rozpuszczalnikowego w D + T;

Dla metody izohydrycznej:

- Mieszanie roztworów przeprowadza się zgodnie z procedurą miareczkowania pH-metrycznego, na sposób *quasi*statyczny, w warunkach izotermicznych;
    - Obliczenia są oparte na bilansach stężeniowych i ładunkowych;
    - Moc jonowa (I) roztworów, tworzących mieszaniny, jest stała, co nie jest uwarunkowane dodatkiem elektrolitu podstawowego; jest to unikalna właściwość proponowanej metody izohydrycznej.

We wszystkich układach izohydrycznych, stałość pH jest równoznaczna stałości $[H^{+1}]$ (na podstawie definicji) oraz ze stałością wyrażenia $[H^{+1}] - [OH^{-1}]$ (na podstawie warunku izomolowości - *isomolarity*).

W rozprawie sformułowano zależności parametrów kwasowości $pK_i = pK_i(x)$ dla kolejnych stopni dysocjacji słabego kwasu H_nL od:

- ułamka molowego x składnika B w mieszaninie rozpuszczalników A+B lub W+B, lub
- ułamka molowego A w mieszaninie W+A,

gdzie: W = H_2O, A, B – rozpuszczalniki organiczne. Z założenia, W, A i B są tu rozpuszczalnikami o nieograniczonej mieszalności wzajemnej. Zależności te otrzymano z wyników uzyskanych w miareczkowaniach pH-metrycznych w układzie D + T utworzonym z titranda (roztworu miareczkowanego, D) i titranta (T). Początkowe wartości pH roztworów H_nL w titrancie i titrandzie ustalano dodatkiem modyfikatorów pH, tj. zasady (NaOH, KOH lub NH_3) lub kwasu (HCl). Skład i stężenia H_nL oraz modyfikatora w D i T były identyczne, a zmiany pH w trakcie miareczkowania wynikały jedynie z różnic we właściwościach kwasowo-zasadowych rozpuszczalników, w których sporządzono roztwory: D i T. Zależności $pK_i = pK_i(x)$ modelowano przy użyciu różnych funkcji, co pozwoliło na obliczenie wartości

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

$pK_i(0)$ i $pK_i(1)$ w roztworach H_nL zawierających pojedynczy rozpuszczalnik: W, A lub B. Rozszerzenie powyższej metody pozwoliło na wprowadzenie wewnętrznego kryterium walidacyjnego dla wartości $pK_i(0)$ i $pK_i(1)$, opartego na użyciu par D + T utworzonych z rozpuszczalników W, A i B (zwane dalej triadami).

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

3. ILOŚCIOWY OPIS UKŁADÓW ELEKTROLITYCZNYCH

3.1. Uwagi ogólne

Ilościowy opis układów chemicznych, a układów elektrolitycznych w szczególności, wymaga nałożenia pewnych warunków natury fizycznej. I tak zakłada się, że rozważany układ jest zamknięty względem otoczenia, co umożliwia zachowanie w tym układzie składników materii określonego rodzaju (•). Te prawa zachowania, odniesione do układów nie-redoksowych, wyrażone są w postaci bilansów: ładunkowego i stężeniowych. W każdym układzie redoksowym, obowiązuje ponadto bilans elektronowy, w postaci odkrytego w 1992 przez Michałowskiego [8-12] tzw. uogólnionego bilansu elektronowego (*Generalized Electron Balance*, GEB), całkowicie kompatybilnego z pozostałymi bilansami, dotyczącymi danego układu redoks. Liczba bilansów w układzie nie-redoksowym wynosi s+1, a w układzie redoksowym s+2, gdzie s jest liczbą bilansów stężeniowych ($s \geq 1$).

W pracach [13-17] Michałowski wykazał, że GEB jest równoważny bilansowi otrzymanemu na podstawie bilansów pierwiastkowych dla wodoru (H) i tlenu (O). Tym samym, GEB jest jednym z fundamentalnych praw zachowania obowiązujących w przyrodzie. Bezpośrednio po odkryciu GEB, Michałowski sformułował podwaliny pod uogólnione podejście do układów elektrolitycznych (*Generalized Approach To Electrolytic Systems*, GATES). Warto w tym względzie przytoczyć tytuły prac z tamtego okresu: *Formulation of Generalized Equations for Redox Titration Curves* [11] oraz *Unified Quantitative Approach to Electrolytic Systems* [18]. Michałowski sformułował także uogólniony równoważnik chemiczny (*Generalized Equivalent Mass*, GEM) [18, 19], dla którego podstawową zależność wprowadził już w 1979 i zamieścił w pracy [20]. GEM dystansuje się całkowicie od obowiązującego do tej pory decyzją IUPAC i opartego na zapisie stechiometrycznych równań reakcji pojęcia równoważnika chemicznego, który poddano totalnej krytyce w krótkim artykule [21], a zwłaszcza w pracy [19]. Z punktu widzenia GATES, stechiometria jest pojęciem wtórnym, wynikającym z bilansów, a równanie reakcji

---

• (•) W rzeczywistych układach doświadczalnych, realizowanych np. w trakcie miareczkowania, warunek ten jest spełniony w przybliżeniu. Wiąże się to m.in. z zabezpieczeniem układu przed przedostawaniem się doń CO_2 i/lub O_2 z powietrza. Dotyczy to również zabezpieczenia roztworów podstawowych i roboczych, zwłaszcza o wyższych wartościach pH, gdzie przechodzenie CO_2 w rozpuszczalne formy węglanowe może być znacznie bardziej posunięte niż dla roztworów kwaśnych. Zamknięcie układu uniemożliwia/utrudnia ucieczkę rozpuszczalnika i/lub ew. składników lotnych. W praktyce jest to jednak złożony problem, który zwykle nie daje się rozwiązać przez zastosowanie zabezpieczenia w postaci gazu obojętnego, np. Ar. Parowanie rozpuszczalnika z roztworu wiąże się z zatężaniem rozpuszczonych w nim nielotnych składników; dla roztworów wodnych efekt ten jest zaniedbywanie mały w stosunkowo krótkim przedziale czasu, z uwagi na wysoką wartość ciepła parowania wody. Wpływ CO_2 jest istotny zwłaszcza z punktu widzenia reakcji kwasowo-zasadowych, natomiast O_2 może działać jak utleniacz, przy czym reakcjom redoks mogą towarzyszyć zmiany pH, np. przy utlenieniu jonów Fe^{+2}.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

jest jedynie podstawą do formułowania odpowiedniego wyrażenia na stałą równowagi. Przy tym, stałe równowagi reakcji nie-redoksowych są formułowane bezpośrednio na podstawie prawa działania mas, natomiast potencjały standardowe reakcji redoks (E_{0i}) formułuje się w sposób pośredni [17]. Reakcja redoks, zapisana poprawnie, zgodnie ze schematem

$$\ldots + z_i e^{-1} = \ldots \quad (E_{0i}) \tag{3.1}$$

gdzie $z_i > 0$ jest scharakteryzowane stałą równowagi K_{ei}, określoną bezpośrednio na podstawie prawa działania mas [17], ze stężeniami form: utlenionej i zredukowanej danego pierwiastka. Potencjał redoks dla (3.1) jest zdefiniowany wzorem Nernsta

$$E = E_{0i} + \frac{\vartheta_0}{z_i} \cdot \log Q \tag{3.2}$$

gdzie:

$$\log Q = -z_i \cdot \log[e^-] - \log K_{ei} \tag{3.3}$$

$$\vartheta_0 = \mathrm{R}T/\mathrm{F} \cdot \ln 10 \tag{3.4}$$

gdzie F – stała Faraday'a, R – stała gazowa, T – temperatura [K], natomiast E_{0i} jest potencjałem standardowym, określonym względem standardowej elektrody wodorowej (SHE). Wybór SHE jest arbitralny, dlatego naturalnym jest poszukiwanie standardu absolutnego, na poziomie próżniowym, powszechnie stosowanego w innych zagadnieniach fizycznych i chemicznych. Zastosowanie tożsamości $E - E_{0i} \equiv (E + E^0) - (E_{0i} + E^0)$ daje zależność [22]

$$\log Q = z_i \cdot (E + E^0)/\vartheta_0 - z_i \cdot (E_{0i} + E^0)/\vartheta_0 \tag{3.5}$$

gdzie E^0 jest składnikiem korekcyjnym, związanym z absolutnym potencjałem elektrody; wartość $E^0 = 4.44 \pm 0.02$ V dla 25 ^{o}C jest rekomendowana przez IUPAC [23]); stąd wartości $E_{0i}^0 = E_{0i} + E^0$ odnoszą się do uniwersalnego układu odniesienia [24, 25]. Z (3.3) i (3.5) wynika, że

$$[e^{-1}] = 10^{-(E+E^0)/\vartheta_0} \tag{3.6}$$

$$K_{ei} = 10^{z_i \cdot (E_{0i}+E^0)/\vartheta_0} \tag{3.7}$$

We wzorze (3.2) dla Q

$$Q = 10^{z_i \cdot (E-E_{0i})/\vartheta_0} \tag{3.8}$$

występuje zawsze różnica $E - E_{0i}$, tj. stosunek stężeń form: utlenionej i zredukowanej danego pierwiastka nie zależy od zastosowanej skali potencjałów E. W tym kontekście, dla zakresu E dotyczącego roztworów wodnych, stężenie elektronów (wzór 3.6) jest zaniedbywalnie małe i może być pominięte w odpowiednich bilansach ładunkowych.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Prawa zachowania materii w układach, w których nie przebiegają przemiany promieniotwórcze, są równoważne z prawami zachowania pierwiastków i ich części składowych – protonów (w jądrach atomowych) i elektronów (orbitalnych); przy tym, z bilansu protonów jądrowych i elektronów orbitalnych wynika bilans ładunkowy [14, 15]. W roztworach, pierwiastki tworzące ten stan materii występują zwykle w postaci naładowanych lub nienaładowanych klasterów atomowych (jonów lub cząsteczek). W odniesieniu do układów, w których przebiegają przemiany jądrowe, można zastosować równania kinetyczne, wiążące te przemiany. Należy dodać, że formułowane w ramach GATES bilanse, odniesione w szczególności do roztworów wodnych, uwzględniają rzeczywisty stan jonów lub cząsteczek w tych układach, tj. hydratów $X_i^{z_i} \cdot n_i H_2O$, $n_i \geq 0$. O kompatybilności bilansów w ramach GATES świadczy i to, że bilans dla H i O, odniesiony do układów nie-redoksowych, jest kombinacją liniową bilansu ładunkowego i bilansów stężeniowych, a więc nie jest niezależnym liniowo równaniem odnoszącym się do tych układów. To również tłumaczy fakt, dlaczego przy ilościowym opisie układów nie-redoksowych posługujemy się tylko bilansem ładunkowym i bilansami dla pierwiastków różnych od H i O (tworzących m.in. cząsteczki wody). Odpowiednie bilanse, mające postać równań algebraicznych (nie chemicznych!), rządzą się prawami obowiązującymi w matematyce i fizyce. W tym względzie budzi sprzeciw zapis ładunków odpowiednich jonów, niezgodny z zasadami przyjętymi od dawna w matematyce (•), a obowiązujący wciąż na mocy decyzji IUPAC [26].

Bilanse: ładunkowy, stężeniowe i elektronowy wiążą stężenia składników danego układu. Współzależności pomiędzy stężeniami składników tego układu wyrażają się równaniami na stałe równowagi, określonymi na podstawie prawa działania mas dla poprawnie zapisanych równań reakcji (••). W tych stałych równowagi zawiera się ilościowa wiedza termodynamiczna o danym układzie chemicznym. Ponieważ stałe równowagi są funkcjami

---

• (•) Z tych względów, zastosowany w niniejszej rozprawie doktorskiej zapis jonów jest oparty na kryteriach zdroworozsądkowych i zapisie matematycznym – z czego wynika m.in. to, że znak danej liczby umieszcza się przed, a nie za tą liczbą. Na przykład, w zapisie Zn^{+2} liczba +2 określa ładunek jonów q = (+2)·*e*, wyrażony w jednostkach ładunku elementarnego $e = F/N_A$ (F – stała Faraday'a, N_A – liczba Avogadro), por. http://www.chemia.uj.edu.pl/~ictchem/book/31_k8_5_mich4_1_tmichalowski_m.pdf (ss. 162-169)

• (••) Poprawny zapis równania reakcji wymaga, by (1) pierwiastki występowały w odpowiednich składnikach tego równania w jednakowej liczbie, (2) sumaryczny (ważony współczynnikami stechiometrycznymi) ładunek obu stron równania był jednakowy, oraz (3) składnikami obu stron równania były formy realnie istniejące w danym układzie. I tak, z punktu widzenia GATES, np. zapis HCl + NaOH = NaCl + H_2O jest niepoprawny, gdyż [HCl] = [NaOH] = [NaCl] = 0 w roztworach wodnych.

• (••) Poprawny zapis równania reakcji wymaga, by (1) pierwiastki występowały w odpowiednich składnikach tego równania w jednakowej liczbie, (2) sumaryczny (ważony współczynnikami stechiometrycznymi) ładunek obu stron równania był jednakowy, oraz (3) składnikami obu stron równania były formy realnie istniejące w danym układzie. I tak, z punktu widzenia GATES, np. zapis HCl + NaOH = NaCl + H_2O jest niepoprawny, gdyż [HCl] = [NaOH] = [NaCl] = 0 w roztworach wodnych.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

m.in. temperatury *T*, a reakcje przebiegające w roztworach wiążą się z określonymi efektami cieplnymi (zwykle: egzotermicznymi), zachodzi potrzeba zapewnienia warunków stałości temperatury. Odnosi się to zarówno do badań doświadczalnych (w szczególności: miareczkowań), jak i do założeń dokonywanych w symulacyjnych obliczeniach chemicznych, realizowanych w ramach GATES. Aby ten warunek był spełniony, układ chemiczny (z założenia - zamknięty) musi być oddzielony od otoczenia ścianką diatermiczną. Wymiana ciepła z otoczeniem poprzez tę ściankę umożliwia, w szczególności, izotermiczny przebieg procesu.

Następnym założeniem poczynionym w ramach GATES jest *quasi*statyczny przebieg procesów. To założenie jest realizowalne w badaniach doświadczalnych, m.in. w miareczkowaniu potencjometrycznym, prowadzonym w układzie homogenicznym (roztworze). Można bowiem sterować szybkością dodawanego titranta i wspomagać uzyskanie homogeniczności roztworu przez jego mieszanie, co przybliża osiągnięcie stanu równowagi roztworu z elektrodą wskaźnikową [27]; ma to szczególnie istotne znaczenie w układach rozcieńczonych roztworów: titranda (D) i titranta (T) [28, 29].

Warunek *quasi*statyczności procesu nie jest jednak osiągalny w licznych układach dwufazowych. Dotyczy to w szczególności układów z nierównowagową fazą stałą, w których reakcje zachodzą w sposób spontaniczny. Przykładami są tu układy: struwit + roztwór wodny [30-35] oraz dolomit + roztwór wodny [36-38].

Należy podkreślić, że GATES wraz z GEB (jako jego integralną częścią składową), jest najdoskonalszym narzędziem do termodynamicznego opisu układów elektrolitycznych. Umożliwia on m.in. opis układów, w których uczestniczą formy rodnikowe i jonorodnikowe, co przedstawiono m.in. w [16] na przykładzie z odczynnikiem Fentona. Stosując formalizm GATES, można rozwiązywać, w aspekcie symulacyjnych obliczeń komputerowych, układy o dowolnym stopniu złożoności, bez potrzeby dokonywania jakichkolwiek uproszczeń. Dotyczy to układów równowagowych i metastabilnych, jedno- i wielofazowych (w szczególności – układów ekstrakcyjnych ciecz-ciecz [10, 39]), *batchowych* (stacjonarnych) i dynamicznych, których przykładem jest miareczkowanie. GATES znajduje również zastosowanie do opisu układów kinetycznych, a w szczególności układów, w których przebiegają reakcje oscylacyjne [18, 16].

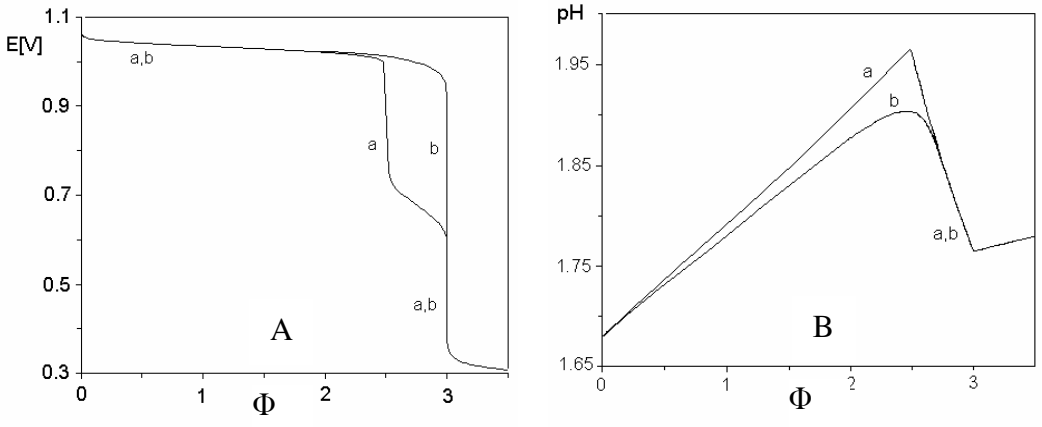
Bilanse, wraz z kompletem wyrażeń na stałe równowagi, są podstawą obliczeń chemicznych, wykonywanych zwykle przy użyciu iteracyjnych programów komputerowych, oferowanych np. przez MATLAB [16]. Jednym ze składowych elementów procedur iteracyjnych, realizowanych m.in. w ramach programu MINUIT [40], jest metoda

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

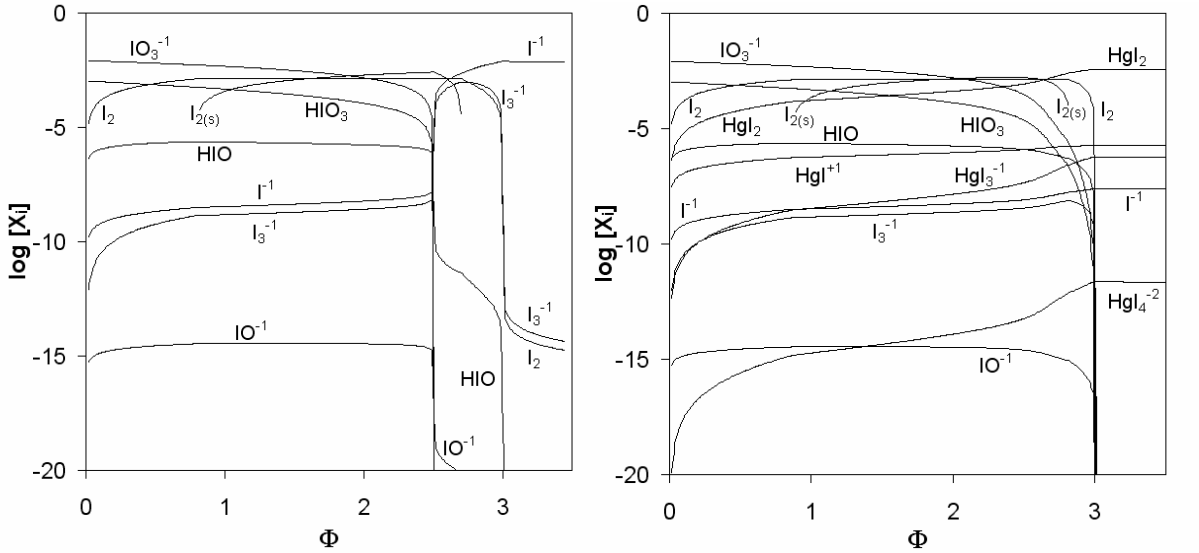
sympleksów, przedstawiona w [41] i realizowana doświadczalnie, m.in. w [42, 43, 44]. Przykłady programów obliczeniowych tego typu, realizowanych w ramach GATES, przedstawiono m.in. w [17, 45, 46]. Przykłady układów, których stopień złożoności wyraża liczba ok. 40-50 stałych równowagi różnego typu: iloczyn jonowy wody, stałe dysocjacji, stałe trwałości kompleksów (jedno- i wielordzeniowych), iloczyny rozpuszczalności, potencjały standardowe redoks, dostarczają m.in. prace [11, 18, 15, 16].

Możliwości GATES są jednak daleko większe od przedstawionych powyżej. I tak, w odniesieniu do układów metastabilnych, można uruchomić ścieżki określonych reakcji [11, 18, 15], których przebieg uniemożliwiają określone bariery energetyczne. Można analizować, z *quasi*statycznego punktu widzenia, przebieg procesów, niemożliwych do śledzenia przy użyciu odpowiednich elektrod wskaźnikowych, np. procesy rozpuszczania i strącania osadów [48, 49, 50]. Dzięki GATES wykazano - po raz pierwszy - niemonotoniczny przebieg zmian pH w niektórych miareczkowaniach redoks [11, 18, 15, 51], Rys. 3.1; reakcje przebiegające w odpowiednich układach (przy C_{Hg} = 0 lub 0.07 mol/L) można sformułować na podstawie krzywych specjacyjnych, w każdym punkcie miareczkowania (Rys. 3.2). GATES zastosowano również w miareczkowaniach pH-statycznych [46, 52-55], przebiegających z udziałem dwóch titrantów; w szczególności, zaadaptowano tę technikę do oznaczania cyjanków metodą Liebiga-Denigèsa [56]. Dzięki GATES można sprawdzić konsekwencje niepełnej lub wątpliwej wiedzy fizykochemicznej o układach elektrolitycznych [11, 16] (Rys. 3.3). Przede wszystkim jednak można dokonać optymalizacji *a priori* procedur analitycznych pod względem termodynamicznym, co jest niezwykle ważne z analitycznego punktu widzenia. Można porównać wydajności określonych reakcji współbieżnych, i to w każdym punkcie miareczkowania (Rys. 3.4); spektakularne przykłady w tym względzie dostarczają zwłaszcza prace [10, 11, 18].

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



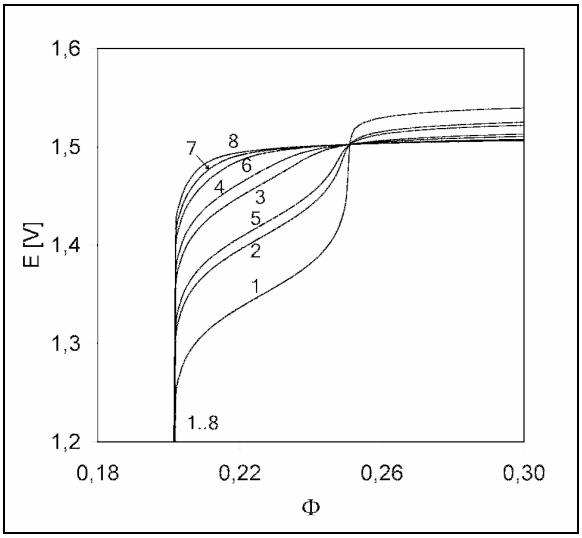
Rys. 3.1. Wykresy zależności: (A) E = E(Φ) i (B) pH = pH(Φ) dla układu KIO_3 (C_0 = 0.01 mol/L) + HCl (C_a = 0.02 mol/L) + H_2SeO_3 (C_{Se} = 0.02 mol/L) + $HgCl_2$ (C_{Hg} mol/L) jako D miareczkowanego V mL of C = 0.1 mol/L roztworem kwasu askorbinowego ($C_6H_8O_6$) jako T; krzywe a są wyznaczone dla C_{Hg} = 0, krzywe b – dla C_{Hg} = 0.07 mol/L w D [18].



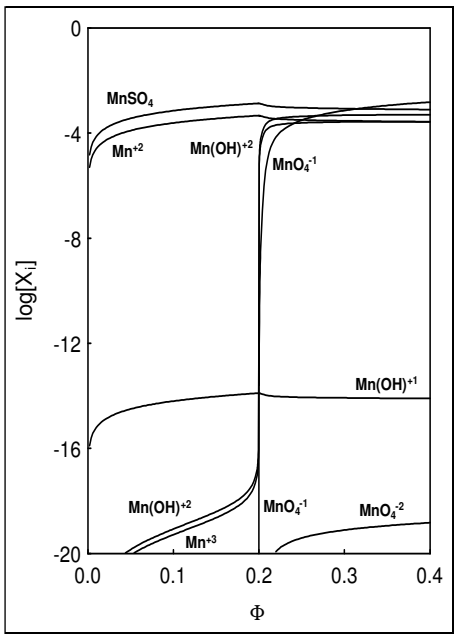
(a) (b)

Rys. 3.2. Wykresy krzywych specjacyjnych dla różnych form jodu przy stężeniach [mol/L]: C_0 = 0.01, C_a = 0.02, C_{Se} = 0.02 oraz: (A) C_{Hg} = 0 lub (B) C_{Hg} = 0.07; $\mathbf{I}_{2(s)}$ i I_2 – formy jodu cząsteczkowego: nierozpuszczalna i rozpuszczalna [18].

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys. 3.3. Fragmenty hipotetycznych krzywych miareczkowania C_0 = 0.01 mol/L $FeSO_4$ + C_a = 0.1 mol/L H_2SO_4 za pomocą C = 0.02 mol/L $KMnO_4$, wykreślone dla różnych (domniemanych) par wartości (K_1, K_2) stałych trwałości kompleksów $Mn(SO_4)_i^{+3-2i}$: 1 – (10^4, 10^7), 2 – (10^3, 10^6), 3 – ($10^{2.5}$, 10^5), 4 – (10^2, 10^4), 5 – (10^4, 0), 6 – (10^3, 0), 7 – (10^2, 0), 8 – (0, 0) [15].



Rys. 3.4. Wykres zależności $[X_i]$ vs. Φ dla różnych form manganu X_i, wykreślone dla miareczkowań V_0 = 100 mL roztworu $FeSO_4$ (C_0 = 0.01 mol/L) + H_2SO_4 (C_a = 1.0 mol/L) przy użyciu V mL roztworu $KMnO_4$ o stężeniu C = 0.02 mol/L; $\Phi = C \cdot V/(C_0 \cdot V_0)$. Formy X_i oznaczono przy odpowiednich liniach [15].

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

3.2. Zastosowania GATES w badaniach doświadczalnych

3.2.1. Badania złożonych układów kwasowo-zasadowych

W tej sekcji będą omówione układy kwasowo-zasadowe, sprzężone niejednokrotnie z reakcjami kompleksowania. Wprawdzie cytowane tu prace obejmują częściowo badania zapoczątkowane przed sformułowaniem GEB i GATES, jednak cechą wspólną obszarów tych badań są metody obliczeniowe, realizowane przy użyciu iteracyjnych programów komputerowych.

Jednym z ważnych zagadnień natury fizykochemicznej jest zapewnienie stałej mocy jonowej (I) roztworu w trakcie miareczkowania. W latach 1980tych Michałowski opracował nową metodę analizy stężonych (moc jonowa I ok. 2-3 mol/L) roztworów elektrolitów. Na bazie oryginalnej preparatyki titranda (D) i titranta (T) (•), zapewniającej równocześnie stałość mocy jonowej, przenikalności dielektrycznej (ε) oraz addytywność objętości mieszaniny w warunkach izotermicznych, Michałowski sformułował [57-65] odpowiednie zależności, przyjmujące postać funkcji, określanych jako funkcje typu Padé (por. [66]) lub jako funkcje zawierające stałe Simmsa [5].

Według tej metody, D i T przygotowuje się w kolbach miarowych, o objętości V_f mL każda. Do obu kolb dodaje się jednakowe objętości (V_t mL) odpowiedniej próbki badanej, a następnie do jednej z nich wprowadza się V_B mL C mol/L roztworu mocnego kwasu HB lub V_M mL C mol/L roztworu mocnej zasady MOH. Z kolei, po dodaniu odpowiednich objętości V_{MB} i V_{MB}' [mL] C_1 mol/L roztworu soli MB, spełniających warunek izomolowości: $C_1V_{MB} = C_1V_{MB}' + CV_{MOH}$ lub $C_1V_{MB} = C_1V_{MB}' + CV_{HB}$, zawartość obu kolb uzupełnia się wodą destylowaną do kreski. Dane w Tabeli 3.1 odnoszą się do przypadku, gdy próbka badana składa się z $M_mH_{n-m}L$ (C_L) + HB (C_a) (próbka I) lub $M_mH_{n-m}L$ (C_L) + MOH (C_b) (próbka II). Układy z próbkami o bardziej złożonym składzie, w tym próbki wieloskładnikowe, przedstawiono w [62, 63].

Dla układu przedstawionego w Tabeli 3.2, funkcja typu Padé ma postać

$$W = V_0 + V = \frac{\sum_{i=0}^{n} A_i \cdot \{H^{+1}\}^{i+1}}{\sum_{i=0}^{n} B_i \cdot \{H^{+1}\}^{i} - \{H^{+1}\}^{i+2}} \tag{3.9}$$

• (•) Titrand i titrant, sporządzone wg niekonwencjonalnej preparatyki, niewiele różniły się od siebie składem, różniły się natomiast wartością pH, dzięki obecności kwasu lub zasady w jednym z roztworów (D lub T), kompensowanej naddatkiem odpowiedniej soli w drugim roztworze, dla zapewnienia stałości mocy jonowej.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

gdzie $\{H^{+1}\} = \gamma\cdot[H^{+1}]$ jest aktywnością jonów wodorowych, oraz:

$$A_i = -\, b_M\cdot x_i\cdot\gamma^{n+1-i} \tag{3.10}$$

$$B_i = (K_W\cdot x_i + d\cdot((n-m+1-i)\cdot C_L + C_a - a_M/V_0)\cdot x_{i-1} - x_{i-2})\cdot\gamma^{n+2-i} \tag{3.11}$$

$$b_M = CV_MV_0/V_f \tag{3.12}$$

$$d = V_t/V_f \tag{3.13}$$

$$a_M = b_M/d \tag{3.14}$$

$$x_k = \begin{cases} P_k/P_n \text{ dla } k = 0,\ldots,n-1 \\ 1 \text{ dla } k = n \\ 0 \text{ dla pozostałych } k \end{cases} \tag{3.15}$$

$$P_k = \sum_{i,j} K_{ijk}\cdot[Na^{+1}]^i\cdot[K^{+1}]^j$$

$$[Na_iK_jH_kL^{+i+j+k-n}] = K_{ijk}\cdot[Na^{+1}]^i\cdot[K^{+1}]^j\cdot[H^{+1}]^k\cdot[L^{-n}] \tag{3.16}$$

Funkcje typu Padé są specjalną klasą funkcji wymiernych; w przypadku funkcji (3.9), stopień wielomianu w mianowniku jest o 1 wyższy niż dla wielomianu w liczniku.

Tabela 3.1. Skład titranda D i titranta T dla różnych układów izomolowych i odpowiadające im wyrażenia dla F, gdzie: $J_a = (n - m)C_L + C_a$, $J_b = (n - m)C_L + C_b$, $b_B = CV_BV_0/V_f$, $b_M = CV_MV_0/V_f$, $d = V_t/V_f$, $W = V_0+V$ [63].

Układ nr	Próbka I		Próbka II		HB (C)		MOH (C)		MB (C_1)		F
	D	T	D	T	D	T	D	T	D	T	
1	V_t	V_t	–	–	–	V_B	–	–	V_{MB}	V_{MB}'	$d\cdot J_a + b_B/V_0 - b_B/W$
2	V_t	V_t	–	–	V_B	–	–	–	V_{MB}'	V_{MB}	$d\cdot J_a + b_B/W$
3	V_t	V_t	–	–	–	–	–	V_M	V_{MB}	V_{MB}'	$d\cdot J_a - b_M/V_0 + b_M/W$
4	V_t	V_t	–	–	–	–	V_M	–	V_{MB}'	V_{MB}	$d\cdot J_a - b_M/W$
5	–	–	V_t	V_t	–	V_B	–	–	V_{MB}	V_{MB}'	$d\cdot J_b + b_B/V_0 - b_B/W$
6	–	–	V_t	V_t	V_B	–	–	–	V_{MB}'	V_{MB}	$d\cdot J_b + b_B/W$
7	–	–	V_t	V_t	–	–	–	V_M	V_{MB}	V_{MB}'	$d\cdot J_b - b_M/V_0 + b_M/W$
8	–	–	V_t	V_t	–	–	V_M	–	V_{MB}'	V_{MB}	$d\cdot J_b - b_M/W$

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Tabela 3.2. Przykład układu D+T stosowanego do wyznaczania stałych K_{ijk} trwałości (wzór 3.16) kompleksów $Na_iK_jH_kL^{+i+j+k-n}$ [65]. W układzie tym spełniony jest warunek izomolowości $C_1V_{NaCl} = C_1V_{NaCl}' + CV_{NaOH}$.

Składniki	D (V_0)	T (V)
$Na_mH_{n-m}L$ (C_L) + HCl (C_a)	V_t	V_t
NaOH (C)	–	V_{NaOH}
NaCl (C_1)	V_{NaCl}	V_{NaCl}'
KCl (C_2)	V_{KCl}	V_{KCl}
H_2O	$V_f - V_t - V_{NaCl} - V_{KCl}$	$V_f - V_t - V_{NaOH} - V_{NaCl}' - V_{KCl}$

Z przyjętych założeń wynika, że $P_n = K_{00n}$ oraz

$$x_k = \sum_{i,j} \frac{K_{ijk}}{K_{00n}} \cdot [Na^{+1}]^i \cdot [K^{+1}]^j \tag{3.17}$$

gdzie k = 0,..., n-1, $K_{000} = 1$.

Wyznaczenie wartości K_{ijk}/K_{00n} dla T_n różnych wartości ułamka n_{Na}/n_K przy $n_{Na} + n_K = const$ (n_X – liczba moli składnika X) prowadzi do wyznaczenia stałych trwałości K_{ijk}, jeśli spełniona jest nierówność

$$T_n \geq \binom{n+2}{2} + 1 \tag{3.18}$$

Stała równowagi K_{ijk}/K_{00n} odpowiada reakcji

$$i\, Na^{+1} + j\, K^{+1} + H_nL = Na_iK_jH_kL^{+i+j+k-n} + (n-k)\, H^{+1} \tag{3.19}$$

Systematyczny wykaz odpowiednich funkcji, odnoszących się do układów D + T o różnym stopniu złożoności, z układami ekstrakcyjnymi włącznie, zamieszczono w [62].

Wyniki dalszych badań, dotyczących zarówno analizy jak i fizykochemii roztworów elektrolitów, reprezentuje cykl prac [67-70], dotyczących układów z kwasami diprotonowymi H_2L (q = n = 2, m = 0 w Tabeli 3.2). W pracach tych wyznaczano komplety stałych trwałości K_{ijk} kompleksów $Na_iK_jH_kL^{+i+j+k-2}$

$$[Na_iK_jH_kL^{+i+j+k-2}] = K_{ijk} \cdot [Na^{+1}]^i \cdot [K^{+1}]^j \cdot [H^{+1}]^k \cdot [L^{-2}] \tag{3.20}$$

utworzonych przez kationy Na^{+1} i K^{+1} z formami zasadowymi tych kwasów. W tym celu, zastosowano wyprowadzoną przez Michałowskiego zależność funkcyjną

$$ph = -\log(2 \cdot p^{1/2} \cdot \cos(\Phi/3) - a) \tag{3.21}$$

gdzie ph = - log{H^{+1}}, oraz:

$$\Phi = \arccos((-q/2) \cdot p^{-3/2}) \tag{3.22}$$

$$p = a^2 - b/3 \tag{3.23}$$

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

$$q = 2a^3 - ab + c \tag{3.24}$$

$$a = \gamma \cdot (x_1 + b_M / V_0 - b_M / W) / 3 \tag{3.25}$$

$$b = \gamma^2 \cdot (x_0 - (d \cdot C_0 - b_M / V_0 + b_M / W) \cdot x_1) \tag{3.26}$$

$$c = \gamma^3 \cdot x_0 \cdot (b_M / V_0 - b_M / W - 2d \cdot C_0) \tag{3.27}$$

$$W = V_0 + V \text{ , } d = V_t/V_f \text{ , } b_M = CV_M V_0/V_f \tag{3.28}$$

Na tej podstawie prowadzono szczegółowe analizy, zwłaszcza pod kątem poszukiwania odpowiednich efektów izomeryzacji i katenacji [69]. Stosując ww. metodę korelacyjną, znajdowano każdorazowo estymatory nieobciążone dla K_{ijk} oraz współczynnika aktywności (γ) jonów H^{+1}. Bardziej złożoną zależność funkcyjną zastosowano [27] m.in. do wyznaczania kompleksów acetyloacetonu z jonami Zn^{+2}.

W pracach [5, 62-65, 70] zastosowano stałe Simmsa g_i, które wiążą się z kolejnymi stałymi dysocjacji K_i (i = 1,…,q) kwasu H_nL

$$K_1 = [H^{+1}][H_{q-1}L^{+q-1-n}]/[H_qL^{+q-n}] \text{ , ... , } K_q = [H^{+1}][L^{-n}]/[HL^{+1-n}] \tag{3.29}$$

określonym układem równań symetrycznych [5, 62, 63]

$$K_1 = \sum_{i=1}^{q} g_i \tag{3.30}$$

$$K_1 \cdot K_2 = \sum_{i=1}^{q-1} \sum_{j=i+1}^{q} g_i \cdot g_j \tag{3.31}$$

$$K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \sum_{i=1}^{q-2} \sum_{j=i+1}^{q-1} \sum_{k=j+1}^{q} g_i \cdot g_j \cdot g_k \tag{3.32}$$

. . . . . .

$$K_1 \cdot K_2 \cdot ... \cdot K_q = g_1 \cdot g_2 \cdot ... \cdot g_q \tag{3.33}$$

Użycie stałych Simmsa umożliwiło uniknięcie punktów osobliwych funkcji (3.1) w trakcie optymalizacji parametrów zawartych w tej funkcji. Parametry odpowiednich modeli funkcyjnych dopasowywano przy użyciu zaadaptowanych w tym celu iteracyjnych programów komputerowych; efektywnym w tym względzie okazał się tu fortranowski program MINUIT. Ten sposób postępowania zastosowano m.in. do mieszanin kwasów i ich soli; np. dla mieszaniny kwasu winowego ($C_L^{(1)}$) i cytrynianu trisodowego ($C_L^{(2)}$) zastosowano wzór [63]

$$1/W = 1/V_0 + (3C_L^{(2)} - C_a)/a_M + (h/\gamma - K_W\gamma/h)/b_M - \{(g_{11}^*/(h/\gamma + g_{11}^*) + g_{12}^*/(h/\gamma + g_{12}^*))C_L^{(1)} + (g_{21}^*/(h/\gamma + g_{21}^*) + g_{22}^*/(h/\gamma + g_{22}^*) + g_{23}^*/(h/\gamma + g_{23}^*))C_L^{(2)}\}/a_M \tag{3.34}$$

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

gdzie $g_{ij}^{*} = \gamma \cdot g_{ij}$; pozostałe oznaczenia są tu zgodne z przedstawionymi powyżej (3.10-3.15). Jako kryterium minimalizacyjne dla funkcji (3.34) i funkcji typu PADE 1/W przyjęto wyrażenie [62, 63]

$$F = V_0^{\,4} \cdot \sum_{j=1}^{N} \left(1/W_j - 1/W(ph_j)\right)^2 \qquad (3.35)$$

gdzie $W(ph_j)$ jest wartością dla $V_0+V(ph_j)$ obliczoną z odpowiedniego modelu dla $ph = ph_j$.

Jednym z parametrów tych równań był współczynnik aktywności (γ) jonów wodorowych, możliwy do wyznaczenia bezpośrednio, bez potrzeby odwoływania się do wzorów empirycznych, sformułowanych na bazie teorii Debye'a-Hückela, np. równania Daviesa; możliwości tej nie dają inne metody wyznaczania stałych fizykochemicznych. Co więcej, dzięki użytecznemu narzędziu, jakie stanowiła zaproponowana przez Michałowskiego [28] analiza korelacyjna, okazało się możliwe uzyskanie m.in. nieobciążonego estymatora wartości γ, co jest niezwykle istotne wobec faktu, że dotyczy to roztworów elektrolitów o wysokich wartościach mocy jonowych. Oznaczało to także możliwość wyznaczania γ na tej samej zasadzie, jak wyznaczanie fizykochemicznych stałych równowagi.

Analizie miareczkowej w układach kwasowo-zasadowych poświęcono m.in. prace przeglądowe [5, 71] oraz [72]. Inne prace Michałowskiego z tego zakresu dotyczą oznaczania wolnych kwasów w obecności hydrolizujących soli [61], czy oznaczania etidronianu sodu (leku przeciw osteoporozie) [70]; zaproponowana w [70] metoda stanowiła alternatywę względem złożonej metody z US Pharmacopea (1995). Michałowski opracował też, w aspekcie precyzji, metodę jednopunktowej oceny zawartości kwasu (*preset pH-value*) [73] wykazując, że punkt ten powinien przypadać w pobliżu punktu równoważnikowego. W pracy [74] rozważano błędy miareczkowania, wynikające z obecności zanieczyszczeń dwutlenkiem węgla wodorotlenku sodu, użytego do miareczkowania kwasów monoprotonowych o różnych wartościach pK_1.

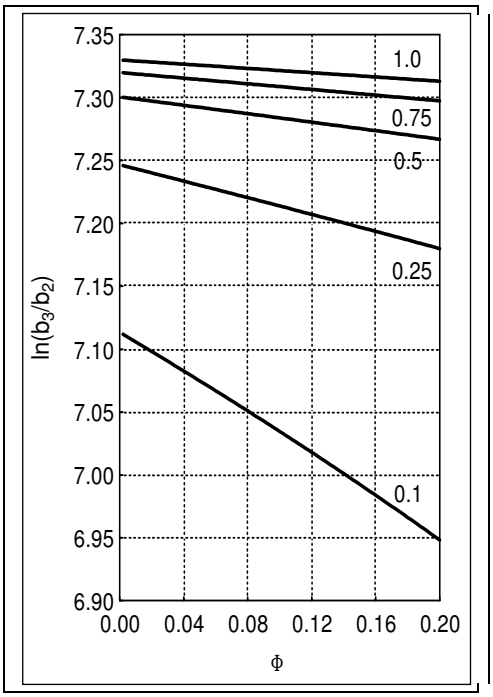
BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

3.2.2. Opracowanie zmodyfikowanych metod Grana w zastosowaniu do układów redoksowych

Na bazie GATES, zastosowano szereg nowatorskich rozwiązań, mających na celu zwiększenie dokładności oznaczeń analitycznych. Bazując na zaproponowanym przez Michałowskiego [20] przybliżeniu

$$\ln(1+x) \cong \frac{1}{1/x + 1/2} \tag{3.36}$$

oraz na zależnościach stwierdzonych na podstawie graficznego opracowania wyników symulacyjnych miareczkowań w układach redoksowych, przedstawiono kilkanaście modyfikacji metod Grana [53, 75-79]. Szczegóły dotyczące niektórych z tych modyfikacji znajdują się w pracy doktorskiej [45].



Rys. 3.5. Zależności *quasi*-prostoliniowe $\ln(b_3/b_2)$ od Φ dla układu Fe(II) – $KMnO_4$ przy różnych stężeniach (C_a) kwasu siarkowego zawartego w titrandzie. Wartości (C_a) [mol/l] podano przy odpowiednich liniach; V_0 = 100 [ml], C_0 = 0.01 [mol/l], C = 0.02 [mol/l]; $\Phi = CV/(C_0V_0)$. Bliższe szczegóły w [77] oraz [45], s.95.

Docelowo, podejmowane są próby w kierunku wykorzystania GATES do badania złożonych substancji o właściwościach redoksowych, w szczególności barwników betalainowych [80-83], zawartych w niektórych materiałach roślinnych. W firmie CERKO prowadzone są aktualnie badania nad zachowaniem się kwasu askorbinowego w różnych rozpuszczalnikach; do opracowania uzyskanych stąd wyników pomiarowych będą tam wykorzystane modele, oparte na metodologii wynikającej z GATES.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

4. CHARAKTERYSTYKA UKŁADÓW ELEKTROLITYCZNYCH

4.1. Binarne układy rozpuszczalników

Rozpuszczalniki organiczne oraz mieszaniny rozpuszczalników, szeroko stosowane w chemii analitycznej, wpływają na szybki rozwój nowatorskich technik i metod analitycznych. Wybierając, jako przykład, miareczkowania kwasowo-zasadowe, można wskazać trzy podstawowe powody, dla których sytuacja ta ma miejsce:

(*i*) Oznaczenie słabego kwasu, którego stała dysocjacji jest mniejsza od 10^{-7}, przez bezpośrednie miareczkowanie w roztworach wodnych nie jest łatwe, gdyż skok pH (lub potencjału) na krzywej jest niewielki. W konsekwencji – zlokalizowanie punktu końcowego miareczkowania, a więc i wykorzystanie wyników tegoż miareczkowania do oznaczenia kwasu jest utrudnione (Rys. 4.1) [84];

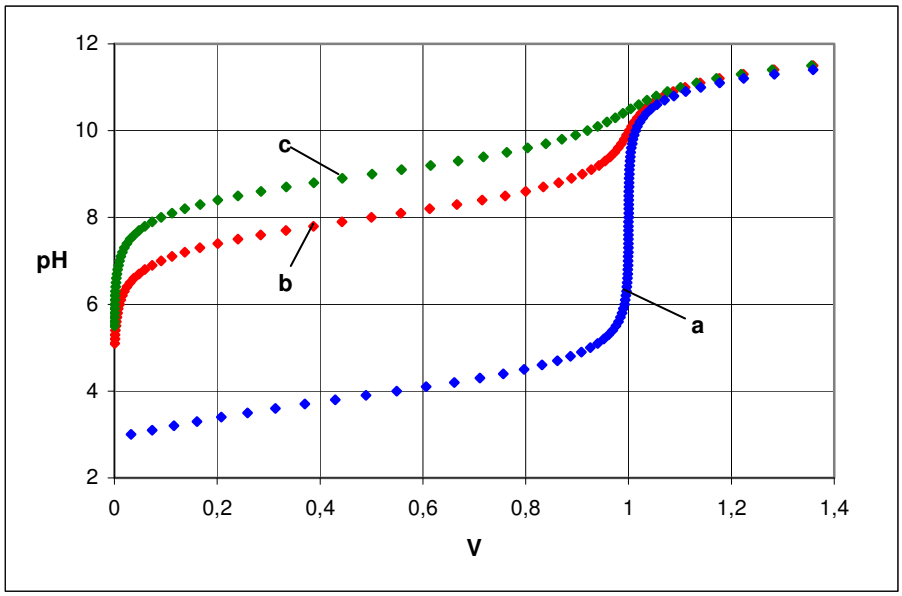
(*ii*) Niska rozpuszczalność wielu związków chemicznych sprawia, że miareczkowanie w roztworach wodnych jest niemożliwe [84];

(*iii*) Silne kwasy lub zasady w mieszaninach nie mogą być odpowiednio miareczkowane z powodu efektu niwelowania (ang. *leveling effect*) w roztworach wodnych [84]. Podobnie, utrudnione jest wykorzystanie wyników miareczkowania mieszaniny kwasów o zbliżonych wartościach pK_1. Przypadek ten zilustrowano na Rys. 4.2, gdzie wykreślono symulacyjne krzywe miareczkowania mieszaniny dwóch kwasów monoprotonowych HL(1) i HL(2) o zbliżonych wartościach pK_1 ($pK_{11} = 4$ i $pK_{12} = 5$, krzywa a) oraz o wartościach pK_1 odległych od siebie ($pK_{11} = 3$ i $pK_{12} = 6$, krzywa b). Kiedy wartości pK_1 kwasów obecnych w mieszaninie są zbliżone do siebie (krzywa a), kształt uzyskanej zależności pH(V) odpowiada krzywej miareczkowania kwasu monoprotonowego – pojawia się na niej tylko jeden skok pH (lub potencjału), a wartości stałych kwasowości obu kwasów można uzyskać jedynie dzięki zastosowaniu iteracyjnych programów komputerowych [85]. Im większa jest natomiast różnica między wartościami pK_1 kwasów w mieszaninie, tym więcej informacji można wyczytać z krzywej miareczkowania potencjometrycznego: pierwszy, nieostry skok na krzywej pH(V) sygnalizuje obecność w mieszaninie mocnego kwasu monoprotonowego (tu: HL(1) o $pK_{11} = 3$), zaś drugi skok odpowiada słabszemu kwasowi (tu HL(2) o $pK_{12} = 6$).

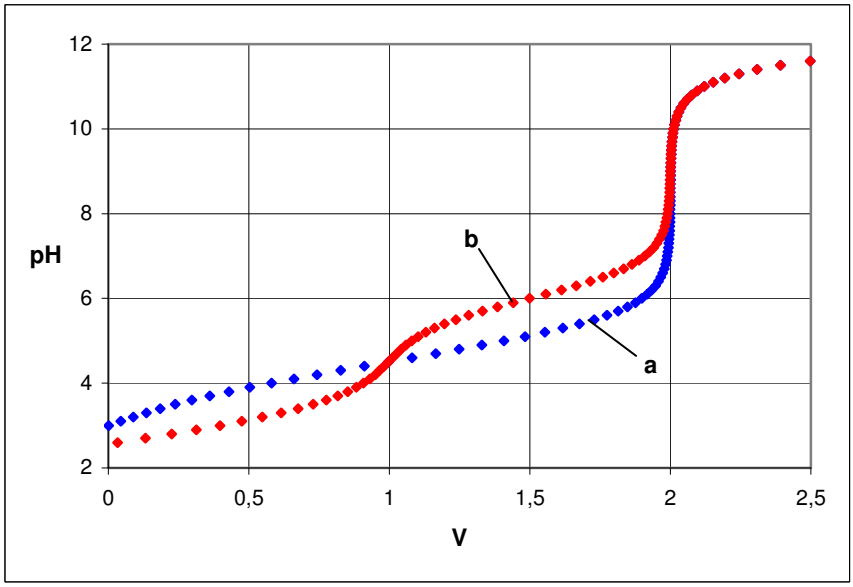
Analogiczne zależności można zaobserwować podczas miareczkowania kwasów wieloprotonowych H_nL [85].

Zazwyczaj problemy te można (częściowo lub całkowicie) rozwiązać przez zastosowanie odpowiednich rozpuszczalników organicznych lub ich mieszanin jako środowisk reakcji [84].

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys. 4.1 Symulacyjne krzywe miareczkowania dla kwasów HL o pK_1 = 4 oraz pK_1 > 7 za pomocą NaOH; a) kwas HL o pK_1 = 4; b) kwas HL o pK_1 = 8; c) kwas HL o pK_1 = 9; C_0= 0.01 mol/L, V_0 = 10 mL [86].



Rys. 4.2. Krzywe miareczkowania mieszaniny dwóch kwasów HL(1) i HL(2): a) o zbliżonych wartościach pK_1, tj. pK_{11} = 4 i pK_{12} = 5 oraz b) o wartościach pK odległych od siebie: pK_{11} = 3 i pK_{12} = 6 za pomocą NaOH o C = 0.1 mol/L; $C_0(1)$ = 0.01 mol/L, $C_0(2)$ = 0.01 mol/L, $V_0(1)$ = 10 mL, $V_0(2)$ = 10 mL [86].

Układy binarne rozpuszczalników stały się ważnym przedmiotem badań z powodu ich częstego użycia oraz szerokiego spektrum możliwości zastosowań, jakie oferują. Najbardziej istotną cechą mieszanin rozpuszczalników jest stopniowa zmiana wykazywanych przezeń właściwości podczas gradientowej zmiany ich składu [87]. Jednak równowagi jonowe w mieszaninach rozpuszczalników są znacznie bardziej skomplikowane niż

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

w czystych rozpuszczalnikach. W układach binarnych zachodzą zjawiska, z analitycznego punktu widzenia zarówno ciekawe, jak i trudne, nie do końca jeszcze poznane i nie usystematyzowane teoretycznie. Należą do nich: preferencyjna solwatacja oraz zjawisko autoprotolizy [88-91]. Badania interakcji między solutem a solwentem są niezwykle interesujące, a kluczowe dla tego problemu jest pytanie: jak energia swobodna substancji rozpuszczonej zmienia się ze względu na obecność otaczających ją i oddziałujących z nią cząsteczek rozpuszczalnika [92].

Na wartości parametrów fizykochemicznych, takich jak stałe równowagi i współczynniki aktywności jonów, występujących w roztworze wodnym, mają wpływ: moc jonowa (I) roztworu, stała dielektryczna (ε) i temperatura (*T*). W przypadku układów binarnych wodno-organicznych, a także złożonych z dwóch rozpuszczalników organicznych, sytuacja jest o wiele bardziej skomplikowana. Mają tu znaczenie zarówno fizyczne, jak i chemiczne właściwości rozpuszczalników organicznych, interakcje między nimi, a także oddziaływania pomiędzy rozpuszczalnikami a elektrolitem.

Teoretyczne rozważania nad układami wodnymi oraz zachodzącymi w nich procesami prowadzone są najczęściej przy upraszczającym założeniu, że mieszane cząsteczki są symetryczne, niepolarne, a ich rozmiary są mniej więcej równe. W tym kontekście analizowanie mieszanin, tworzonych przez składniki polarne i asymetryczne, jest niezwykle skomplikowane. Rozwiązaniem tego problemu jest stosowanie wspomnianych wcześniej funkcji nadmiarowych, pozwalających uniknąć trudności, napotykanych w opisie rozpuszczalników rzeczywistych i ich mieszanin [93].

Odchylenia od układów idealnych, powstałe przy mieszaniu rozpuszczalników tworzących układy binarne, powstają na skutek oddziaływań chemicznych i strukturalnych pomiędzy ich składnikami. Oddziaływania chemiczne obejmują zerwanie struktury wiązań wodorowych, podczas gdy interakcje strukturalne mogą wynikać z efektów upakowania (zawady steryczne) pomiędzy różnymi rodzajami molekuł, zwłaszcza różniących się wyraźnie wielkością.

Funkcje nadmiarowe odnoszą się zwykle do mieszania [94]; typowym przypadkiem mieszania jest miareczkowanie, uważane za świadomą i zorganizowaną formę tego mieszania [17]. Szczególnie przydatną funkcją, stosowaną w układach binarnych, jest nadmiarowa objętość molowa V^E, związana z różnymi dwu- i trójskładnikowymi układami rozpuszczalników. Funkcja $V^E = V^E(x)$, uzyskana z modelowania danych doświadczalnych jest narzędziem, które pozwala na ocenę oddziaływań pomiędzy molekułami rozpuszczalników, tworzących badany układ binarny.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Oddziaływania heteromolekularne rozpuszczalników A i B powodują kontrakcję lub ekspansję objętości mieszaniny, utworzonej przez A + B [95]. Kontrakcja jest wynikiem zjawisk asocjacyjnych: tworzenia wiązań wodorowych (silne oddziaływania) lub słabych oddziaływań Van der Waalsa pomiędzy dipolami (interakcje dipol-dipol). Może być także wywołana przez korzystne dopasowanie cząsteczek rozpuszczalnika A w międzywęzłowe pozycje w strukturze rozpuszczalnika B oraz brak zawady sterycznej. Ekspansja natomiast jest wywoływana przez zjawiska odwrotne, tj. zrywanie wiązań oraz niedopasowanie przestrzenne.

4.2. Funkcja nadmiarowa Gibbsa a pK_1

W stałej temperaturze T i pod stałym ciśnieniem p, entalpia swobodna (funkcja Gibbsa) ΔG, związana z dysocjacją słabego kwasu monoprotonowego HL w stanie standardowym, jest powiązana ze stałą równowagi K_1 zależnością

$$\Delta G = b\cdot pK_1, \text{ tj. } \Delta G(x) = b\cdot pK(x) \tag{4.1}$$

gdzie

$$b = RT\cdot \ln 10 \tag{4.2}$$

Dla dysocjacji kwasu HL w czystym rozpuszczalniku A (tj. x = 0) oraz w czystym B (tj. x = 1), poprawne są zależności:

$$\Delta G(0) = \Delta G_A = b\cdot pK_1(0) = b\cdot pK_{1A} \text{ oraz } \Delta G(1) = \Delta G_B = b\cdot pK_1(1) = b\cdot pK_{1B} \tag{4.3}$$

odpowiednio.

Dla idealnej (id) mieszaniny rozpuszczalników, funkcja Gibbsa jest sumą ważoną funkcji, odnoszących się do czystych rozpuszczalników

$$\Delta G_{id} = \Delta G_{id}(x) = (1-x)\cdot \Delta G_A + x\cdot \Delta G_B \tag{4.4}$$

Natomiast dla układów rzeczywistych, ΔG (równanie 4.1) jest z reguły różna od ΔG_{id} (równanie 4.4), a wartość nadmiarowej funkcji Gibbsa definiowana jest następująco

$$\Delta G^E(x) = \Delta G(x) - \Delta G_{id}(x) \tag{4.5}$$

i zależy od składu rozpuszczalnikowego układu binarnego, wyrażanego przez wartość ułamka molowego x. Dla czystych rozpuszczalników A i B, wartości $\Delta G^E(x)$ są równe zero:

$$\Delta G^E(0) = \Delta G(0) - \Delta G_{id}(0) = b\cdot(pK_1(0) - pK_{1id}(0)) = 0 \tag{4.6}$$

$$\Delta G^E(1) = \Delta G(1) - \Delta G_{id}(1) = b\cdot(pK_1(1) - pK_{1id}(1)) = 0 \tag{4.7}$$

a stąd

$$pK_1(x) = (1-x)\cdot pK_{1A} + x\cdot pK_{1B} + \frac{1}{b}\cdot \Delta G^E(x) \tag{4.8}$$

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Wyrażenie na $\Delta G^E(x)$ (wzór (4.5)) można aproksymować przy użyciu różnych funkcji; ich przegląd znaleźć można w pracy [96]. Wśród funkcji najczęściej stosowanych do celów modelowania wyróżnić można równanie Redlicha-Kistera (R-K) [97, 98], które jest popularną [99] metodą algebraicznej reprezentacji mieszania oraz opisywania nadmiarowych fizycznych i termochemicznych właściwości układów binarnych A + B, złożonych z rozpuszczalników A i B. Funkcja R-K została po raz pierwszy użyta przez Barkera [100]. W szczególności, funkcja $\Delta G^E = \Delta G^E(x)$, zapisana w postaci równania R-K ma postać

$$\Delta G^E = x(1-x)\cdot\sum_{i=0}^{n} a_i\cdot(1-2x)^i \qquad (4.9)$$

gdzie a_i (i = 0, …, n) są wartościami z założenia stałymi. Z równań (4.8) i (4.9) można uzyskać funkcję

$$pK_1(x) = (1-x)\cdot pK_{1A} + x\cdot pK_{1B} + x(1-x)\cdot\sum_{i=0}^{n}\alpha_i\cdot(1-2x)^i \qquad (4.10)$$

gdzie $\alpha_i = a_i/b$.

W przypadku silnie zakrzywionych wykresów funkcji [101], Myers i Scott [102] zaproponowali zależność, która zapisana w postaci równania (4.9), przyjmuje formę

$$\Delta G^E = x(1-x)\cdot\sum_{i=0}^{n} a_i\cdot(1-2x)^i/(1-\varepsilon\cdot(1-2x)) \qquad (4.11)$$

gdzie ε jest współczynnikiem zakrzywienia, zawartym w przedziale od –1 do 1.

Powyższe i inne zależności, udoskonalone i wyprowadzone przez Michałowskiego, wykorzystano do modelowania danych doświadczalnych, uzyskanych w badaniach prowadzonych i opisywanych w niniejszej dysertacji.

4.3. Oddziaływania solut - solwent w układach binarnych rozpuszczalników

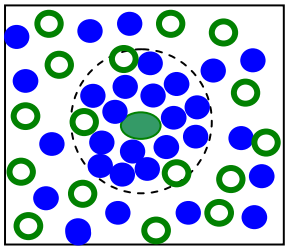
Rozpuszczalniki wywierają niejednokrotnie znaczny wpływ na przemiany chemiczne. Mogą one zwiększać lub zmniejszać szybkość reakcji, a także regulować procesy rozdzielania składników.

Wprowadzenie solutu (♦) do rozpuszczalnika skutkuje rozerwaniem wiązań między cząsteczkami rozpuszczalnika w sąsiedztwie tego solutu. W układzie binarnym, istnieje

♦ W piśmiennictwie chemicznym uprawnione są terminy: solwatacja, solwent, efekt solwatochromowy. Nie zaszkodzi więc pójść dalej i nazywać solutami składniki substancji rozpuszczonej (mogą to być cząsteczki lub jony: kationy i aniony), a nie posługiwać się terminem „substancji rozpuszczonej", które nie jest zresztą równoznaczne z formami (jonami lub cząsteczkami) obecnymi w roztworze po wprowadzeniu danej substancji do rozpuszczalnika; np. NaCl jest substancją rozpuszczoną, a jony Na^{+1} i Cl^{-1} solutami.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

ponadto tendencja do preferencyjnego otaczania się solutu przez cząsteczki jednego z rozpuszczalników układu binarnego. W efekcie, w bezpośrednim otoczeniu solutu tworzy się tzw. obszar cybotaktyczny, gdzie skład rozpuszczalnikowy jest odmienny niż w otoczeniu tego obszaru, tj. w objętości roztworu (Rys. 4.3). Ten lokalnie odmienny skład rozpuszczalnikowy w obszarze cybotaktycznym wpływa na szybkość i stan równowagi reakcji (m.in. dysocjacji), na rozpuszczalność, a także na kształt widma, m.in. widma UV-VIS, odzwierciedlającego oddziaływania międzycząsteczkowe – solwentów z solutem. Z tych względów, do badania efektów oddziaływań składników tworzących roztwór stosuje się m.in. metody spektrofotometrii UV-VIS, spektroskopię w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR), spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) i spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) [103-105].



Rys. 4.3. Obszar cybotaktyczny solutu ● w układzie binarnym, z cząsteczkami solwentów ● i ○ oddzielony od jego otoczenia linią przerywaną.

Wzbudzone formy solutów mogą emitować promieniowanie wtórne, do obserwacji którego stosuje się techniki fluorescencyjne [106-108]. Do obserwacji efektów absorpcji/ fluorescencji w zakresie UV-VIS stosuje się jako soluty barwniki solwatochromowe, które są wskaźnikami polarności solwentów [109]; zawierają one grupy chromoforowe, dzięki którym solut absorbuje promieniowanie z tego zakresu widmowego. Wszelkie efekty z tym związane, pochodzące ze strony solwentu i wpływające na widmo absorpcyjne, a w szczególności zmiana barwy roztworu solutu spowodowana zmianą polarności solwentu, są określane jako solwatochromizm, będący przedmiotem badania oddziaływań międzymolekularnych. Powrót chromoforu ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego może zachodzić w sposób radiacyjny (związany z emisją promieniowania) lub nie-radiacyjny. Energia emitowanego promieniowania dostarcza informacji o zmienionej strukturze solwentu w obszarze cybotaktycznym.

Polarność rozpuszczalnika wpływa silnie na położenie i intensywność widm emisyjnych i absorpcyjnych, jak również na szybkości reakcji chemicznych i położenia ich stanów równowagi, wyrażonych m.in. wartościami parametru kwasowości pK_i. W szczególności,

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

wzrost polarności rozpuszczalnika powoduje przesunięcie widma w kierunku hipsochromowym, co określa się jako ujemny solwatochromizm. Zmiany te stanowią miarę specyficznych interakcji między molekułami solutu i solwentu [110]. Dzięki temu możliwe jest badanie oddziaływań między solwentami w binarnych mieszaninach rozpuszczalników. Przesunięcia maksimów absorpcji lub fluorescencji wynikają z oddziaływań typu dipol-dipol, dipol-indukowany dipol, oraz oddziaływań między donorem a akceptorem elektronu, zachodzących między solutem a solwentem.

Absorpcja promieniowania powoduje przebudowę struktury elektronowej chromoforu, co prowadzi zazwyczaj do przejścia solutu w stan wzbudzony, któremu odpowiada zmieniony moment dipolowy chromoforu i reorganizacja (zmiana struktury) cząsteczek rozpuszczalnika w cybotaktycznym obszarze solutu; polarności chromoforu w stanie podstawowym i wzbudzonym są więc różne. Po emisji promieniowania, cząsteczki solwentu reorganizują się, stosownie do podstawowego stanu dipola.

4.4. Analiza korelacyjna

Analiza korelacyjna ma na celu poszukiwanie zależności między podstawowymi właściwościami czystego rozpuszczalnika, a (określanymi doświadczalnie) właściwościami solutu w tym rozpuszczalniku. Do właściwości tych zalicza się m.in. zdolność kwasu do dysocjacji, mierzoną wartością stałej/parametru kwasowości, pK_i. W układach binarnych dochodzi zależność tego parametru od wzajemnego składu obu rozpuszczalników tworzących dane medium. Zmianie rozpuszczalnika zazwyczaj towarzyszy zmiana polarności, stałej dielektrycznej lub zmiana polaryzowalności otaczającego medium. Z kolei, stała dielektryczna (ε) i współczynnik załamania światła (n) rozpuszczalnika, znacząco wpływają na moment dipolowy cząsteczki substancji rozpuszczonej [111-113]. W badaniach spektrofotometrycznych stosuje się funkcję polarności rozpuszczalnika o postaci $\varphi(\varepsilon,n) = f(\varepsilon,n) + 2\cdot g(n)$, gdzie [114]

$$f(\varepsilon,n) = \frac{2n^2+1}{n^2+1}\cdot\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \text{ oraz } g(n) = \frac{3}{2}\cdot\left(\frac{n^4-1}{(n^2+2)^2}\right)$$

Parametry te można łatwo zmienić przez zmieszanie dwóch rozpuszczalników. Parametrem zależnym od składu medium jest polarność rozpuszczalników. Ponieważ większość mediów stosowanych do celów praktycznych zawiera rozpuszczalnik polarny, z którym oddziaływanie substancji o właściwościach kwasowo-zasadowych lub kompleksujących jest istotne, dlatego też wiąże się pK_i ze zmianą parametrów solwatochromowych Kamleta-Tafta [115-119]: α, β, π*, stanowiących miarę oddziaływań za pośrednictwem wiązań wodorowych (*hydrogen bond*,

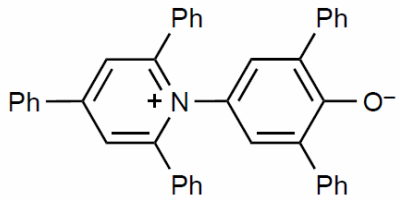
BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

HB), związanych z właściwościami protono-donorowymi (określonymi parametrem α), protono-akceptorowymi (wyrażonymi parametrem β), oraz dipolarnością/polaryzowalnością π* jako elementów składowych ogólnej polarności rozpuszczalnika, określonymi na podstawie danych spektroskopowych. Stosuje się także parametr E_T Dimrotha-Reichardta [120, 121] oraz znormalizowaną wartość E_T^N, określone zależnościami [122]:

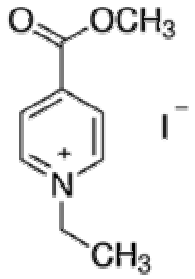
$$E_T = 2.859 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{\nu} \text{ [kcal/mol]} \tag{4.12}$$

$$E_T^N = \frac{E_T(S) - E_T(SiMe_4)}{E_T(W) - E_T(SiMe_4)} = \frac{E_T(S) - 30.7}{32.4} \tag{4.13}$$

gdzie $\bar{\nu}$ jest liczbą falową [cm^{-1}] odpowiadającą $\lambda = \lambda_{max}$ [nm] w widmie absorpcyjnym związku o wzorze



w danym rozpuszczalniku. Stosuje się również wartość $Z = 2.859 \cdot 10^4/\lambda$ [kcal/mol], przy czym $\lambda = \lambda_{max}$ odnosi się do widma jodku 1-etylo-4-metoksykarbonylopirydynowego w danym rozpuszczalniku.



Powyższe parametry, określane jako mikroskopowe, zestawia się z parametrami makroskopowymi, np. stałą dielektryczną, ε.

I tak, w pracy [123] stwierdzono dla szeregu kwasów doskonałą korelację między pK_i oraz β i π* w układach binarnych woda-acetonitryl w szerokim zakresie x; np. dla kwasu octowego otrzymano zależność $pK_1 = 25 - 9.9 \cdot \pi^* - 15 \cdot \beta$. Do wyboru czynników głównych zastosowano m.in. analizę czynnikową (*Factor Analysis*, FA) [124]. Centralnym problemem w badaniach solwatacji jest to, w jakim stopniu energia swobodna substancji rozpuszczonej zmienia się ze zmianą rozpuszczalnika w jej otoczeniu. Stwierdzono także, iż oddziaływania między cząsteczkami rozpuszczalnika wpływają w istotnym stopniu na proces solwatacyjny

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

[125]. W układach z fazą stałą wprowadza się także tzw. parametr rozpuszczalności Hildebranda, δ, związany z energią kohezji [125, 126].

Zmiana widma substancji rozpuszczonej w wyniku zmiany rozpuszczalnika odzwierciedla oddziaływania między nimi na poziomie mikroskopowym; takie wielkości, jak energia stanu przejściowego, wydajność kwantowa fluorescencji, a także inne właściwości fotofizyczne zależą od otoczenia substancji rozpuszczonej [127]. Zmiana składu rozpuszczalnikowego medium powoduje przesunięcie maksimów widm absorpcyjnych i fluorescencyjnych ze wzrostem polarności rozpuszczalnika [127, 128]. Parametry solwatochromowe stosowano także w układach trzech rozpuszczalników, np. woda + kwas propionowy + 1-oktanol [129].

4.5. Właściwości kwasowo-zasadowe używanych rozpuszczalników

Kwasowość i zasadowość rozpuszczalników ma znaczący wpływ na reakcje i równowagi w roztworach, a różnice w tych procesach, mających miejsce w solwentach o zbliżonej wartości stałej dielektrycznej (ε) są często powodowane właśnie przez właściwości kwasowe i/lub zasadowe medium. Kwasowość i zasadowość solwentów, oprócz oddziaływań za pośrednictwem wiązań wodorowych zgodnie z koncepcją kwasowo-zasadową Brønsteda, definiowane są także przez zdolności do donacji i akceptacji par elektronowych według koncepcji kwasowo-zasadowej Lewisa. Solwent posiadający silne właściwości protonodonorowe zwykle posiada także silne właściwości akceptowania par elektronowych i *vice versa* - solwent o silnych właściwościach protonoakceptorowych zwykle posiada też silną zdolność oddawania par elektronowych [92].

Kwasowość rozpuszczalnika, w odniesieniu do jego tendencji do akceptacji i donacji par elektronowych, określa liczba akceptorowa (AN) Mayera, Gutmanna i Gerbera [130, 131], natomiast zasadowość - liczba donorowa Gutmanna (DN) [131, 132]. Liczba donorowa DN solwentu, będącego zasadą Lewisa, jest wyznaczana kalorymetrycznie jako ujemna wartość zmiany entalpii standardowej, $-\Delta H^o$ (w kcal/mol), dla tworzenia adduktu w stosunku 1:1 pomiędzy rozpuszczalnikiem a chlorkiem antymonu (V) ($SbCl_5$) w 1,2-dichloroetanie (DCE) w temperaturze 25°C. Zasadowość rozpuszczalnika rośnie wraz ze wzrostem wartości DN; wartość DN dla DCE (rozpuszczalnika odniesienia) jest równa zero. Liczba akceptorowa (AN) [130, 131] rozpuszczalnika, będącego kwasem Lewisa, uzyskiwana jest natomiast poprzez pomiar przesunięcia chemicznego ^{31}P-NMR (Δδ, ppm) tlenku trietylofosfiny ($Et_3P{=}O$, silnej zasady Lewisa) w rozpuszczalniku, będącym kwasem Lewisa; kwasowość solwentu rośnie wraz ze wzrostem wartości AN. Liczby donorowe i akceptorowe wybranych

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

rozpuszczalników organicznych oraz wody przedstawiono w Tabeli 4.1.

Wysoką zgodność pomiędzy liczbą akceptorową AN rozpuszczalnika a zróżnicowaniem (ang. *resolution*) mocy kwasu w różnych rozpuszczalnikach wykazano w pracy Asuero i współpracowników [133]; korelację pomiędzy parametrami solwentów, takimi jak AN i E_T, a mocą kwasu w tym solwencie, badano tam na przykładzie kwasu benzoesowego i jego miareczkowań w układach organicznych.

Kwasy Lewisa są akceptorami par elektronowych, natomiast zasady Lewisa – donorami par elektronowych. Dodatkowo, zgodnie z koncepcją silnych i słabych kwasów i zasad (HSAB - Hard and Soft Acids and Bases) [134], kwasy i zasady Lewisa podzielono na twarde i miękkie; skalę do określania miękkości rozpuszczalników zaproponował m.in. Marcus [135]. Koncepcja HSAB odnosi się także do oddziaływań w roztworach elektrolitów, określając np. siłę, z jaką solwent solwatuje solut [92].

Tabela 4.1. Właściwości chemiczne wody i wybranych rozpuszczalników organicznych, określone liczbą donorową (DN i akceptorową (AN) [92]

Rozpuszczalnik	DN liczba donorowa	AN liczba akceptorowa
Woda	18 (stan gazowy) 33 (stan ciekły)	54.8
Metanol	19	41.3
2-propanol	36	33.6
Sulfotlenek dimetylu	29.8	19.3

Pod względem oddziaływań kwasowo-zasadowych rozpuszczalniki podzielono na dwie grupy: protonowe (protyczne, amfiprotonowe) i aprotonowe (aprotyczne) [92, 136, 137].

Rozpuszczalniki protonowe posiadają zarówno właściwości kwasowe, jak i zasadowe w kontekście koncepcji kwasów i zasad Brønsteda, a ich cząsteczki ulegają autoprotolizie (tj. samorzutnej dysocjacji, zwanej także autojonizacją [138]), której zakres wyrażany jest stałą autoprotolizy, K_{ap}. Rozpuszczalniki protonowe, posiadajace kwasowość i zasadowość porównywalne do wody, nazwano rozpuszczalnikami neutralnymi; rozpuszczalniki będące dużo słabszymi zasadami niż woda - to rozpuszczalniki protogenne, natomiast rozpuszczalniki o słabszej kwasowości niż woda - to rozpuszczalniki protofilne (protofilowe) [136, 137].

Rozpuszczalniki aprotonowe posiadają bardzo słabe właściwości protonodonorowe,

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

większe zróżnicowanie wykazują pod względem właściwości zasadowych: solwenty aprotonowe o silnej zasadowości zwane są protofilowymi, zaś te o bardzo słabej zasadowości – protofobowymi [137]. Wśród rozpuszczalników aprotycznych, te, które posiadają stosunkowo wysokie wartości przenikalności elektrycznej ($\varepsilon \geq 15$ lub 20 F/m) lub duży moment dipolowy ($\mu \geq 2.5$ D, tj. ($\mu \geq 8.3 \cdot 10^{-30}$ C·m) są często zwane rozpuszczalnikami dipolarnymi [92], natomiast solwenty aprotonowe o niskich wartościach ε oraz μ nazwano solwentami apolarnymi (biernymi) [137].

Granica pomiędzy rozpuszczalnikami protonowymi i aprotonowymi nie zawsze jest wyraźna. Przykładem może być używany w badaniach do niniejszej pracy sulfotlenek dimetylu ($(CH_3)_2SO$, DMSO), który zwykle uważany jest za rozpuszczalnik aprotonowy, ale - cytując Izutsu [92] - ulega on autoprotolizie w następujący sposób

$$2CH_3SOCH_3 \leftrightarrow (CH_3SOCH_3)H^{+1} + CH_3SOCH_2^{-1};\ (pK_{ap} \approx 33) \qquad (4.14)$$

gdzie $(CH_3SOCH_3)H^{+1}$ to jon lionowy, a $CH_3SOCH_2^{-1}$ – jon liatowy.

Teoria ta jest natomiast sprzeczna z teoretycznymi rozważaniami Bosch i współpracowników [91]; którzy rozważali autoprotolizę układów woda/solwent dipolarny protofilowy, wśród których wymieniono sulfotlenek dimetylu. W pracy stwierdzono, że solwenty organiczne tej grupy nie ulegają autojonizacji, a ich autoprotoliza wynika jedynie z obecności w nich niewielkich ilości wody jako zanieczyszczenia. Stwierdzono także, iż autoprotoliza tychże układów spowodowana jest głównie przeniesieniem protonu z wody do solwentu organicznego dipolarnego, a autoprotoliza wody jest znacząca jedynie dla układów o stosunkowo dużej zawartości wody [91].

DMSO jest przedmiotem szczególnego zainteresowania wśród naukowców nie tylko ze względu na jego różnorodne zastosowania jako rozpuszczalnik i medium reakcji w chemii ogólnej i analitycznej [139-145], fizycznej, biologii i medycynie, ale także z powodu jego ważnej roli w procesach biochemicznych [146, 147]. DMSO jest wysoce polarny, bardzo słabo kwasowy i silnie zasadowy (Tabela 4.1); może on oddziaływać silnie i specyficznie z wodą poprzez wiązania wodorowe, stąd jest on mieszalny z nią we wszystkich proporcjach. Wodne mieszaniny DMSO mają niezwykłe właściwości penetracyjne - mogą pobudzać komórki do fuzji i intensyfikować ich przepuszczalność; właściwości te są wykorzystywane w systemach dawkowania leków, o czym traktują niedawno wydane prace [148-150]. Mieszaniny sulfotlenku dimetylu z wodą solwatują związki kowalencyjne, które często są nierozpuszczalne w czystej wodzie. Umiarkowana polarność tych mieszanin, pośrednia między polarnością wody a rozpuszczalników aprotonowych, oraz zdolność do akceptowania wiązań wodorowych, podobna do wykazywanej przez wodę [121, 151], jest także

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

wystarczająco wysoka, aby solwatować większość związków jonowych i kwasowych, które nie mogą być rozpuszczone w rozpuszczalnikach aprotonowych, takich jak heksan czy benzen [91].

Często stosowanymi rozpuszczalnikami, używanymi także w badaniach będących podstawą niniejszej pracy, są alkohole, takie jak alkohol metylowy (metanol, CH_3OH) czy izopropylowy (propan-2-ol, izopropanol, $(CH_3)_2OH$)). Alkohole te są solwentami polarnymi protonowymi (protycznymi). Ich cechy, takie jak polarność i kwasowość, maleją wraz ze wzrostem długości ich łańcucha z powodu malejącego momentu dipolowego, natomiast rosną wraz ze wzrostem liczby grup hydroksylowych, które są polarne oraz są donorami wiązań wodorowych (Tabela 4.1). Zasadowość alkoholi wykazuje odwrotną tendencję - rośnie wraz ze wzrostem długości ich łańcucha, a maleje wraz ze wzrostem ilości grup hydroksylowych [90].

Alkohol metylowy silnie reaguje z wodą poprzez wiązania wodorowe (HB), tworząc z nią kompleks metanol-woda; istnienie tego kompleksu zostało stwierdzone przez Katza i współpracowników [152, 153], na podstawie badań gęstości i współczynnika załamania światła mieszanin metanolu i wody. Obserwacje te zostały potwierdzone w późniejszych latach poprzez analizę chemometryczną danych spektroskopowych (IR) nt. solwentu [154, 155] oraz danych, dotyczących rozpuszczonego w nim solutu, uzyskanych metodami UV-VIS [156].

Właściwości kwasowo-zasadowe układów binarnych woda-alkohol metylowy w chemii analitycznej badano od wielu lat [157, 158], ze względu na szerokie spektrum zastosowań tych układów. Stosowano je np. jako rozpuszczalnik do miareczkowań kwasowo-zasadowych związków organicznych nierozpuszczalnych w wodzie, oraz do wyznaczania stałych kwasowości tych związków. Układy binarne metanol-woda stanowią fazę ruchomą w RPLC [159, 160]. Mieszaniny te analizowano m.in. pod kątem zachodzących w nich równowag autoprotolitycznych. I tak, w pracy [90] stwierdzono, że autoprotoliza układów binarnych alkohol-woda wywołana jest głównie przeniesieniem protonu, lecz – w przeciwieństwie do mieszanin wody i solwentów dipolarnych protofilowych – przeniesienie to następuje z solwentu organicznego (alkoholu) do wody. Autojonizacja wody jest znacząca jedynie dla jej wysokich ułamków molowych w mieszaninie ($x_{H_2O} >$ 0.9), natomiast autojonizacja alkoholu nie przyczynia się do autoprotolizy układu i jest znacząca jedynie dla czystych alkoholi [90]. Twierdzenia te oparto na wyprowadzonych teoretycznie równaniach [90].

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Bosch i współpracownicy badali także wpływ właściwości kwasowo-zasadowych mieszanin metanol-woda na dysocjację rozpuszczonych w nich kwasów organicznych [158]. W pracy tej założono, że równowagę protolityczną kwasu HL^z w rozpuszczalniku A można przedstawić następującą zależnością

$$HL^z + A \leftrightarrow HA^+L^{z-1} \leftrightarrow HA^+ + L^{z-1}$$

gdzie HL^z – kwas w rozumieniu teorii Brønsteda, z – ładunek tego kwasu, A – rozpuszczalnik organiczny, zdolny do akceptowania jonow wodorowych (tu: metanol). Następnie powiązano pK_1 kwasu HL w rozpuszczalniku z głównymi właściwościami zarówno solwentu, jak i solutu, wpływającymi na rozważaną wartość pK_1 za pomocą równania

$$pK_{1A} = pK_{1vac} - pK_{HA^+vac} - \frac{e^2(z-1)}{2.303r(\varepsilon)kT} - \frac{\sum_s^s G_{solv}^0}{2.303RT} \qquad (4.15)$$

Równanie to kładzie nacisk na cztery główne czynniki, mające wpływ na kwasowość kwasu HL w danym rozpuszczalniku. Pierwszym z nich jest pK_{1vac} - wewnętrzna (ang. *intrinsic*) stała kwasowości HL, tj. jego stała kwasowości w próżni, w której nie dochodzi do specyficznych efektów solwatacyjnych. Drugi człon tego równania: pK_{HA^+vac} to wewnętrzna stała kwasowości sprotonowanego rozpuszczalnika A; im wyższa wewnętrzna kwasowość sprotonowanego rozpuszczalnika, tym niższa jest kwasowość kwasu HL w tym rozpuszczalniku. Na wartość pK_1 dla HL w A mają także wpływ oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy jonami, obecnymi w roztworze. Oddziaływania te przedstawia trzeci człon równania (4.15). I tak, są one zależne od ładunku z jonów obecnych w roztworze, ich promienia r oraz stałej dielektrycznej ε rozpuszczalnika. W celu uproszczenia postaci równania, przyjęto tu założenie, że wszystkie jony obecne w roztworze mają zbliżone do siebie wielkości. Wpływ oddziaływań elektrostatycznych na stałą kwasowości HL w danym rozpuszczalniku zależy od jego ładunku z; np. jeśli $z < 1$, tj. HL jest obojętnym kwasem o ładunku $z = 0$, wzrost stałej dielektrycznej rozpuszczalnika powoduje także wzrost kwasowości HL, gdyż sprzyja jego jonizacji. e w równaniu (4.15) to ładunek elektronu, natomiast kT – energia wzbudzenia termicznego. Ostatni człon równania (4.15) wyraża energię solwatacji różnych form kwasu i rozpuszczalnika, biorących udział w równowadze w roztworze (należą do nich np. wiązania wodorowe) [158].

W pracy [158] wyprowadzono ogólny model termodynamiczny oraz modele, dotyczące preferencyjnej solwatacji, mające na celu ustalenie liniowej zależności pomiędzy wartością stałej kwasowości danej grupy związków oraz składem rozpuszczalnikowym układów metanol-woda, w których ta stała jest wyznaczana. Wykazano m.in. znaczne różnice

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

pomiędzy *orto*-podstawionymi aromatycznymi kwasami karboksylowymi, a kwasami z podstawnikami w pozycjach innych niż *orto*-.

Bosch i współpracownicy badali także mieszaniny izopropanol-woda [161] oraz ich wpływ na wartości pH i pK_i rozpuszczonych w nich kwasów organicznych. Podobnie jak w poprzednich pracach, wyprowadzono tam ogólne równanie, wiążące stałą dysocjacji HL ze składem rozpuszczalnikowym układu binarnego; założono, że izopropanol i woda oddziałują ze sobą wzajemnie, tworząc strukturę mieszaną, uznaną tam za trzeci solwent. Rozpuszczony w układzie elektrolit oddziaływuje z każdym z trzech rozpuszczalników w różnym stopniu. Stałe kwasowości w mieszaninach o różnym ułamku izopropanolu wyznaczono m.in. dla kwasu octowego, benzoesowego i ftalowego i porównano z wartościami wyznaczonymi teoretycznie.

Podjęto także analogiczną próbę [162] potencjometrycznego wyznaczania stałych dysocjacji niesterydowych leków przeciwzapalnych w układach izopropanol-woda i dopasowania wyznaczonych wartości do wyprowadzonych w [161] równań teoretycznych.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

5. PRZEGLĄD METOD WYZNACZANIA pK_i

5.1. Wprowadzenie

Właściwości kwasowo-zasadowe słabego kwasu monoprotonowego HL w roztworze wodnym są wyrażane wartością jego stałej dysocjacji K_1:

$$K_1 = [H^{+1}][L^{-1}]/[HL] \quad (5.1)$$

gdzie HL jest podstawową (niezdysocjowaną) formą kwasu, która ulega rozpadowi na formę L^{-1}, zwaną sprzężoną zasadą tego kwasu, oraz na jon wodorowy (proton, H^{+1}); w rzeczywistości w roztworach nie istnieją swobodne protony, lecz ich kompleksy hydratacyjne, co stwierdzono doświadczalnie przy użyciu rożnych metod, takich jak NMR, MS czy rentgenostrukturalne badania hydratów silnych kwasów [17].

Stała dysocjacji K_1 jest ilościową miarą mocy kwasu HL w roztworze. Ze względu na fakt, iż obejmuje ona – zależnie od przypadku – wiele rzędów wielkości, w praktyce częściej stosuje się logarytmiczną miarę stałej dysocjacji kwasu, K_1:

$$pK_1 = -\log K_1 \quad (5.2)$$

wartość ta jest określana jako stała kwasowości i dotyczy wartości pK_1 dla czystych rozpuszczalników. Uwagi te można rozszerzyć na przypadek stałych dysocjacji K_i kwasów wieloprotonowych, H_nL, tworzących formy H_jL^{+i-n} (j = 0,...,q) i napisać

$$pK_i = -\log K_i \quad (5.3)$$

W mieszaninach rozpuszczalników, a w układach binarnych w szczególności, wartości pK_i zależą od składu rozpuszczalnikowego mieszaniny i zmieniają się wraz ze zmianą tego składu, co realizuje się doświadczalnie np. podczas elucji gradientowej w metodach separacyjnych. Skład układu binarnego może być wyrażany jako ułamek wagowy (w), objętościowy (φ) lub molowy (x) jednego z rozpuszczalników. Najbardziej adekwatnym w opisie składu takiej mieszaniny jest ułamek molowy x. W przeciwieństwie do x, φ jest parametrem zależnym od kontrakcji i ekspansji objętości oraz od wpływu temperatury; ułamek wagowy jest używany sporadycznie.

Wartości K_i w mieszaninie rozpuszczalników o składzie określonym wartością x, są funkcjami tej zmiennej; z tego powodu, $pK_i = pK_i(x)$ w układach binarnych określa się jako parametr kwasowości [156] lub jako pozorne stałe dysocjacji kwasu H_nL [163].

Kwasy poliprotonowe H_nL, tworzą następujące formy: HL^{+1-n}, H_2L^{+2-n}, …, H_qL^{+q-n}, gdzie $q \geq n$ dla słabych kwasów, a $q < n$ dla mocnych kwasów.

Stałe równowagi, dotyczące kwasowo-zasadowych układów elektrolitycznych, mogą być określane na różne sposoby, zależnie od zapisu równań reakcji, dla której stałe te są formułowane. Wśród stałych równowagi wyróżnia się:

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

- wspomniane już stałe dysocjacji kwasów,
- stałe trwałości (protokompleksów, hydroksokompleksów i innych kompleksów),
- iloczyn rozpuszczalności,
- iloczyn jonowy wody.

Do stałych równowagi zalicza się także potencjały standardowe redoks, wprowadzane do obliczeń w odmienny sposób niż pozostałe stałe równowagi, określane bezpośrednio na podstawie prawa działania mas [17].

Stałe trwałości protokompleksów:

Protokompleksy to połączenia jonów H^{+1} z formą zasadową L^{-n}, tj. H_iL^{+1-n}. Stałe trwałości K_i^H form uprotonowanych (protokompleksów) H_iL^{+1-n} (i = 1, …, q) określa się następująco:

$$iH^{+1} + L^{-n} = H_iL^{+i-n} \qquad K_i^H = \frac{[H_iL^{+i-n}]}{[H^{+1}]^i[L^{-n}]} \tag{5.4}$$

gdzie q to maksymalna liczba protonów skoordynowanych (przyłączonych) do formy zasadowej L^{-n}; np. q = n = 1 dla CH_3COOH; q = 1, n = 0 dla NH_4^{+1}; q = n = 3 dla H_3PO_4; q = 6, n = 4 dla kwasu etylenodiaminotetraoctowego (tj. kwasu wersenowego EDTA, H_4L).

Molekuły kwasów są więc także protokompleksami, a stałe dysocjacji kwasów możemy określić jako stałe równowagi reakcji, w których protokompleks odszczepia jeden proton, H^{+1}.

Oznaczenia form mogą być oczywiście inne; nieobligatoryjny wybór związany jest z głównie z najprostszym indeksowaniem powiązanych z nimi stałych równowagi. Z powyższymi formami kwasów mogą być związane dwa rodzaje stałych równowagi:

Kolejne stałe dysocjacji (deprotonacji):

$$H_{q+1-i}L^{+q+1-i-n} = H^{+1} + H_{q-i}L^{+q-i-n} \tag{5.5}$$

$$K_i = \frac{[H^{+1}][H_{q-i}L^{+q-i-n}]}{[H_{q+1-i}L^{+q+1-i}]} \qquad (i = 1, \ldots, q) \tag{5.6}$$

i zbiorcze (ogólne) stałe tworzenia protokompleksów:

$$iH^{+1} + L^{-n} = H_iL^{+1-n} \tag{5.7}$$

$$K_i^H = \frac{[H_iL^{+i-n}]}{[H^{+1}]^i[L^{-n}]} \qquad (i = 1, \ldots, q) \tag{5.8}$$

$$K_0^H = 1 \tag{5.9}$$

Dla obu rodzajów tych stałych równowagi poprawne są następujące zależności [5]:

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

$$K_i = \frac{K^H_{q-i}}{K^H_{q+1-i}}; \quad K^H_i = \frac{1}{\prod_{j=1}^{i} K_{q+1-j}} = \frac{1}{\prod_{j=q+1-i}^{q} K_j} \tag{5.10}$$

W bardziej złożonych układach kwasowo-zasadowych, stosowane są stałe równowagi K^H_{ik}, definiowane zależnością

$$[H_i L^{+l-n_k}_{(k)}] = K^H_{ik} \cdot [H^{+1}]^i \cdot [L^{-n_k}_{(k)}] \quad (i = 0, \ldots, q_k;\ k = 1, \ldots, P) \tag{5.11}$$

gdzie P jest liczbą układów kwasowo-zasadowych, a $K^H_{0k} = 1$.

Wśród stałych równowagi można wyróżnić stałe:

- stężeniowe,
- hybrydowe,
- termodynamiczne.

Niech [X] i {X} oznaczają odpowiednio stężenie i aktywność formy X, a $\gamma = \{H^{+1}\}/[H^{+1}]$ współczynnik aktywności jonów wodorowych $X = H^{+1}$, to odnosząc się do reakcji dysocjacji słabego kwasu monoprotonowego

$$HL = H^{+1} + L^{-1} \tag{5.12}$$

powyższe stałe opisujemy następującymi równaniami reakcji:

- dla stałych stężeniowych – wyrażone równaniem (5.1)
- dla stałych hybrydowych

$$K^*_1 = \{H^{+1}\}[L^{-1}]/[HL] \tag{5.13}$$

- dla stałych termodynamicznych [5]

$$K_{1a} = \{H^{+1}\}\{L^{-1}\}/\{HL\} \tag{5.14}$$

Dla zwięzłości zapisu, aktywność jonu wodorowego wyrazić można jako $\{H^{+1}\} = h = \gamma \cdot [H^{+1}]$. Wartość γ jest funkcją temperatury (T), mocy jonowej (I) oraz przenikalności dielektrycznej (stałej dielektrycznej, ε), tj. $\gamma = \gamma(T, I, \varepsilon)$; przy tym $\varepsilon = \varepsilon(I)$.

W układach kwasowo-zasadowych z kwasami mono- i poliprotonowymi, wygodne jest stosowanie funkcji tworzenia, zwanych także funkcjami Bjerruma, $\bar{n}$ [5]; wyrażają one średnią liczbę protonów, przyłączonych (skoordynowanych) do formy podstawowej L^{-n} i zależą bezpośrednio od wartości pH, $\bar{n} = \bar{n}$ (pH), tj.

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^{q} i \cdot [H_i L^{+i-n}]}{\sum_{j=0}^{q} i \cdot [H_j L^{+j-n}]} = \frac{\sum_{i=1}^{q} i \cdot 10^{\log K^H_i - i \cdot pH}}{\sum_{i=1}^{q} 10^{\log K^H_j - j \cdot pH}} \tag{5.15}$$

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

gdzie K_i^H ma postać jak we wzorze (3.29), a K_0^H = 1. Względną zawartość formy H_jL^{+j-n} wyraża ułamek molowy

$$f_j = \frac{[H_j L]}{\sum_{i=0}^{q} [H_i L]} \tag{5.16}$$

Dla j = 0, otrzymujemy stąd

$$f_0 = \frac{1}{\sum_{i=0}^{q} K_i^H \cdot [H^{+1}]^i}$$

tj. $f_i = K_i^H \cdot [H^{+1}]^i \cdot f_0$ (5.17)

Z równań (5.15) i (5.16) otrzymujemy

$$\overline{n} = \sum_{i=0}^{q} i \cdot f_i = \sum_{i=1}^{q} i \cdot f_i \tag{5.18}$$

Wprowadzając zapisy:

$$y_i = K_i^H \cdot [H^{+1}]^i,\ y_{ik} = K_{ik}^H \cdot [H^{+1}]^i,\ y_0 = y_{0k} = 1 \tag{5.19}$$

gdzie k = 1,…, P odnosi się do układu kwasowo-zasadowego k-tego rodzaju, uzyskujemy zależności:

$$[H^{+1}] \cdot \frac{dy_i}{d[H^{+1}]} = i \cdot y_i,\ [H^{+1}] \cdot \frac{dy_{ik}}{d[H^{+1}]} = i \cdot y_{ik} \tag{5.20}$$

$$f_i = y_i \Big/ \sum_{j=0}^{q} y_j\ ,\ f_{ik} = y_{ik} \Big/ \sum_{j=0}^{q_k} y_{jk} \tag{5.21}$$

$$\overline{n} = \sum_{i=0}^{q_k} i \cdot f_{ik} \tag{5.22}$$

Równanie (5.17) w formie logarytmicznej: $\log f_i = \log K_i^H - i \cdot pH + \log f_0$, znajduje zastosowanie do konstruowania logarytmicznych diagramów specjacyjnych.

$$\alpha = [H^{+1}] - [OH^{-1}] = 10^{-pH} - 10^{-pH-pK_w} \tag{5.23}$$

Wyrażenie na $q_k - \overline{n}_k$ (k = i, j) można przedstawić w postaci sumy wyrazów hiperbolicznych, zawierających stałe Simmsa, g_{kl}, lub hybrydowe stałe Simmsa g_{kl}^*

$$q_k - \overline{n}_k = \sum_{i=1}^{q_k} \left(\left[H^{+1}\right] \Big/ g_{ki} + 1 \right)^{-1} = \sum_{i=1}^{q_k} \left(\left\{H^{+1}\right\} \Big/ g_{ki}^* + 1 \right)^{-1} \tag{5.24}$$

gdzie

$$g_{ki}^* = \gamma \cdot g_{ki} \tag{5.25}$$

natomiast $\{H^{+1}\}$ to aktywność jonów wodorowych, a γ - ich współczynnik aktywności.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Dysocjacja jednak dotyczy nie tylko kwasów. Stała dysocjacji K_d jest również użytecznym narzędziem, służącym np. do opisania siły wiązania (lub powinowactwa) między białkami receptorowymi a ich ligandami, takimi jak neuroprzekaźnik czy hormon, pełniącymi istotną rolę w organizmie ludzkim. Receptory mają ogromne znaczenie w biotechnologii i medycynie; badania nad nowymi lekami koncentrują się na znalezieniu substancji chemicznych, blokujących lub pobudzających receptory.

Oddziaływanie pomiędzy receptorem a ligandem określa równowagę pomiędzy ich formami połączonymi (istniejącymi jako produkt) lub współistniejącymi oddzielnie (jako reagenty). Stała dysocjacji natomiast – używana do zdefiniowania siły wiązania między receptorem a ligandem – określa, czy kompleks receptora i liganda jest bardziej stabilny niż jego poszczególne części [164].

5.2. Metody potencjometryczne

Pomiary potencjometryczne są od wielu lat wykorzystywane w badaniach podstawowych do wyznaczania stałych równowagi [138]. Miareczkowanie potencjometryczne jest najczęściej stosowaną, najstarszą, referencyjną [165-169] metodą wyznaczania pK_i kwasów w zakresie wartości od 2 do 12. Eksperymentalne wyznaczanie wartości pK_i, powszechnie wykonywane za pomocą miareczkowania, powinno się odbywać w środowisku o wysokiej sile jonowej i przy stałej temperaturze [169]. Podstawowa procedura potencjometrycznego wyznaczania pK_i polega na pomiarze siły elektromotorycznej ogniwa elektrochemicznego w trakcie miareczkowania alkacymetrycznego za pomocą zanurzonej w roztworze badanego kwasu elektrody. Do pomiaru pH najczęściej stosowane są kombinowane elektrody szklane, w których elektroda szklana wraz z zewnętrzną elektrodą odniesienia (najczęściej typu Ag/AgCl) umieszczona jest w cylindrycznym, zintegrowanym czujniku, wypełnionym roztworem KCl. Czujnik tego rodzaju jest wygodniejszy i może mieć mniejsze rozmiary (od 5 cm do 5 μm, w zależności od jego zastosowania) niż tradycyjny układ pomiarowy z dwiema elektrodami, tj. elektrodą wskaźnikową i elektrodą odniesienia [138].

Po zlogarytmowaniu wzoru (5.1) na wartość stałej dysocjacji K_1 kwasu HL uzyskujemy wyrażenie

$$pK_1 = pH + \log\frac{[HL]}{[L^{-1}]} \tag{5.26}$$

zwane równaniem Hendersona-Hasselbalcha [138]. Wyznaczanie stałych kwasowości na podstawie powyższego równania jest jedną z najbardziej popularnych i najdłużej stosowanych

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

metod wyznaczania pK_1, w oparciu o potencjometryczne pomiary pH roztworu słabego kwasu, do którego dodaje się stopniowo mianowany roztwór mocnej zasady [138].

Przybliżoną wartość liczbową stałej dysocjacji słabego kwasu HL można także oszacować, odczytując wartość pK_1 bezpośrednio z krzywej miareczkowania potencjometrycznego. Ze wzoru (5.26) wynika, że pK_1 dla HL równe jest wartości pH jego wodnego roztworu wtedy, gdy stosunek stężenia wolnego (niezdysocjowanego) kwasu HL do stężenia anionu powstałego na skutek dysocjacji tegoż kwasu, jest równy 1. W przypadku miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą, sytuacja taka następuje w punkcie połowy miareczkowania, czyli połowicznego zobojętnienia kwasu, w którym to punkcie krzywej $[HL] \approx [L^{-1}]$, a więc można uznać, że $pK_1 = pH$.

Potencjometria jest od dawna uznaną, wysoce precyzyjną techniką, stosowaną do wyznaczania pK_i związków, w tym słabych kwasów organicznych. Jest powszechnie stosowana ze względu na niezwykłą dokładność i komercyjną dostępność szybkich, zautomatyzowanych urządzeń pomiarowych. Jednakże jej ograniczeniem jest konieczność używania stosunkowo dużych ilości badanych kwasów; aby skok pH (lub potencjału) na krzywej miareczkowania był wystarczający do zlokalizowania punktu końcowego, stężenie kwasu w roztworze titranda powinno wynosić minimum 10^{-4} mol/L. Wymagana jest także wysoka czystość miareczkowanych próbek kwasów. Ponadto w potencjometrii wymagane są roztwory titrantów (zasad) wolne od węglanów; ich przygotowanie jest zwykle żmudne i czasochłonne.

Źródłem problemów w potencjometrycznym wyznaczaniu stałych kwasowości jest również ograniczona rozpuszczalność badanych kwasów w wodzie. W tym przypadku wyznaczanie wartości pK_i (np. w przemyśle farmaceutycznym) przeprowadza się w mieszaninie rozpuszczalników (woda-metanol, woda-sulfotlenek dimetylu), w których rozpuszczalność kwasu ulega znacznemu polepszeniu [170]. Miareczkowania pH-metryczne przeprowadzane w układach binarnych są zazwyczaj wykonywane punktowo, dla określonych zawartości rozpuszczalnika organicznego, tzn. titrant i titrand cechuje taka sama wartość $x = x_i$ rozpuszczalnika organicznego. Pomiary te prowadzone są też najczęściej zgodnie z bardzo pracochłonną procedurą kalibracji elektrod; czujniki kalibrowane są przed każdym pomiarem, w każdej poszczególnej mieszaninie rozpuszczalników. Sprawia to, iż wyznaczanie parametrów kwasowości związków jest czasochłonne i wymaga ogromnych nakładów pracy.

Wpływ składu rozpuszczalnikowego na wartość pK_i oznaczanego kwasu rozważano w niedawno wydanych pracach [84, 171-173]. W niektórych odosobnionych przypadkach

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

pomiary prowadzono w obecności elektrolitu podstawowego, zapewniającego w przybliżeniu stałą wartość siły jonowej [172]. W większości wcześniej opublikowanych publikacji [174-176] odnotowano liniową zależność $pK_i = a_0 + a_1x$. Jednak niektóre prace [177, 161] dokumentują nieliniowe zależności między powiązanymi zmiennymi; należy do nich m.in. praca Bosch i współpracowników [161], w której zastosowano hiperboliczną funkcję aproksymacyjną dla wyznaczanych zależności. Stwierdzono jednak, iż dopasowanie funkcji jest zadowalające jedynie dla ułamka molowego rozpuszczalnika organicznego $x < 0.2$. Nieadekwatność przybliżenia hiperbolicznego dla wyższych x wyjaśniono silnymi oddziaływaniami $A \leftrightarrow B$, wyrażonymi przez rodzaj stałych stabilności, sformułowanych dla asocjatów AB.

Innym zaproponowanym rozwiązaniem obliczeniowym jest model Jouyban-Acree (J-A) [167, 178], bardzo podobny do modelu wyprowadzonego z funkcji R-K [97]. Model J-A dotyczy jednak ułamka objętościowego (φ) zamiast ułamka molowego (x) rozpuszczalnika organicznego [178, 179], który w przeciwieństwie do x jest parametrem zależnym od kontrakcji i ekspansji objętości badanego układu oraz wpływu temperatury. Można także zauważyć, że model Jouyban-Acree został wyprowadzony w niepotrzebnie skomplikowany sposób.

5.3. Metody spektrofotometryczno-potencjometryczne

Powszechne zastosowanie spektrofotometrii elektronowej do badania równowag kwasowo-zasadowych wynika z faktu, iż widmo formy niezjonizowanej związku o właściwościach kwasowych różni się zasadniczo od widma formy zjonizowanej [180]. Wartości pH roztworów i pK_i analizowanych kwasów wpływają na kształt widm UV-VIS tych kwasów, a odpowiednie efekty są uśrednionymi wartościami absorbancji (A) [145, 181-183]. Aby wyznaczyć wartość pK_i danego związku za pomocą techniki UV-VIS oznacza się spektrofotometrycznie stosunek stężenia formy niezdysocjowanej do zdysocjowanej przy odpowiedniej wartości pH. Stosując jednakowe stężenia roztworów w kolejnych pomiarach, wzór na pK_i kwasu można wyrazić następująco:

$$pK_I = pH + \log\left(\frac{A_I - A}{A - A_M}\right) \tag{5.27}$$

gdzie dla wybranej długości fali λ:

A_I – absorbancja formy całkowicie zjonizowanej,

A_M – absorbancja formy niezjonizowanej,

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

A – absorbancja mieszaniny obu form przy danej wartości pH.

Celem bardziej precyzyjnego określenia pK_i wykonuje się kilka pomiarów przy różnych wartościach pH i oblicza się wartość średnią [180].

Dla kwasów absorbujących promieniowanie w zakresie UV-VIS stosowane są również łączone techniki miareczkowania pH-metrycznego i spektrofotometrycznego [52, 62, 171, 172, 181, 184, 185]. Dla składników barwnych używana jest także funkcja kwasowości Hammetta [186, 187]. Spektrofotometria UV-VIS jest alternatywą dla miareczkowania potencjometrycznego, ponieważ pozwala na analizę związków o mniejszej rozpuszczalności i niższym stężeniu próbki. Główną jej zaletą jest większa czułość (> 10^{-6} mol/L) dla związków o dodatnich molowych współczynnikach absorpcji. Jednak badany związek musi zawierać chromofor UV-aktywny w wystarczająco bliskim sąsiedztwie grupy kwasowo-zasadowej w cząsteczce, tak, aby zjonizowane i obojętne formy związku wykazywały wystarczające różnice spektralne.

Przykładem zastosowania metod spektrofotometryczno-potencjometrycznych są prace Asuero i współpracowników [188-190], dotyczące stałych kwasowości zarówno kwasów mono-, jak i poliprotonowych. W innej pracy Asuero i współprac. [191] opracowano także numeryczne metody wyznaczania stałych dysocjacji kwasów oraz innych związków, takich jak barwniki azowe, także w układach binarnych, zawierających od 10 do 80% (V/V) N,N-dimetyloformamidu. W kolejnej pracy [192] określono optymalny zakres pracy w procedurach spektrofotometrycznych.

Problem wyznaczania stałych dysocjacji związków organicznych został podjęty także przez Seok i współprac. w pracy [193], gdzie zaproponowano metodę spektrofotometryczno-potencjometrycznego wyznaczania stałych dysocjacji słabych kwasów monoprotonowych HL (5.28), absorbujących promieniowanie w zakresie UV-VIS. Metoda ta została udoskonalona przez Michałowskiego [181]; otrzymana w prostszy sposób i uzupełniona dodatkowymi zależnościami na molowe współczynniki absorpcji form HL oraz L^{-1}; pozwala wyznaczyć m.in. hybrydową stałą dysocjacji pK_1^* na podstawie wzoru

$$pK_1^* = ph_1 + \log \frac{A_1(10^{\Delta_1} - 10^{\Delta_2}) + A_2(10^{\Delta_1+\Delta_2} - 10^{\Delta_1}) + A_3(10^{\Delta_2} - 10^{\Delta_1+\Delta_2})}{A_1(10^{\Delta_2} - 10^{\Delta_1}) + A_2(1 - 10^{\Delta_2}) + A_3(10^{\Delta_1} - 1)} \qquad (5.28)$$

oraz trzech punktów (ph_i, A_i) otrzymanych dla roztworów zawierających HL o jednakowych stężeniach C oraz NaOH (różne stężenia C_{bi}: $C_{b1} = 0$, $C_{b2} > 0$, $C_{b3} > 0$ oraz $C_{b3} \neq C_{b2}$), $\Delta_1 = ph_2 - ph_1$, $\Delta_2 = ph_3 - ph_1$. Wersja Michałowskiego tej metody uwzględnia fakt, że w pomiarach tych mierzy się aktywność, $\{H^{+1}\}$, a nie stężenie jonów wodorowych, $ph = -\log\{H^{+1}\}$.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

W zakresie analiz spektrofotometryczno-potencjometrycznych mieszczą się także inne prace Michałowskiego i współprac., dotyczące tzw. metody Gao [184] i jej modyfikacji [194], w której zastosowano ideę tzw. filtrów Kalmana.

5.4. Metody konduktometryczne

Konduktometria jest niezwykle użytecznym narzędziem do wyznaczania stałych dysocjacji niezbyt słabych elektrolitów. Jej zaletą, przeważającą nad najbardziej popularnymi metodami potencjometrycznymi jest to, że nie wymaga ona kalibracji stosowanej powszechnie w układach potencjometrycznych, zwykle bardzo żmudnych, wykonywanych w każdej z badanych mieszanin. Jednak stosunkowo niewielu autorów stosuje i cytuje konduktometryczne metody wyznaczania stałych dysocjacji, w szczególności dla układów binarnych.

Konduktometrię stosowano do tej pory m.in. do pomiaru pK_1 elektrolitów (np. kwasów i soli) w roztworach wodnych [161, 195, 196] na podstawie mierzonego przewodnictwa molowego i granicznego przewodnictwa molowego związków [196]. W stałej temperaturze, w roztworach słabych elektrolitów istnieje równowaga pomiędzy jonami i niezdysocjowanymi molekułami, do której można zastosować prawo rozcieńczeń Ostwalda

$$K_1 = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \tag{5.29}$$

Stopień dysocjacji α można wyrazić jako stosunek przewodnictwa molowego Λ danego elektrolitu do jego granicznego przewodnictwa molowego Λ_0 (postulat Arrheniusa)

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \tag{5.30}$$

Stopień dysocjacji α można obliczyć, gdyż Λ jako funkcja stężenia c jest wielkością mierzalną, a Λ_0 można wyznaczyć z prawa niezależnej wędrówki jonów Kohlrauscha w warunkach nieskończenie dużego rozcieńczenia lub z procedury ekstrapolacyjnej (Λ do $\sqrt{c}$ przy c → 0) dla obojętnych soli organicznych (zwykle soli sodowych lub potasowych), które są traktowane jako silne elektrolity. Po połączeniu obu równań otrzymywane jest równanie, definiujące stałą dysocjacji K_1 słabego kwasu monoprotonowego HL z wykorzystaniem przewodnictwa molowego

$$K_1 = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)} \tag{5.31}$$

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

A zatem, możliwe jest wyznaczenie stałej dysocjacji K_1 elektrolitu, np. słabego kwasu, na podstawie zmierzonych wartości przewodnictwa molowego roztworu tradycyjną metodą, używając wartości Λ_0 uzyskiwanej zwykle przez ekstrapolację stężenia kwasu do c = 0.

Stałe dysocjacji elektrolitów, np. słabych kwasów HL, w rozpuszczalnikach organicznych lub układach binarnych można wyznaczyć w podobny sposób, mierząc przewodnictwo molowe roztworu badanego kwasu. Na przykładzie pracy E. Bosch i współprac. [197], w której najszerzej opracowywano konduktometryczne metody wyznaczania pK_1 w układach binarnych, możemy prześledzić procedurę wyznaczania pK_1 (tu: dla mieszanin tetrahydrofuranu z wodą). Stałe dysocjacji słabych kwasów (i soli) wyznaczano na podstawie mierzonych przewodnictw roztworów; do obliczeń używano równania Debye'a-Hückel-Onsagera (5.32) lub równania Shedlovsky'ego (5.33) [195]:

$$\Lambda = \alpha(\Lambda_0 - S\sqrt{c\alpha}) \tag{5.32}$$

$$\Lambda = \alpha\Lambda_0 - S(\frac{\Lambda}{\Lambda_0})\sqrt{c\alpha} \tag{5.33}$$

zaś $$S = \frac{8.18 \cdot 10^5 \Lambda_0}{(\varepsilon T)^{\frac{3}{2}}} + \frac{82}{\eta(\varepsilon T)^{\frac{1}{2}}} \tag{5.34}$$

gdzie Λ i Λ_0 są mierzonym przewodnictwem molowym i granicznym przewodnictwem molowym [$S \cdot m^2$/mol], ε i η – stałą dielektryczną [F/m] i lepkością dynamiczną rozpuszczalnika [Pa·s], a T – temperaturą [K], natomiast współczynniki aktywności γ obliczano z równania Debye-Hückel'a. Graniczne stężenia molowe i stałe dysocjacji elektrolitów, K_1, dla każdego układu binarnego, obliczano przy użyciu regresji nieliniowej, za pomocą algorytmu Gaussa-Newtona-Marquardta [198].

5.5. Inne metody

Od dysocjacji kwasów oraz pH roztworów w układach binarnych rozpuszczalników zależy stopień rozdzielenia analitów technikami separacyjnymi. Do wyznaczania stałych kwasowości stosuje się strefową elektroforezę kapilarną (CZE) [199-204]. Liczne prace na ten temat przedstawiono w pracy przeglądowej [205].

Technika CE wykorzystuje zależność ruchliwości elektroforetycznej jonów (μ_e) od pH roztworu w kolumnie kapilarnej [206, 207], co jest podstawą doświadczalnego wyznaczania pK_i tą metodą [208-212]. Największą zaletą tej techniki jest fakt, że stosuje się w niej objętości analizowanej próbki rzędu μL lub mniejsze; wymagane do analizy stężenie jest ograniczone przez granicę wykrywalności związku [199]. Procedura wyznaczania pK_i nie

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

wymaga określenia stężenia substancji rozpuszczonej ani titranta, a jedynie czasów migracji badanych związków. Ponadto, technika ta nie narzuca konieczności stosowania czystych próbek, gdyż zanieczyszczenia w trakcie analizy zostają odseparowane od badanych solutów [207, 213], a wartości pK_i mogą być także wyznaczane także dla stosunkowo niestabilnych związków [214]. Zauważyć także można, że CE umożliwia wyznaczanie pK_i w roztworach wodnych [205, 215, 216].

Także w pozostałych technikach separacyjnych, tj. technikach chromatograficznych, wartość pK_i analitu oraz pH medium ma wpływ na czas retencji (t_R) lub zredukowany czas retencji (t_R'); do technik tych należy tradycyjna chromatografia cieczowa (LC, [145, 217-219]). Chromatografia cieczowa jako technika, stosowana do wyznaczania stałych dysocjacji, posiada liczne zalety (m.in. wymaga niewielkich ilości badanych związków i nie narzuca konieczności ich oczyszczania). Niemniej jednak technika LC ma także kilka znaczących wad, m.in. fakt, że pH fazy ruchomej, a zatem zakres wartości pK_i które mogą być oznaczone, są ograniczone stabilnością wypełnienia kolumny. Ponadto, ze względu na obserwowany długi czas retencji badanego kwasu w wodzie i układach binarnych o niskiej zawartości rozpuszczalnika organicznego, wyznaczenie wartości pK_i w takich roztworach komplikuje się [220].

Do wyznaczania stałych kwasowości w mieszaninach rozpuszczalników stosowane są powszechnie techniki chromatograficzne w odwróconym układzie faz, tj. RPLC (Reversed Phase Liquid Chromatography [148, 159, 160, 197, 221-230]) oraz RP-HPLC (Reversed Phase-High Performance Liquid Chromatography [231-237]). W technikach tych powierzchnia sorpcyjna fazy stacjonarnej wykazuje charakter hydrofobowy, a eluentem jest mieszanina wody (lub odpowiedniego buforu) i modyfikatora organicznego, takiego jak metanol czy acetonitryl. Elucja może być prowadzona w warunkach izokratycznych (skład fazy ruchomej jest wówczas stały w funkcji czasu) lub gradientowych (kiedy zawartość modyfikatora organicznego w eluencie rośnie w czasie trwania elucji). Znaczący wkład w rozwój technik RP-HPLC wniósł Kaliszan i jego zespół, opracowując m.in. metody wyznaczania pozornych stałych kwasowości leków [238-243].

Wartości pK_i wyznacza się także techniką chromatografii jonowej (IC). Zasada działania IC opiera się na oddziaływaniach pomiędzy fazą stacjonarną z naniesionymi nań grupami funkcyjnymi o stałym ładunku (tzw. wymieniacze jonowe), a jonami znajdującymi się w fazie ruchomej [244, 245]. W większości przypadków do detekcji eluatów wykorzystuje się tu pomiar przewodnictwa [138].

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Wśród popularnych metod wyznaczania pK_i, które rozwinęły się w ostatnich latach, można wyróżnić miareczkowanie pH-NMR. Podczas miareczkowania tą techniką bada się zależność przesunięcia chemicznego δ od pH [246-248]. Jest ona szczególnie przydatna do wyznaczania pK_1 w zakresie 0 – 2 oraz 12 – 14 [249, 250], gdzie metoda miareczkowania potencjometrycznego nie znajduje zastosowania, ze względu na nieliniowość charakterystyki elektrody szklanej. Zalecenia, dotyczące techniki pH-NMR zebrano w pracy przeglądowej Popova i współpracowników [250].

Jako kolejną technikę, stosowaną do wyznaczania stałych kwasowości, wymienić można woltametrię cykliczną. Metodą tą wyznacza się pK_1 kwasów monoprotonowych oraz poliprotonowych, charakteryzujących się znaczną wartością $\Delta pK = pK_2 - pK_1$ [251].

Do oszacowania pK_i kwasów stosuje się także kwantowo-chemiczne metody obliczeniowe. Większość tych metod opiera się na addytywności parametrów związanych z energią swobodną Gibbsa (LFER [252, 253]), określanej jako postulat Hammetta – Tafta [254-256]. W szczególności, model opracowany w ramach programu komputerowego SPARC [257] zawiera algorytmy obliczeniowe dla pK_1, oparte na strukturze związków, wynikające z LFER oraz rachunku zaburzeń dla orbitali molekularnych (PMO [258]). Wartości pK_1 są także skorelowane z parametrami solwatochromowymi Kamleta – Tafta [259].

W zależności od metody analizy, wartości pK_i wyznaczane w rozpuszczalnikach organicznych B różnią się czasem drastycznie między sobą. Spektakularnym przykładem może być kwas benzoesowy w acetonitrylu, dla którego znajdujemy w literaturze wartości pK_1 równe 21.51 [260, 261] i 6.5 [262].

Niektóre z metod wyznaczania pK_i, główne zależności w nich stosowane oraz prace, w których dane techniki zostały użyte, podsumowano w Tabeli 5.1.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Tabela 5.1. Niektóre popularne metody wyznaczania pK_i z pozycjami literaturowymi, w których je zastosowano.

Metody	Przykładowe równania, stosowane do wyznaczania pK_i	Objaśnienia stosowanych symboli	Pozycje literaturowe
spektrofotometria UV-VIS, metody spektrofotometryczno -potencjometryczne	$pK_1 = pH + \log\left(\frac{A_I - A}{A - A_M}\right)$	pK_1 - stała kwasowości badanego kwasu monoprotonowego HL A_I – absorbancja formy calkowicie zjonizowanej kwasu HL, A_M – absorbancja formy niezjonizowanej kwasu HL, A – absorbancja mieszaniny obu form kwasu przy danej wartości pH	[52] [62] [84] [171] [172] [181-187] [263-270]
miareczkowanie pH-NMR	$pK_1 = pH + \log\left(\frac{\delta_{L^{-1}} - \delta_{obs}}{\delta_{obs} - \delta_{HL}}\right)$	pK_1 – stała kwasowości badanego kwasu monoprotonowego HL δ_{obs} - obserwowane przesunięcie chemiczne jądra cząsteczki badanego kwasu HL δ_{HL}, $\delta_{L^{-1}}$ - przesunięcia chemiczne poszczególnych form badanego kwasu HL	[246-250]
CZE	$\mu_{eff} = \frac{\mu_{eff,i} \cdot 10^{-pK_1}}{10^{-pK_1} + 10^{-pH}}$	pK_1 – stala kwasowości badanego kwasu monoprotonowego HL μ_{eff} - ruchliwość elektroforetyczna badanego kwasu HL $\mu_{eff,i}$ - ruchliwość elektroforetyczna anionu L^{-1}	[199-201] [206-211]
IC, LC, HPLC, RPLC, RP-HPLC	$pK_1 = pH - 2\log(1.15bk_0)$	pK_1 – stała kwasowości badanego kwasu HL pH - pH fazy ruchomej b – kąt nachylenia gradientu stężeń w chromatografii gradientowej k_0 - wartość k (współczynnika retencji) odpowiadająca 0% zawartości modyfikatora organicznego w eluencie;	[145] [148] [159] [160] [197] [217-219] [221-243] [244] [245]
konduktometria	Roztwory wodne: $K_1 = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)}$ Roztwory niewodne i układy binarne: $\Lambda = \Lambda_0 - (a + b\Lambda_0)\sqrt{c}$	K_1 – stała dysocjacji badanego kwasu HL Λ – przewodnictwo molowe kwasu HL Λ_0 – graniczne przewodnictwo molowe kwasu HL c – stężenie kwasu HL a, b - współczynniki zależne od rodzaju rozpuszczalnika	[161] [195] [196] [271] [272]

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

6. METODOLOGIA PROWADZONYCH BADAŃ: CHARAKTERYSTYKA UKŁADÓW

6.1. Metoda miareczkowań naprzemiennych bez modyfikatora pH

Wyniki pomiarowe do wyznaczania zależności $pK_i = pK_i(x)$ przedstawionych w niniejszej pracy uzyskuje się metodą miareczkowania pH-metrycznego, w których odpowiednie roztwory pełnią wzajemnie rolę titranda (D) lub titranta (T). Skład roztworów, stosowanych w metodzie naprzemiennego miareczkowania bez modyfikatora pH (układy 1-3), a także odpowiednie wyrażenia na wartości ułamków molowych dla każdego z układów, przedstawiono w Tabeli 6.1.

Tabela 6.1. Skład titranda (D) i titranta (T) tworzących układ D + T w metodzie bez modyfikatora pH (układy 1 - 3) i w metodzie z modyfikatorem pH (układy 4 i 5); stężenie H_nL w D i T wynosi C mol/L (układy 1 – 5), stężenie modyfikatora pH (Z) w D i T wynosi C_Z mol/L (układy 4 i 5).

Układ nr	D (V_0)	T (V)	Wzór
1	H_nL/W	H_nL/B	(7.12)
	H_nL/B	H_nL/W	(7.13)
2	H_nL/A	H_nL/B	(7.10)
	H_nL/B	H_nL/A	(7.11)
3	H_nL/W	$H_nL/w+B$	(7.14)
	$H_nL/w+B$	H_nL/W	(7.15)
4	H_nL+Z/W	$H_nL+Z/w+B$	(7.14)
	$H_nL+Z/w+B$	H_nL+Z/W	(7.15)
5	$H_nL+Z/w+A$	$H_nL+Z/w+B$	(7.7)
	$H_nL+Z/w+B$	$H_nL+Z/w+A$	(7.9)

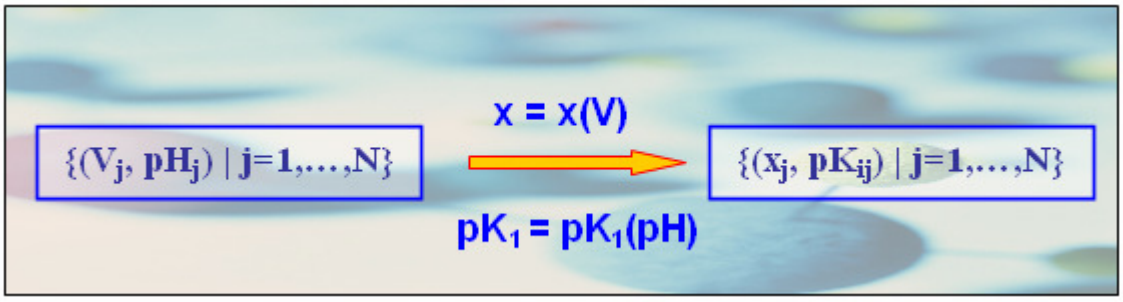
Przedstawione w Tabeli 6.1 układy 1 i 2 dotyczą roztworów kwasu H_nL w czystych rozpuszczalnikach: W i B (układ 1) lub A i B (układ 2), gdzie W = H_2O, natomiast A i B to rozpuszczalniki organiczne. Zakłada się przy tym, że kwas H_nL użyty przy sporządzaniu D i T nie jest hydratem, np. kwas ftalowy H_2L (n = 2). Układ 3 dotyczy m.in. przypadku kwasu cytrynowego $H_3L{\cdot}H_2O$ (n = 3); hydrat ten wprowadza wodę jako składnik mniejszościowy względem B, co zaznaczamy tu symbolem w + B; przy tym stężenie H_nL w D i T jest

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

niewielkie (C = 0.01 mol/L). W tych warunkach, ilość H_2O pochodząca z hydratu $H_3L{\cdot}H_2O$ i wprowadzona do układu jest porównywalna z ilością H_2O, obecną jako zanieczyszczenie w rozpuszczalnikach A i B (ok. 0.05% H_2O w MeOH lub 0.1% H2O w DMSO). Wodę pochodzącą z obu źródeł zaniedbujemy w rozważaniach.

W metodzie miareczkowań naprzemiennych bez modyfikatora, w układach D + T rozpatrywane są triady różnych rozpuszczalników (W, A, B) i wykonywane są miareczkowania $H_nL/A \leftrightarrow H_nL/W$, $H_nL/B \leftrightarrow H_nL/W$, oraz $H_nL/A \leftrightarrow H_nL$ /B. Naprzemienne miareczkowania mają na celu pokrycie (niemal) całego zakresu zmian składu rozpuszczalnika $x \in < 0, 1 >$. Wykonane w ten sposób triady stanowią także jedno z kryteriów wewnętrznej walidacji metody. Warunkiem koniecznym przeprowadzenia takich miareczkowań jest wzajemna nieograniczona mieszalność wszystkich użytych rozpuszczalników. W zastosowanym do obliczeń wzorze poczyniono założenie, że korektę na nieaddytywność w objętościach mieszanych rozpuszczalników można zaniedbać, gdyż jest ona porównywalna z błędem w oznaczeniu wartości pH w miareczkowaniu pH-metrycznym. Z prostych obliczeń [2] wynika bowiem, że niepewność $\Delta pH = 0.02$ w określeniu pH wiąże się z niepewnością stężenia jonów H^{+1} równą ok. 5%. Efekty kontrakcji roztworu i wynikający stąd wzrost stężeń ww. solwatów w mieszaninie są podobnej wielkości, dlatego też uzasadnione jest założenie upraszczające: C(x) = C = const. Stężenie kwasu H_nL jest więc stałe w każdym punkcie miareczkowania, natomiast zmiany wartości mierzonej, tj. pH, wynikają jedynie z różnic we właściwościach kwasowo-zasadowych rozpuszczalników, stosowanych w T i D. Krzywe zależności funkcyjnych pH = pH(V), uzyskane w wyniku takich miareczkowań, w obrębie różnych par roztworów, są następnie konwertowane do zależności $pK_1 = pK_1(x)$ (Rys. 6.1), gdzie $pK_1 = -\log K_1$ jest wyrażane wzorem

$$pK_1 = 2pH + \log(C - 10^{-pH}) \tag{6.1}$$



Rys. 6.1. Konwersja (V, pH) → (x, pK_i)

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Założono też, że masy molowe M_X [g/mol] rozpuszczalników X (X = W, A, B) spełniają zależność $M_W < M_A < M_B$, a x jest ułamkiem molowym rozpuszczalnika o wyższej masie molowej M_X, tj. $x = x_B$ w układzie $H_nL/B \leftrightarrow H_nL/W$ oraz $H_nL/A \leftrightarrow H_nL/B$, natomiast $x = x_A$ w układzie $H_nL/A \leftrightarrow H_nL/W$. W przedziale pH, gdzie $C >> 10^{-pH}$, równanie (6.1) upraszcza się do postaci:

$$pK_1 = 2pH + \log C \tag{6.2}$$

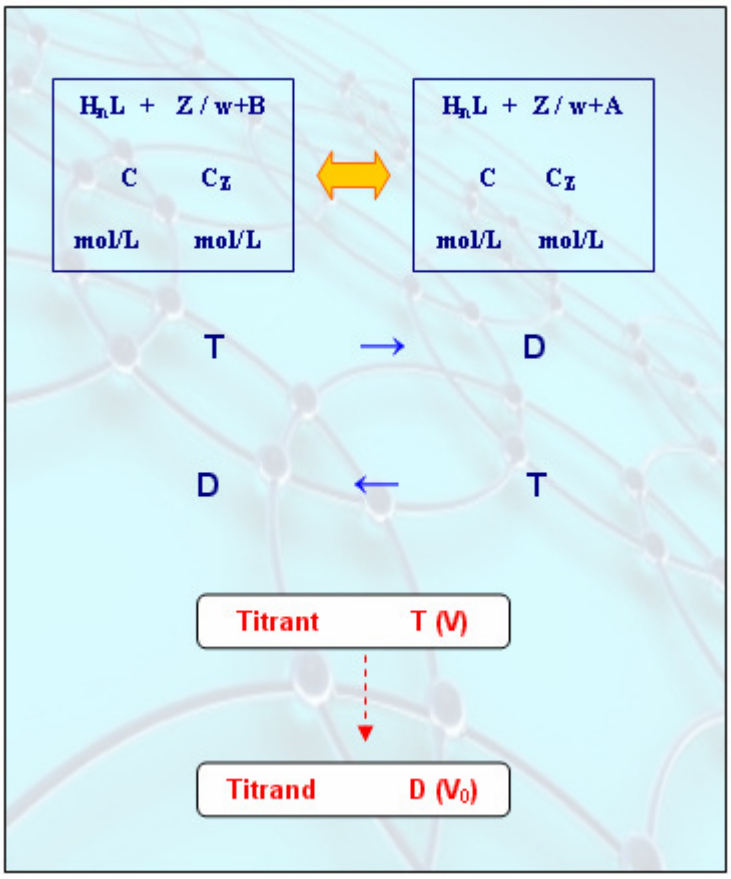
Metoda bez modyfikatora pozwala na znalezienie zależności funkcyjnych $pK_1 = pK_1(x)$ dla kwasów karboksylowych – mono- i poliprotonowych. W przypadku pochodnych heterocyklicznych, zawierających w pierścieniu atom azotu, wyznaczane parametry kwasowości to w rzeczywistości $pK_2 = pK_2(x)$ - parametry kwasowości grupy karboksylowej tych związków. Wartość $pK_{1W} = 2.03$ dla uprotonowanej formy (H_2L^{+1}) PY-3-CA jest stosunkowo niska i niemożliwa do wyznaczenia za pomocą metody miareczkowań naprzemiennych bez modyfikatora.

Wyznaczane w niniejszej metodzie wartości parametrów kwasowości wynikają jedynie z oddziaływań solut-solut, solut-solwent oraz wzajemnych oddziaływań układu rozpuszczalników, a więc parametry kwasowości są wyznaczane w ich najbardziej „naturalnych" warunkach, co z drugiej strony wywołuje pewne anomalie układów badanych, takich jak asymetryczne przebiegi krzywych miareczkowania czy rozproszenie punktów doświadczalnych dla x = 1 oraz w jego bliskim sąsiedztwie. Anomalie te mogą wynikać z silnych oddziaływań takich jak koniugacja czy solwatacja cząsteczek, a także innych, wynikających z silnych oddziaływań międzyczasteczkowych (np. wiązań wodorowych). Jednakże zastosowane funkcje aproksymacyjne, znakomicie pasujące do przeważającej części punktów doświadczalnych, uzyskanych z miareczkowania pH-metrycznego, zapewniają powtarzalne wyniki dla $pK_{1B} = pK_1(1)$ – także i wówczas, gdy wątpliwe punkty (V_j, pH_j) z bezpośredniego sąsiedztwa x = 1 są włączone w zestaw punktów uwzględnianych w obliczeniach.

Obliczenia, stosowane do wyników uzyskanych w metodzie miareczkowań naprzemiennych bez modyfikatora, są wykonywane zgodnie z metodą najmniejszych kwadratów.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

6.2. Metoda miareczkowań naprzemiennych z modyfikatorem pH



Rys. 6.2. Schemat wzajemnych miareczkowań w układach D + T; C_{Zi} – stężenie modyfikatora pH w układzie dla i-tej pary roztworów zastosowanych do wyznaczania zależności $pK_i = pK_i(x)$ dla i-tego parametru kwasowości.

Ideę metody z użyciem modyfikatora pH zaprezentowano schematycznie na Rys. 6.2, w Tabeli 6.1 przedstawiono natomiast układy 4 i 5, będące przedmiotem rozważań metody. W układzie 4, zawartość W = H_2O pochodząca z roztworu Z jest znacznie większa niż w układzie 3 (patrz sekcja 6.1). Układ 5 stanowi najogólniejszą (w tym kontekście) postać układu *quasi*-binarnego (trójrozpuszczalnikowego), w którym W jest składnikiem mniejszościowym, dla którego nie przewiduje się szerokich zmian wartości ułamka molowego x_W. Przyjmuje się więc, że w tych przypadkach $V_W << V_B$, $V_{0W} << V_{0A}$ oraz $V_{0W} << V_{0B}$, $V_W << V_A$.

W układach 4 i 5, skład D i T jest zmodyfikowany obecnością zasady (Z = NaOH, KOH, NH_3) lub mocnego kwasu (Z = HCl). Układy z dodatkiem mocnego kwasu, odpowiadające przypadkowi wyznaczania pK_{1W} dla uprotonowanej formy (H_2L^{+1}) pochodnych heterocyklicznych, nie będą omawiane w części doświadczalnej niniejszej pracy. Wartości te są niemożliwe do wyznaczenia praktycznego za pomocą metody potencjometrycznej ze względu na ich niską wartość (0.99, 2.00 i 1.77 dla PY-2-CA, PY-3-

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

CA i PY-4-CA, odpowiednio [273]), i – co z tego wynika – nieliniowość charakterystyki elektrody szklanej w środowisku silnie kwaśnym. W przypadku pochodnych heterocyklicznych wyznaczane parametry kwasowości to $pK_2 = pK_2(x)$ - parametry kwasowości grupy karboksylowej tych związków, możliwe do wyznaczenia dzięki zastosowaniu modyfikatora pH, będącego silną zasadą.

Obecność Z, jako modyfikatora pH, pozwala uzyskać warunki, w których jest możliwe wyznaczenie określonych parametrów układu. Ponieważ kwas H_nL ma q wartości pK_i: pK_1, …, pK_q ($q \geq n$), to w i-tej parze odpowiednich roztworów przyjmujemy stężenie modyfikatora pH $C_Z = C_{Zi}$ (i = 1, …, q). Oznacza to, że przy sporządzaniu par odpowiednich roztworów, modyfikator Z dodaje się do roztworu wodnego w ilości zapewniającej osiągnięcie pH bliskiego $pK_i = -\log K_i = -\log K_{iW}$, odpowiadającego i-tej stałej dysocjacji kwasu H_nL w roztworze wodnym. Taką samą ilość Z dodaje się do roztworów z rozpuszczalnikami organicznymi A i B. Przy sporządzaniu D i T, modyfikator Z wprowadza się – z konieczności – w postaci roztworów wodnych. W celu uzyskania wartości ułamka molowego x możliwie zbliżonych do 1 zaleca się zminimalizowanie ilości H_2O w wyjściowych roztworach z A i B w D i T. Zatem przy sporządzaniu roztworów wyjściowych, stosowanych w badaniach, wykonywanych w zakresie metody z modyfikatorem pH, kwasy H_nL wprowadza się do rozpuszczalnika organicznego jako ciało stałe, a nie jako roztwór wodny, a modyfikator Z wprowadza się w postaci roztworu wodnego o stosunkowo wysokim stężeniu (ok. 1 mol/L).

Wybór zastosowanego modyfikatora Z jest podyktowany właściwościami poszczególnych układów badanych; np. użycie $Z = NH_3$ zaleca się zwłaszcza tam, gdzie sole sodowe lub potasowe odpowiednich kwasów wytrącają się z roztworu A, B lub A + B, natomiast sole amonowe odpowiednich kwasów są rozpuszczalne w warunkach analizy. Przy tym, $Z = NH_3$ można stosować jako modyfikator pH w zakresie kwaśnych i obojętnych roztworów wodnych, gdzie $[NH_3]/[NH_4^+] << 1$. Mocny kwas dodaje się jako modyfikator wówczas, gdy (a) zamiast H_nL stosuje się sól typu $M_kH_{m-k}L\cdot\omega H_2O$ lub/i (b) H_nL tworzy formy H_iL^{+i-n} (i=0,1,...,q, q > n).

Należy podkreślić (Tabela 6.1), że stężenia [mol/L] kwasu H_nL i modyfikatora Z w D i T są jednakowe i równe odpowiednio C i C_Z. Ponieważ przy mieszaniu składników podczas przygotowywania roztworów D i T, a także przy następującym w trakcie miareczkowania mieszaniu D i T, mamy z reguły do czynienia z kontrakcją objętości, oznacza to, że stężenia C i C_{bi} odpowiednich składników rosną w wyniku zmieszania ich roztworów w różnych rozpuszczalnikach. Efekty kontrakcji, podobnie jak w metodzie bez modyfikatora pH, można

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

jednak zaniedbać, dlatego też założenia upraszczające: $C = C(x) = const$ i $C_Z = C_Z(x) = const$ są uzasadnione.

Punkty doświadczalne $\{(V_j, pH_j)|j=1,\ldots,N\}$, otrzymane w wyniku miareczkowań pH-metrycznych, są konwertowane do punktów $\{(x_j, pK_{ij})|j=1,\ldots,N\}$, gdzie $pK_{ij} = pK_i(pH_j)$, Rys. 6.1, a następnie modelowane za pomocą odpowiednich zależności funkcyjnych $pK_i = pK_i(x)$. Przekształcenie V do x za pomocą zależności funkcyjnych $x = x(V)$, określonych dla układów podanych w Tabeli 6.1, wymaga m.in. obliczenia wartości r_{WA} i r_{WB} (wyprowadzone w dalszej części pracy). W tym celu należy uwzględnić: (a) wodę wprowadzoną w roztworze Z, użytym jako modyfikator pH w D i T; (b) wodę związaną np. w hydracie $Na_kH_{m-k}L\cdot\omega H_2O$ ($\omega \geq 0$); oraz (c) wodę utworzoną/zużytą w reakcjach neutralizacji/hydrolizy.

W celu przetransformowania wartości pH do wartości $pK_i = -\log K_i$, stosuje się zależności wyrażone funkcjami Hendersona-Hasselbalcha (H-H) [274]. Wyznaczone doświadczalnie funkcje $pK_i = pK_i(x)$ są m.in. podstawą obliczania $pK_i(0)$ i $pK_i(1)$ dla stałych dysocjacji K_i kwasów organicznych H_nL w czystych rozpuszczalnikach A i B lub W i B, tworzących układ binarnych rozpuszczalników [2]. Warunkiem otrzymania tych zależności w całym zakresie zmienności x jest całkowita wzajemna rozpuszczalność A, B i W.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

7. FUNKCJE x = x(V) W BINARNYCH UKŁADACH ROZPUSZCZALNIKÓW

Rozważmy układ nr 5 (Tabela 6.1) utworzony z H_nL (C) + Z (C_Z) /W+A (jako D, objętość V_0 mL) oraz H_nL (C) + Z (C_Z) /W+B (jako T, objętość V mL), Z – zasada. Oznaczając

$$x = x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A + n_W} \tag{7.1}$$

$$\chi_{AB} = \frac{\rho_A \cdot M_B}{\rho_B \cdot M_A} \tag{7.2}$$

$$\chi_{WB} = \frac{\rho_W \cdot M_B}{\rho_B \cdot M_W} \tag{7.3}$$

$$V_{0A}+V_{0W} = V_0,\ V_B+V_W = V,\ V_A+V_W = V,\ V_{0B}+V_{0W} = V_0 \tag{7.4}$$

$$r_{AB} = V_A/V_B = V_{0A}/V_{0B},\ r_{WA} = V_W/V_A = V_{0W}/V_{0A} \tag{7.5}$$

gdzie n_X, ρ_X, M_X – liczba moli, gęstość [g/mL] i masa molowa [g/mol] dla X = A, B, W; V_{0X} i V_X – objętości [mL] X w D i T. Zależności (7.4) wyrażają upraszczające założenie addytywności objętości odpowiednich składników tworzących D i T. Dla ww. miareczkowania otrzymujemy kolejno:

$$\frac{1}{x} = 1 + \chi_{AB} \cdot \frac{V_{0A}}{V_B} + \chi_{WB} \cdot \frac{V_{0W} + V_W}{V_B} \tag{7.6}$$

$$x = \frac{(1 + r_{WA}) \cdot V}{(1 + r_{WA}) \cdot (1 + \chi_{WB} \cdot r_{WB}) \cdot V + (1 + r_{WB}) \cdot (\chi_{AB} + \chi_{WB} \cdot r_{WA}) \cdot V_0} \tag{7.7}$$

Dla odwrotnego miareczkowania w układzie: H_nL (C) + Z (C_Z) /W+B jako D (objętość V_0 mL) H_nL (C) + Z (C_Z) / W+A jako T (objętość V mL), mamy kolejno:

$$\frac{1}{x} = 1 + \chi_{AB} \cdot \frac{V_A}{V_{0B}} + \chi_{WB} \cdot \frac{V_{0W} + V_W}{V_{0B}} \tag{7.8}$$

$$x = \frac{(1 + r_{WA}) \cdot V_0}{(1 + r_{WA}) \cdot (1 + \chi_{WB} \cdot r_{WB}) \cdot V_0 + (1 + r_{WB}) \cdot (\chi_{AB} + \chi_{WB} \cdot r_{WA}) \cdot V} \tag{7.9}$$

Dla $V_{0W} = V_W = 0$ mamy: $V_{0A} = V_0$ i $V_B = V$ w (7.6) oraz $V_{0B} = V_0$ i $V_A = V$ w (7.8), czyli $r_{WA} = r_{WB} = 0$. Wzory (7.7) i (7.8) upraszczają się wówczas do postaci funkcji

$$x = \frac{V}{V + \chi_{AB} \cdot V_0} \tag{7.10}$$

$$x = \frac{V_0}{V_0 + \chi_{AB} \cdot V} \tag{7.11}$$

odnoszących się do układu 2 w Tabeli 6.1. Po podstawieniach: $V_{0A} = 0$, $V_{0W} = V_0$, $V_W = 0$, $V_B = V$ w (7.4), mamy

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

$$x = \frac{V}{V + \chi_{WB} \cdot V_0} \tag{7.12}$$

Po podstawieniu w (7.4): $V_{0W} = 0$, $V_{0B} = V_0$, $V_A = 0$, $V_W = V$ mamy

$$x = \frac{V_0}{V_0 + \chi_{WB} \cdot V} \tag{7.13}$$

(patrz Tabela 6.1, układ 1). Po podstawieniach: $V_{0A} = 0$, $V_{0W} = V_0$, $V_B + V_W = V$ w (7.4), mamy: $V_B = V/(1+r_{WB})$, $V_W = r_{WB}V/(1+r_{WB})$, a stąd

$$x = \frac{V}{(1 + \chi_{WB} \cdot r_{WB}) \cdot V + \chi_{WB} \cdot (1 + r_{WB}) \cdot V_0} \tag{7.14}$$

Podobnie, po podstawieniu w (7.4): $V_{0B}+V_{0W} = V_0$, $V_A = 0$, $V_W = V$ mamy $V_{0B} = V_0/(1+r_{WB})$, $V_{0W} = r_{WB}V_0/(1+r_{WB})$, a stąd

$$x = \frac{V_0}{(1 + \chi_{WB} \cdot r_{WB}) \cdot V_0 + \chi_{WB} \cdot (1 + r_{WB}) \cdot V} \tag{7.15}$$

(patrz Tabela 6.1, układ 3). Wzory dla x w układzie 4 (Tabela 6.1) są identyczne jak dla układu 3 – z tym, że wodny roztwór Z w układzie 4 jest dodatkowym źródłem W.

Warto zauważyć, że wzory dla miareczkowań odwrotnych w obrębie danego układu (Tabela 6.1) otrzymuje się przez zastąpienie V przez V_0 i *vice versa*. Przy tym zależności $x = x(V)$ sformułowane dla zasady jako modyfikatora pH zachowują swój kształt w przypadku, gdy modyfikatorem pH jest mocny kwas nieutleniający, np. HCl.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

8. FORMUŁOWANIE FUNKCJI TYPU HENDERSONA-HASSELBALCHA DLA KWASÓW POLIPROTONOWYCH

8.1. Wyznaczanie pK_i dla kwasów diprotonowych

Można wyróżnić 3 typy kwasów diprotonowych, a mianowicie:

- kwasy H_2L 1-go typu, ze składnikami H_2L, HL^{-1}, L^{-2} (q = n = 2),
- kwasy HL 2-go typu, ze składnikami H_2L^{+1}, HL, L^{-1} (q = 2, n = 1), oraz
- kwasy H_2L 3-go typu, ze składnikami HL^{-1}, L^{-2} (q = 1, n = 2).

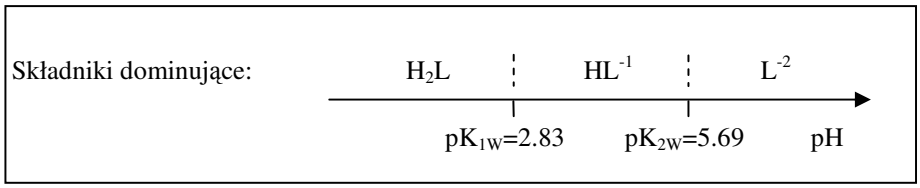
- **Kwas diprotonowy 1-go typu**

Na przykład, bilanse: ładunkowy i stężeniowe dla roztworu zawierającego C mol/L kwas malonowy H_2L (pK_1 = 2.83, pK_2 = 5.69), patrz Rys. 8.1) i Z (C_{bi} mol/L) mają postać:

$[M^{+1}] + [H^{+1}] = [HL^{-1}] + 2[L^{-2}] + [OH^{-1}]$

$[H_2L] + [HL^{-1}] + [L^{-2}] = C$

$[M^{+1}] = C_{bi}$ (i = 1, 2)



Rys. 8.1. Charakterystyka kwasowo-zasadowych właściwości kwasu malonowego (H_2L).

Wyrażenia dla K_1 i K_2 są następujące:

$$K_1 = \frac{[H^{+1}][HL^{-1}]}{[H_2L]} \quad \text{oraz} \quad K_2 = \frac{[H^{+1}][L^{-2}]}{[HL^{-1}]} \tag{8.1}$$

Z przybliżonych równań sformułowanych dla pH z otoczenia pK_1 otrzymujemy

$$pK_1 = pH + \log\frac{C - C_{b1} - 10^{-pH}}{C_{b1} + 10^{-pH}} \tag{8.2}$$

natomiast dla pH z otoczenia pK_2 otrzymujemy

$$pK_2 = pH + \log\frac{2C - C_{b2}}{C_{b2} - C} \tag{8.3}$$

- **Kwas diprotonowy 2-go typu**

W tym przypadku stosujemy: (1°) mocny kwas (HCl) do osiągnięcia pH bliskiego pK_1 oraz (2°) zasadę (NaOH, NH_3) do osiągnięcia pH bliskiego pK_2. Niech HL = kwas pirydylo-3-

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

karboksylowy (PY-3-CA, pK_1 = 2.03, pK_2 = 4.90), patrz Rys. 8.2. Bilanse: ładunkowy i stężeniowe dla roztworu zawierającego HL (C mol/L) and HCl (C_a mol/L) mają tu postać:

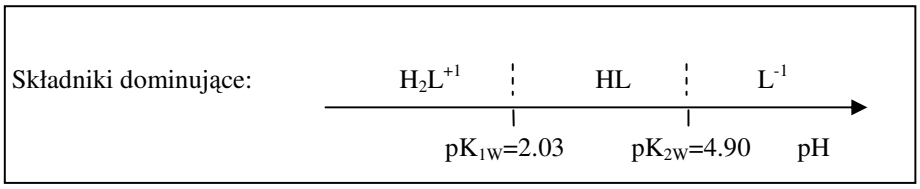
$[H_2L^{+1}] + [H^{+1}] = [L^{-1}] + [Cl^{-1}] + [OH^{-1}]$

$[H_2L^{+1}] + [HL] + [L^{-1}] = C$

$[Cl^{-1}] = C_a$

a wyrażenia dla K_1 i K_2

$$K_1 = \frac{[H^{+1}][HL]}{[H_2L^{+1}]} \quad \text{oraz} \quad K_2 = \frac{[H^{+1}][L^{-1}]}{[HL]} \tag{8.4}$$



Rys. 8.2. Charakterystyka kwasowo-zasadowych właściwości PY-3-CA (HL).

Dla pH z otoczenia pK_1 otrzymujemy

$$pK_1 = pH + \log\frac{C_a - 10^{-pH}}{C - C_a + 10^{-pH}} \tag{8.5}$$

Bilanse: ładunkowy (dla $[H^{+1}] >> [OH^{-1}]$) i stężeniowe dla roztworu zawierającego HL (C mol/L) i NaOH (C_b mol/L) są następujące:

$[H_2L^{+1}] + [Na^{+1}] + [H^{+1}] = [L^{-1}]$

$[H_2L^{+1}] + [HL] + [L^{-1}] = C$

$[Na^{+1}] = C_b$

Dla pH bliskich pK_2 mamy

$$pK_2 = pH + \log\frac{C - C_b}{C_b} \tag{8.6}$$

C_a (równanie 8.5) i C_b (równanie 8.6) są stężeniami HCl i NaOH w D i T potrzebnymi do osiągnięcia pH bliskiego pK_1 i pK_2, odpowiednio.

- **Kwas diprotonowy 3-go typu**

Jest to kwas H_2L, w którym $[H_2L] = 0$, $[HL^{-1}] > 0$, $[L^{-2}] > 0$, tj. typu H_2SO_4. Bilanse: ładunkowy i stężeniowe dla roztworu zawierającego H_2L (C mol/L) i NaOH (C_b mol/L) są następujące:

$[Na^{+1}] + [H^{+1}] = [HL^{-1}] + 2[L^{-2}]$ (w środowisku kwaśnym) (8.7)

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

$[HL^{-1}] + [L^{-2}] = C$

$[Na^{+1}] = C_b$

Stosując K_2 jak w (8.10), mamy

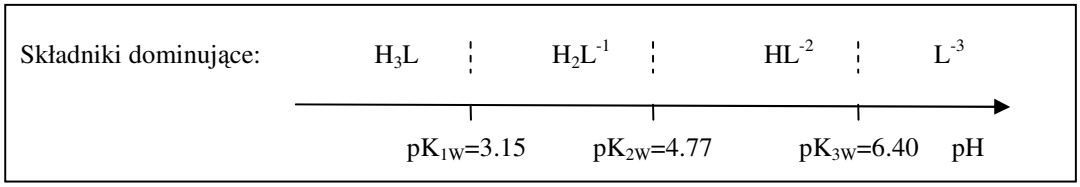
$$pK_2 = pH + \log\frac{2C - C_b - 10^{-pH}}{C_b - C + 10^{-pH}} \tag{8.8}$$

Przy $C_b = 0$ (tj. w nieobecności NaOH), z (8.8) otrzymujemy

$$pK_2 = pH + \log\frac{2C - 10^{-pH}}{10^{-pH} - C} \tag{8.9}$$

8.2. Wyznaczanie pK_i dla kwasów triprotonowych

Jako przykład sformułowano tu funkcje H-H dla kwasu cytrynowego H_3L (q = n = 3) i określono granice pH ich stosowalności na podstawie danych literaturowych dla $pK_{iW} = pK_i(0)$, określonych dla tego kwasu w roztworze wodnym (W) i przedstawionych na Rys. 8.3.



Rys. 8.3. Charakterystyka kwasowo-zasadowych właściwości kwasu cytrynowego w roztworze wodnym.

Dla roztworu zawierającego H_3L (C mol/L) i Z (C_{bi} mol/L) mamy bilanse: ładunkowy i stężeniowe

$$[H^{+1}] + [M^{+1}] = [H_2L^{-1}] + 2[HL^{-2}] + 3[L^{-3}] + [OH^{-1}] \tag{8.10}$$

$$[H_3L] + [H_2L^{-1}] + [HL^{-2}] + [L^{-3}] = C \tag{8.11}$$

$$[M^{+1}] = C_{bi} \tag{8.12}$$

oraz zależności:

$$K_1 = [H^{+1}][H_2L^{-1}]/[H_3L],\ K_2 = [H^{+1}][HL^{-2}]/[H_2L^{-1}],\ K_3 = [H^{+1}][L^{-3}]/[HL^{-2}] \tag{8.13}$$

Stosując uproszczone wyrażenia otrzymane z (8.10) i (8.11), na podstawie (8.13) otrzymujemy wyrażenia dla pK_i (i=1, 2, 3). I tak, w zakresie pH bliskim pK_1 i dostatecznie odległym od pK_2 otrzymujemy

$$pK_1 = pH + \log\frac{C - C_{b1} - 10^{-pH}}{C_{b1} + 10^{-pH}} \tag{8.14}$$

Dla wartości pH zbliżonych do pK_2 i dostatecznie odległych od pK_1 i pK_3 mamy

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

$$pK_2 = pH + \log\frac{2C - C_{b2}}{C_{b2} - C} \tag{8.15}$$

a dla pH bliskich pK_3 w środowisku kwaśnym o pH dostatecznie odległym od pK_2 otrzymujemy

$$pK_3 = pH + \log\frac{3C - C_{b3}}{C_{b3} - 2C} \tag{8.16}$$

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

9. MODELOWANIE FUNKCJI $pK_i = pK_i(x)$

Do wyznaczenia zależności $pK_i = pK_i(x)$ w układzie binarnych rozpuszczalników można posłużyć się pojęciem nadmiarowej standardowej entalpii swobodnej [2], wspomnianej już w sekcji 4.2 niniejszej pracy i wyrażonej wzorem

$$\Delta G_i^{oE} = \Delta G_i^o - \Delta G_{id,i}^o \tag{9.1}$$

gdzie:

$$\Delta G_i^o = b \cdot pK_i \tag{9.2}$$

$$\Delta G_{id,i}^o = (1-x) \cdot \Delta G_{iA}^o + x \cdot \Delta G_{iB}^o \tag{9.3}$$

$$\Delta G_{iA}^o = b \cdot pK_{iA}\,,\ \Delta G_{iB}^o = b \cdot pK_{iB} \tag{9.4}$$

$$b = RT \cdot \ln 10 \tag{9.5}$$

Z zestawienia równań (9.1) – (9.5) otrzymujemy zależność

$$pK_i = (1-x) \cdot pK_{iA} + x \cdot pK_{iB} + \frac{\Delta G_i^{oE}}{b} \tag{9.6}$$

Ułamek $\Delta G_i^{oE} / b$, którego wartość zależy od x, można przybliżać za pomocą funkcji wielomianowych, np. wielomianem Redlicha-Kistera (R-K) [97, 99]. Wprowadzając nową zmienną

$$z = 1 - 2x \tag{9.7}$$

otrzymujemy stąd zależność

$$pK_i = \varphi_{0i} + \varphi_{1i} \cdot z + (1-z^2) \cdot \sum_{k=0}^{n} \alpha_{ik} \cdot z^k \tag{9.8}$$

Obok zależności (9.8) można zastosować [2] rozwinięcie w postaci wielomianów ortogonalnych Legendre'a (normalne, przesunięte), a także asymetryczne postacie funkcji: Myersa-Scotta [102]

$$pK_i = \varphi_{0i} + \varphi_{1i} \cdot z + \frac{1-z^2}{1-d \cdot z} \cdot \sum_{k=0}^{n} \alpha_{ik} \cdot z^k \tag{9.9}$$

i równania zaproponowanego przez Michałowskiego [2]

$$pK_i = \varphi_{0i} + \varphi_{1i} \cdot z + (1-z^2) \cdot \sum_{k=0}^{n} \alpha_{ik} \cdot \left(\frac{z}{1-d \cdot z} \right)^k \tag{9.10}$$

gdzie $d \in (-1, 1)$ jest tzw. parametrem skośności. Wzór (9.8) jest szczególnym przypadkiem rozwinięcia w funkcję wielomianową

$$pK_i = \sum_{k=0}^{n+2} b_{ik} \cdot z^k \tag{9.11}$$

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Dla n = 4, współczynniki: φ_0, φ_1, α_0, ..., α_4 równania (9.8) i b_0,..., b_6 w równaniu (9.11) są związane zależnościami:

$$\varphi_{0i} = b_{0i} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{k=0}^{6} b_{ik} \; ; \; \varphi_{1i} = -\frac{1}{2} \cdot \sum_{k=0}^{6} b_{ik} \; ; \tag{9.12}$$

$$\alpha_{0i} = -\frac{1}{64} \cdot (16b_{2i} + 24b_{3i} + 28b_{4i} + 30b_{5i} + 31b_{6i}) \; ; \alpha_{1i} = \frac{1}{32} \cdot (4b_{3i} + 8b_{4i} + 11b_{5i} + 13b_{6i}) \; ;$$

$$\alpha_{2i} = -\frac{1}{32} \cdot (2b_{4i} + 5b_{5i} + 8b_{6i}) \; ; \; \alpha_{3i} = \frac{1}{32} \cdot (b_{5i} + 3b_{6i}) \; ; \; \alpha_{4i} = -\frac{1}{64} \cdot b_{6i} \tag{9.13}$$

Skąd otrzymujemy:

$$pK_i(0) = b_{i0} \text{ i } pK_i(1) = \sum_{k=0}^{6} b_{ik} \tag{9.14}$$

Wykazano, że funkcje aproksymacyjne (9.8) ÷ (9.10) charakteryzują się zadowalającym, a często doskonałym dopasowaniem do punktów doświadczalnych dla n = 3 i 4. Funkcja (9.11) odpowiada wielomianowi z n = 4 we wzorze (9.8). Funkcje asymetryczne (9.9) i (9.10) okazują się przydatne w przypadku wyraźnie zakrzywionego przebiegu zależności $pK_i = pK_i(x)$ w pobliżu końców przedziału zmiennej x [2]. Dowiedziono, że funkcja (9.10) zaproponowana przez Michałowskiego posiada najlepsze zdolności aproksymacyjne.

Do obliczeń numerycznych przygotowano program komputerowy, pozwalający otrzymać odpowiednie dane fizykochemiczne wraz z ich oceną statystyczną po wprowadzeniu do komputera danych $\{(V_j, pH_j) \mid j=1,...,N\}$ otrzymanych z miareczkowań pH-metrycznych.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

10. METODA IZOHYDRYCZNA

Zasada zachowania stałej wartości pH jest blisko związana z koncepcją roztworów izohydrycznych (ang. *isohydric solutions*) [275-277]. Pojęcie roztworów izohydrycznych wprowadził Arrhenius [278, 279], który dowiódł (doświadczalnie, lecz nie teoretycznie), że gdy roztwory dwóch kwasów charakteryzują się takim samym stężeniem jonów wodorowych, to po ich zmieszaniu w dowolnych proporcjach nie ulegają zmianie ich stopnie dysocjacji. Pojęcie pH nie było wówczas znane (zostało wprowadzone przez Sørensena w późniejszym czasie [280]), lecz używając bardziej współczesnego określenia, można wyrazić definicję Arrheniusa następująco: „jeśli mieszamy dwa roztwory izohydryczne, pH powstałej mieszaniny pozostaje niezmienne, niezależnie od składu obu tych roztworów" [281, 282]. Roztworami izohydrycznymi można więc nazwać roztwory o takim samym stężeniu jonów wodorowych H^{+1}, a zatem także o identycznym pH, nie zmieniającym się w trakcie ich mieszania. Wykazano, że koncepcja roztworów izohydrycznych obowiązuje tylko do układów, w których mają miejsce jedynie równowagi kwasowo-zasadowe [3].

Inne aspekty zachowania stałej wartości pH związane są z działaniem pH-statycznym (ang. *pH-stat action*) [283, 284] oraz miareczkowaniem pH-statycznym (ang. *pH-static titration*) [53, 54]. Termin „izohydria", odnoszący się do równowagi kwasowo-zasadowej organizmu żywego, jest natomiast stosowany w naukach medycznych. Oznacza on stałość stężenia jonów wodorowych w płynach ustrojowych organizmu (35 – 45 nmol/L, co odpowiada pH = 7.47 – 7.35), zapewniającą optymalne funkcjonowanie wielu narządów [285, 286].

Zagadnieniem roztworów izohydrycznych, tworzonych przez dwa słabe kwasy, zajmował się Chatten [287], jednakże nie znalazł on rozwiązania tego problemu. Zostało ono natomiast rozwiązane przez Michałowskiego, który także po raz pierwszy nadał mu formalizm matematyczny [3, 4, 288].

Na zasadzie zachowania stałej wartości pH opiera się metoda wyznaczania pK_1, nazwana metodą izohydryczną; dotyczy ona pary związków, z których oba posiadają właściwości kwasowe lub zasadowe. Na bazie bilansów stężeniowych i ładunkowych oraz stałych dysocjacji, Michałowski [3, 4] sformułował m.in. zależność pomiędzy stężeniem słabego kwasu HL (C_0, mol/L) a stężeniem mocnego kwasu HB (C, mol/L), przy których zachowana jest stała wartość pH po zmieszaniu obu tych roztworów (patrz Tabela 10.1, Układ Nr 1, typ 1). Dla wszystkich rozważanych układów, stałość pH jest równoznaczna ze stałością stężenia jonów H^{+1} (na podstawie definicji pH), a w konsekwencji ze stałością wyrażenia $[H^{+1}] - [OH^{-1}]$. Nie jest natomiast zagwarantowane uniknięcie innych zmian, wynikających z

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

mieszania różnych roztworów, a mianowicie zmian w przenikalności dielektrycznej (ε) i nieaddytywności objętości. Jednakże ich wpływ na wartości stałych równowagi nie jest znaczący w przypadkach, gdy mieszane są roztwory rozcieńczone.

Typy układów i odpowiadające im warunki stałości pH dla metody izohydrycznej przedstawiono w Tabeli 10.1. We wszystkich rozpatrywanych układach, V_0 ml titranda D (C_0 mol/L) jest miareczkowane za pomocą V mL titranta T (C mol/L). Mieszanie roztworów przeprowadza się zgodnie z procedurą miareczkowania pH-metrycznego, na sposób *quasi*-statyczny i w warunkach izotermicznych, co pozwala na uniknięcie zmian w stałej równowagi, wywołanych przez efekty termiczne; moc jonowa (I) roztworów, tworzących mieszaniny, jest stała.

Przykładowo, dla układu (H_nL, HB), tworzonego przez miareczkowanie V_0 mL kwasu H_nL o stężeniu C_0 kwasem HB o stężeniu C mol/L, dodawanym w ilości V mL, oraz zakładając, że kwas H_nL tworzy formy H_jL^{+j-n} (j = 0, 1, …, q), otrzymujemy następujące bilanse stężeniowe i ładunkowe:

$$\sum_{j=0}^{q}[H_jL^{+j-n}] = \frac{C_0V_0}{V_0+V} \tag{10.1}$$

$$[B^{-1}] = \frac{CV}{V_0+V}$$

$$[H^{+1}] - [OH^{-1}] = [B^{-1}] + \sum_{j=0}^{q}(n-j)[H_jL^{+j-n}] \tag{10.2}$$

Stosując funkcję:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{j=1}^{q} j\cdot[H_jL^{+j-n}]}{\sum_{j=0}^{q}[H_jL^{+j-n}]} = \frac{\sum_{j=1}^{q} j\cdot K_j^H[H^{+1}]^j}{\sum_{j=0}^{q}K_j^H[H^{+1}]^j} \tag{10.3}$$

wyrażającą średnia liczbę protonów, przyłączonych do formy zasadowej L^{-n}, gdzie

$$[H_jL^{+j-n}] = K_j^H\cdot[H^{+1}]^j[H^{-n}] \tag{10.4}$$

uzyskujemy kolejno:

$$[H^{+1}] - [OH^{-1}] = \frac{CV}{V_0+V} + (n-\bar{n})\cdot\frac{C_0V_0}{V_0+V} \tag{10.5}$$

$$[H^{+1}] - [OH^{-1}] = (n-\bar{n})\cdot C_0 \text{ (dla V = 0)} \tag{10.6}$$

$$n-\bar{n} = \frac{C}{C_0} \tag{10.7}$$

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Tabela 10.1. Typy układów i odpowiadające im warunki stałości pH; HL – słaby kwas; L – słaba zasada, HB – mocny kwas, MOH – mocna zasada.

Typ 1			
Nr	Układ	K_1	pH = const przy
1	(HB (C), HL (C_0))	$[H^{+1}][L^{-1}]/[HL]$	$C_0 = C + C^2 \cdot 10^{pK_1}$
2	(HB (C), LHB (C_0))	$[H^{+1}][L]/[LH^{+1}]$	$C_0 = C + C^2 \cdot 10^{pK_1}$
3	(MOH (C), L (C_0))	$[H^{+1}][L]/[LH^{+1}]$	$C_0 = C + C^2 \cdot 10^{pK_W - pK_1}$
4	(MOH (C), ML (C_0))	$[H^{+1}][L^{-1}]/[HL]$	$C_0 = C + C^2 \cdot 10^{pK_W - pK_1}$
Typ 2			
Nr	Układ	pH = const przy	
1	($HL_{(1)}$ (C_0) + $HL_{(2)}$ (C))	$\frac{C_0 - C}{K_{12} - K_{11}} + \frac{K_W}{K_{11} \cdot K_{12}} = K_{11} \cdot K_{12} \cdot \left(\frac{C_0 - C}{K_{12} \cdot C - K_{11} \cdot C_0} \right)^2$	
2	($HL_{(1)}$ (C_0) + $L_{(3)}$HB (C))	$\frac{C_0 - C}{K_{13} - K_{11}} + \frac{K_W}{K_{11} \cdot K_{13}} = K_{11} \cdot K_{13} \cdot \left(\frac{C_0 - C}{K_{13} \cdot C - K_{11} \cdot C_0} \right)^2$	
3	($ML_{(1)}$ (C_0) + $ML_{(2)}$ (C))	$\left(\frac{K_{11} \cdot C - K_{12} \cdot C_0}{C_0 - C} \right)^2 \cdot \left(1 + \frac{C_0 - C}{K_{11} - K_{12}} \right) = K_W$	
4	($ML_{(1)}$ (C_0) + $L_{(3)}$ (C))	$\left(\frac{K_{11} \cdot C - K_{13} \cdot C_0}{C_0 - C} \right)^2 \cdot \left(1 + \frac{C_0 - C}{K_{11} - K_{13}} \right) = K_W$	
gdzie: $K_{11} = [H^{+1}][L_{(1)}^{-1}]/[HL_{(1)}]$, $K_{12} = [H^{+1}][L_{(2)}^{-1}]/[HL_{(2)}]$, $K_{13} = [H^{+1}][L_{(3)}]/[L_{(2)}H^{+1}]$			

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Analogicznie, dla odwrotnego miareczkowania, gdzie V mL kwasu H_nL o stężeniu C_0 mol/L jest dodawane do V_0 mL kwasu HB o stężeniu C mol/L, uzyskujemy kolejno:

$$[H^{+1}] - [OH^{-1}] = \frac{CV_0}{V_0 + V} + (n - \bar{n}) \cdot \frac{C_0 V}{V_0 + V} \qquad (10.8)$$

$[H^{+1}] - [OH^{-1}] = C$ (dla V = 0)

$$\frac{CV_0}{V_0 + V} + (n - \bar{n}) \cdot \frac{C_0 V}{V_0 + V} = C$$

tj. w obu przypadkach uzyskujemy identyczny wzór (10.7). Zakładając, że $[H^{+1}] >> [OH^{-1}]$, z (9.8) mamy $[H^{+1}] = C$. Wstawiając to wyrażenie do równania (10.3), z (10.7) otrzymujemy

$$\frac{\sum_{j=1}^{q} j \cdot K_j^H \cdot C^j}{\sum_{j=0}^{q} K_j^H \cdot C^j} = n - \frac{C}{C_0} \qquad (10.9)$$

Dla $q = n = 1$, tj. dla kwasu monoprotonowego HL, z (10.9) uzyskujemy:

$$\frac{K_1^H \cdot C}{1 + K_1^H \cdot C} = 1 - \frac{C}{C_0}$$

tj.

$$\frac{C}{K_1 + C} = 1 - \frac{C}{C_0} \qquad (10.10)$$

$$C_0 = C + C^2 \cdot 10^{pK_1} \qquad (10.11)$$

gdzie

$K_1 = [H^{+1}][L^{-1}]/[HL] = 1/K_1^H$, $pK_1 = -\log K_1$. (10.12)

Poprawność zasady zachowania stałej wartości pH można sprawdzić, przygotowując parę roztworów: mocnego kwasu HB i słabego kwasu monoprotonowego HL, powiązanych ze sobą powyższymi zależnościami oraz zakładając, że K_1 jest wartością prawdziwą dla reakcji dysocjacji kwasu HL w danej temperaturze (T) i mocy jonowej (I), tj. zależność (10.11) jest poprawna dla stężeń C_0 i C dla HL i HB.

Dla wstępnie założonych wartości $K_1^{\#}$ oraz stężenia C kwasu HB, uzyskujemy zależność (patrz Tabela 10.1), analogiczną do wzoru (10.11)

$$C_0^{\#} = C + C^2 \cdot 10^{pK_1^{\#}} \qquad (10.13)$$

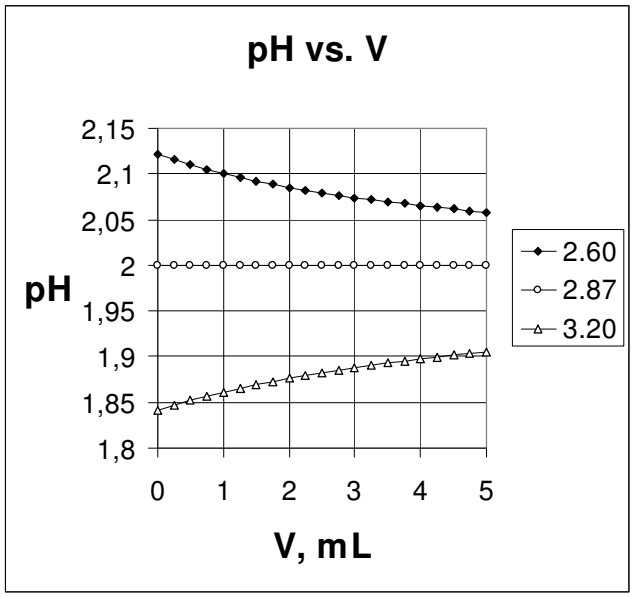
dla stężenia kwasu HL, drugiego składnika rozważanej pary. Dla wstępnie założonego stężenia C, $C_0^{\#}$ rośnie wraz z rosnącą wartością $pK_1^{\#}$, co z kolei prowadzi do zmniejszenia wartości pH na początku miareczkowania HB → HL.

Z (10.10) i (10.13) uzyskujemy:

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

$$C_0^{\#} = C_0 + (C_0 - C) \cdot (10^{\Delta pK} - 1) \qquad (10.14)$$

gdzie ΔpK = $pK_1^{\#}$ - pK_1 to stopień niedopasowania wartości $pK_1^{\#}$ do wartości prawdziwej pK_1 . Niedopasowanie (ΔpK ≠ 0) sprawia, że przebieg zależności pH vs. V jest nierównoległy do osi X. Ten fakt zapewnia użyteczną metodę walidacji wartości pK_1.

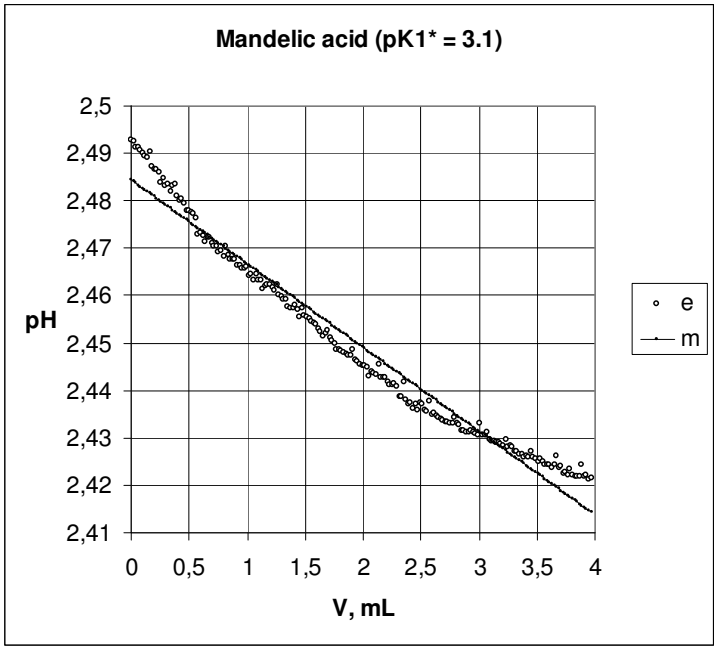


Rys. 10.1: Symulacyjne krzywe otrzymane dla wartości pK_1 = 2.87 dla kwasu HL, C = 0.01 mol/L i różnych wstępnie założonych wartości $pK_1^{\#}$.

Zasadę zachowania stałej wartości pH przedstawiono schematycznie na Rys. 10.1; dla hipotetycznego kwasu HL wykreślono tam krzywe symulacyjne przy założeniu, że pK_1 = 2.87 jest wartością prawdziwą tego kwasu, a jego stężenie w miareczkowaniu wynosi C = 0.01 mol/L. Następnie przyjęto dwie wstępnie założone wartości $pK_1^{\#}$: $pK_1^{\#}$ = 3.2 jako wartość wyższą od 2.87, oraz $pK_1^{\#}$ = 2.6 jako wartość niższą od 2.87, na podstawie których przygotowano roztwory robocze kwasu HL o stężeniach $C_0^{\#}$, obliczone według równania (10.13). Krzywa miareczkowania jest równoległa do osi V jedynie dla $pK_1^{\#} = pK_1$, gdy spełniona jest zależność (10.13). Krzywe, odpowiadające $pK_1^{\#} < pK_1$ (tj. ΔpK < 0, tutaj: $pK_1^{\#}$ = 2.6), umiejscowione są powyżej linii poziomej, odpowiadającej $pK_1^{\#} = pK_1$ (ΔpK = 0), natomiast krzywe odpowiadające ΔpK > 0 (tutaj krzywa dla wartości $pK_1^{\#}$ = 3.2) są zlokalizowane poniżej tej linii. Odległość między rozważanymi krzywymi rośnie wraz ze wzrostem wartości ΔpK. Krzywe doświadczalne są zakrzywione, a ich krzywizna rośnie wraz z rosnącą wartością bezwzględną |ΔpK|. Z uwagi na to, że krzywe są następnie

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

aproksymowane liniami prostymi (Rys. 10.2), zalecane jest stosowanie wstępnie założonych wartości $pK_1^{\#}$, niezbyt odległych od oczekiwanych wartości pK_1 .



Rys. 10.2. Przykład aproksymacji punktów doświadczalnych { (Vj, pHj) | j = 1,…,N } linią prostą pH = a + b·V dla kwasu migdałowego o stężeniu C = 0.01 mol/L.

Metoda izohydryczna może być również rozszerzona na układy z dodatkiem elektrolitu podstawowego (MB), a to w celu sprawdzenia jego wpływu na wartości pK_1 badanych kwasów HL, a także na binarne układy rozpuszczalników – wówczas daje możliwość porównania wartości $pK_1(x)$ kwasu wyznaczanej w układzie – zawierającym solwent organiczny w ilości określonej wartością x ($x = x_A$) – z wartością pK_1, otrzymaną w roztworze wodnym. Obie modyfikacje metody przedstawiono w pracy [4].

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

11. FORMUŁOWANIE WARUNKÓW STAŁOŚCI pH

W sekcji 10 niniejszej pracy otrzymano bilanse stężeniowe i ładunkowe (równania 10.1 – 10.2) dla układu (H_nL, HB), tworzonego przez miareczkowanie V_0 mL kwasu H_nL o stężeniu C_0 kwasem HB o stężeniu C mol/L, dodawanym w ilości V mL, przy założeniu, że kwas H_nL tworzy formy H_jL^{+j-n} (j=0, 1, …, q). Następnie, stosując funkcję (10.3) uzyskano kolejne równania (10.5 - 10.7), prowadzące do sformułowania warunku stałości pH dla miareczkowania słabego kwasu H_nL mocnym kwasem HB, a także dla odwrotnego układu, w którym kwas HB miareczkowany jest kwasem H_nL, w obu przypadkach uzyskując identyczny wzór (10.7). Rozważono także szczególny przypadek powyższego układu, gdzie $q = n = 1$, tj. układ złożony z mocnego kwasu HB i słabego kwasu monoprotonowego HL. Jeśli natomiast zastąpimy HL przez mocny kwas monoprotonowy, HA ($K_1 = K_{1HA} >> 1$), wtedy $C^2/K_{1HA} << 1$, i spełniony jest warunek $C_0 = C$.

Dla $q = n = 2$, równanie (10.9) może być przekształcone do postaci

$$K_2^H \cdot C^3 - K_1^H \cdot C \cdot (C_0 - C) = 2C - C_0 \qquad (11.1)$$

gdzie K_1^H i K_2^H są związane ze stałymi dysocjacji K_1 i K_2 zależnościami:

$$K_2^H = \frac{1}{K_1 K_2} \text{ oraz } K_1^H = \frac{1}{K_2} \qquad (11.2)$$

Dla układu (HL, HB), przy $[H^{+1}] >> [OH^{-1}]$, z bilansu ładunkowego równania (10.8) uzyskujemy:

$[H^{+1}] = [L^{-1}] + [B^{-1}]$ oraz $[H^{+1}] = C$

A więc wartość siły jonowej podczas miareczkowania jest równa stężeniu kwasu HB

$$I_0 = \frac{1}{2}([H^{+1}] + [L^{-1}] + [B^{-1}]) = C \qquad (11.3)$$

oraz I = const, dzięki czemu w układzie zapewnione są stałe wartości K_1 i iloczynu jonowego wody (K_W).

Analogiczny wzór, odnoszący się do warunku izohydrycznosci, może być wyprowadzony także dla innych układów. Rozpatrując układ ($H_{n+k}LB_k$, HB), gdzie k = 0, …, q – n (dla q > n), dla wzajemnych miareczkowań: HB (C, V) → $H_{n+k}LB_k$ (C_0, V_0) oraz $H_{n+k}LB_k$ (C_0, V) → HB (C, V_0), otrzymujemy wzór

$$n + k - \bar{n} = \frac{C}{C_0} \qquad (11.4)$$

i zależność (10.8). Zakładając ponownie, że $[H^{+1}] >> [OH^{-1}]$, tj. $[H^{+1}] = C$, z (10.3) i (11.4) mamy:

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

$$\frac{\sum_{j=1}^{q} j \cdot K_j^H \cdot C^j}{\sum_{j=0}^{q} K_j^H \cdot C^j} = \mathrm{n} + \mathrm{k} - \frac{C}{C_0} \tag{11.5}$$

Dla k = 0, równanie (11.5) staje się identyczne jak (10.9).

Warunki izohydryczności wyprowadzono także dla soli typu $M_kH_{n-k}L$, które mogą ulegać reakcjom:

- kwasowym (przy niskiej wartości k, kiedy rozpatrywane są w parze z mocnym kwasem HB o stężeniu C), lub
- zasadowym (przy wysokiej wartości k, wówczas są one rozpatrywane w parze z mocną zasadą MOH o stężeniu C).

Warunek izohydryczności może także łatwo zostać rozszerzony na mieszaniny układów kwasowo-zasadowych, w parach z HB lub MOH. Wyprowadzenia dla powyższych układów zamieszczono w pracy [3], obecnej również jako załącznik do niniejszej rozprawy [Załącznik 3].

Niektóre najprostsze wzory, związane z rozpatrywanymi układami, a także bardziej skomplikowane zależności pomiędzy C_0 i C pojawiające się dla par, złożonych z dwóch słabych kwasów lub ich soli, przedstawiono w Tabeli 10.1 w sekcji 10 niniejszej pracy.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

12. ALKALICZNOŚĆ CAŁKOWITA (TAL) I WĘGLANOWA (CA)

W niniejszej dysertacji zaproponowano także nowe, oryginalne rozwiązania dotyczące alkaliczności węglanowej (*Carbonate Alkalinity*, CA) i alkaliczności całkowitej (*Total Alkalininty*, TAL), oparte na formalizmie zaproponowanym przez Michałowskiego w pracach [5, 6]. CA jest szczególnym przypadkiem TAL i odnosi się do mieszanin $NaHCO_3 + Na_2CO_3$ oraz $Na_2CO_3 + NaOH$.

Metoda CA pozwala na wyznaczenie:

- objętości równoważnikowych V_{eqi} (i = 1, 2, 3), a także
- parametrów fizykochemicznych układu: współczynnika aktywności (γ) jonów wodorowych i wartości hybrydowych stałych dysocjacji: K_1^*, K_2^* dla H_2CO_3, oraz K_W^* - iloczynu jonowego wody.

Na podstawie powyższych parametrów możliwe jest obliczenie

- stałych równowagi: $K_1 = K_1^*/\gamma$, $K_2 = K_2^*/\gamma$ kwasu węglowego oraz
- iloczynu jonowego wody: $K_W = K_W^*/\gamma$.

Możliwość wyznaczenia powyższych parametrów fizykochemicznych jest nowatorską cechą opracowanego przez Michałowskiego formalizmu dotyczącego CA. Także i metoda TAL umożliwia obliczanie γ [5]. Obie metody umożliwiają wyznaczenie wymienionych parametrów nie tylko dla roztworów wodnych, ale również dla mieszanin rozpuszczalników, a w szczególności układów binarnych [1, 2].

Problem pomiarów alkaliczności prezentowany był w opublikowanej już pracy [5], gdzie zaproponowane przez Michałowskiego podejście do alkaliczności całkowitej (TAL) jest oparte na założeniu, że każdy z rozważanych układów jest mieszaniną związków rozpuszczalnych, wykazujących właściwości kwasowo-zasadowe, mianowicie

$$M_{m_k} H_{n_k - m_k} L_{(k)} (C_{0k}, k = 1,...,P) + H_{n_k + m_k} L_{(k)} (C_{0k}, k = P+1,...,R) +$$
$$Me_{(k)} (OH)_{n_k - m_k} B_{m_k} (C_{0k}, k = R+1,...,Q) + HB(C_a) + MOH(C_b) + MB(C_s) \qquad (12.1)$$

gdzie M^{+1} i B^{-1} - nie hydrolizujące kationy i aniony, $Me_{(k)}^{+n_k}$ i $L_{(k)}^{-n_k}$ - kationy i aniony hydrolizujące, natomiast HB i MOH - mocne kwasy i zasady, odpowiednio. Rzecz jasna, żadna z naturalnych wód nie jest mieszaniną stechiometrycznych związków, jednakże obecność HB i MOH (lub ich odpowiedników) narzuca celowe „zamieszanie" w owej stechiometrii, a także związaną z tym obecność nie hydrolizujących soli typu MB. Sole MB oraz/lub ich równoważne formy, obecne także w układzie (12.1), nie uczestniczą w równowagach kwasowo-zasadowych; wpływają jedynie na wartość mocy jonowej układu, a

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

zatem także na wartości stałych równowagi z nim związanych. Dozwolone jest tworzenie proponowanych form $H_j L_{(k)}^{+i-n_k}$ przez $L_{(k)}^{-n_k}$ oraz hydroksokompleksów $Me_{(k)}(OH)_j^{+n_k-j}$ przez formy $Me_{(k)}^{+n_k-j}$. Jony $Me_{(k)}^{+n_k}$, w sprzyjających warunkach tworzące osady $Me_{(k)}(OH)_{n_k}$, są rozważane w powyższym modelu (12.1). Jednak osady (oraz inne możliwe fazy stałe) nie wchodzą w skład uzyskanego roztworu; zgodnie z powszechnie stosowaną procedurą, próbka przed analizą poddawana jest filtracji, a następnie część (homogeniczna) roztworu miareczkowana kwasem za podczas oznaczania alkaliczności.

Inne rozpuszczalne kompleksy, np. tworzone podczas reakcji pomiędzy formami $Me_{(k)}(OH)_j^{+n_k-j}$ oraz $H_i L_{(k)}^{+i-n_k}$ (i, j = 0, 1, …), nie wchodzą w skład podstawowego modelu, wyprowadzonego dla TAL. Jednakże, rozpatrując np. kwasy fulwowe, należy wziąć pod uwagę ich możliwe kompleksy z formami $Me_{(k)}(OH)_j^{+n_k-j}$. Podejście do takich kompleksów w rozszerzonej wersji TAL z użyciem stałych Hilla przedstawiono w pracy [5].

Podstawowy model dla TAL jest zaprezentowany poniżej w wersji rozszerzonej, w której do badanej próbki, zanim zostanie ona zmiareczkowana kwasem HB, dodawana jest predoza mocnej zasady MOH. W uzyskanej zależności funkcyjnej zastosowano stałe Simmsa jako fikcyjne/wirtualne stałe dysocjacji, pozwalające na traktowanie każdego kwasu poliprotonowego jako mieszaninę kwasów monoprotonowych (patrz praca [5]). Stałe Simmsa (równania 3.29 – 3.33 oraz 5.24 – 5.25) są wprowadzane przy użyciu następujących wyrażeń:

$$\bar{n}_k = \frac{\sum_{j=0}^{q_k} j \cdot [H_j L_{(k)}^{+j-n_k}]}{\sum_{j=0}^{q_k} [H_j L_{(k)}^{+j-n_k}]} \tag{12.2}$$

$$\bar{n}_k^{\bullet} = \frac{\sum_{i=0}^{q_k} i \cdot [Me_{(k)}(OH)_i^{+n_k-i}]}{\sum_{i=0}^{q_k} [Me_{(k)}(OH)_i^{+n_k-i}]} \tag{12.3}$$

dla średniej liczby protonów H^{+1} skoordynowanych do $L_{(k)}^{-n_k}$ (równanie (12.2)) oraz jonów OH^{-1} skoordynowanych do $Me_{(k)}^{+n_k}$ (równanie (12.3)).

12.1. Modele stosowane w badaniach alkaliczności całkowitej (TAL)

Rozważmy przypadek, gdzie do objętości V_0 mL roztworu zawierającego mieszaninę związków, określoną w układzie (12.1), dodano objętość V_p mL mocnej zasady o stężeniu C_p mol/L MOH. Uzyskaną w ten sposób objętość V_0+V_p mL titranda (D) miareczkowano

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

następnie objętością V mL C mol/L roztworu kwasu HB jako titranta T, dodawanego do D w porcjach ΔV podczas miareczkowania pH-metrycznego, w którym rejestrowany jest zbiór punktów doświadczalnych $\{(V_j, ph_j) \mid j=1,\ldots,N\}$; $V_j = (j-1)\cdot\Delta V$. Stosując procedurę wyprowadzeń, wyszczególnioną w Dodatku A [patrz: Załącznik 5], podobną do procedury prezentowanej w [5]), uzyskano następującą zależność:

$$(C\cdot V - C_p\cdot V_p)/V_0 = A + (V_0 + V_p + V)\cdot\alpha/V_0 - \sum_{i=1}^{\Omega} C_{0i}\cdot(1+10^{-ph}/g_i^*)^{-1} \tag{12.4}$$

gdzie:

$$\alpha = [H^{+1}] - [OH^{-1}] = 10^{-pH} - 10^{pH-14.0} \tag{12.5}$$

$$A = \sum_{k=1}^{P}(q_k + m_k - n_k)\cdot C_{0k} + \sum_{k=P+1}^{R}(q_k - m_k - n_k)\cdot C_{0k} + \sum_{k=R+1}^{Q}(u_k - m_k)\cdot C_{0k} + \Delta \tag{12.6}$$

$$\Omega = \sum_{k=1}^{Q} q_k \tag{12.7}$$

$$\Delta = C_b - C_a \tag{12.8}$$

q_k oznacza tu maksymalną liczbę protonów skoordynowanych do $L_{(k)}^{-n_k}$ (k = 1,…,R), lub maksymalną liczbę jonów OH^{-1} skoordynowanych do $Me_{(k)}^{+n_k}$ (k = R+1,…,Q). Parametr A (równanie (12.6)), włączający początkowe stężenia jako parametry stałe (odnoszące się do składu titranta D przed miareczkowaniem), odpowiada całkowitej alkaliczności, A = TAL, natomiast Ω (równanie (12.7)) jest wstępnie założoną liczbą proto- i hydroksokompleksów w rozważanym ukladzie. Jeżeli dodanie predozy jest pominięte ($V_p = 0$), równanie (12.4) ulega przekształceniu do postaci

$$CV/V_0 = A + (1 + V/V_0)\cdot\alpha - \sum_{i=1}^{\Omega} C_{0i}\cdot(1+10^{-ph}/g_i^*)^{-1} \tag{12.9}$$

uzyskanej po podstawieniu odpowiednich bilansów ładunkowych i stężeniowych, związanych z danym układem.

W zakresie pH, pokrywanym przez punkty $\{(V_j, ph_j) \mid j = 1,\ldots, N\}$ uzyskane z miareczkowania pH-metrycznego, jedynie ograniczona część, Λ ($\Lambda \le \Omega$) form kwasowo-zasadowych, uczestniczących w równowagach kwasowo-zasadowych w mierzalnym stopniu, może być włączona w model obliczeniowy bez utraty jego adekwatności; inne formy można wówczas pominąć w rozważaniach ilościowych. Jest to podstawą uproszczeń, poczynionych w powiązanych formułach. Liczba Λ jest większa, gdy do badanych próbek dodajemy predozę MOH. Gdy zastąpimy Ω przez Λ w (12.9), uzyskujemy

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

$$CV/V_0 = A + (1+V/V_0)\cdot\alpha - \sum_{i=1}^{\Lambda} C_{0i}\cdot(1+10^{-ph}/g_i^*)^{-1} \qquad (12.10)$$

12.2. Alkaliczność węglanowa (CA)

W przypadku alkaliczności węglanowej, rozważyć można dwa następujące układy:

- Układ I: mieszanina $NaHCO_3$ (C_{01}) + Na_2CO_3 (C_{02}).

W odniesieniu do modelu (12.1), mamy wówczas Q = P = 2; M = Na, L = CO_3; $m_1 = 1$, $m_2 = 2$; $q_1 = n_1 = q_2 = n_2 = 2$; $C_{0i} = 0$ dla i = 3,…,Q; $C_a = C_b = 0$, tj. $\Delta = 0$.

Następnie, na podstawie równania (12.6) uzyskujemy poniższe wyrażenie na CA:

$A = A_I = C_{01} + 2C_{02}$ (12.11)

- Układ II: mieszanina Na_2CO_3 (C_{02}) + NaOH (C_b),

W tym przypadku, z równania (12.9) uzyskujemy:

$A = A_{II} = 2C_{02} + C_b$ (12.12)

Stosując zależności:

$C\cdot V_{eq1} = C_{01}\cdot V_0$, $C\cdot V_{eq2} = 2C_{02}\cdot V_0$ dla Układu I, oraz (12.13)

$C\cdot V_{eq2} = 2C_{02}\cdot V_0$, $C\cdot V_{eq3} = C_b\cdot V_0$ dla Układu II (12.14)

uzyskujemy wzory:

$A_I = C\cdot(V_{eq1} + V_{eq2})/V_0$ dla Układu I (12.15)

$A_{II} = C\cdot(V_{eq2} + V_{eq3})/V_0$ dla Układu II (12.16)

Jak wynika z równań (12.15) i (12.16), aby obliczyć wartości A_I lub A_{II}, należy znać sumę objętości równowagowych: $V_{eq1} + V_{eq2}$ lub $V_{eq2} + V_{eq3}$. Jednakże, jak przedstawiono poniżej, możliwe jest także wyznaczenie wartości V_{eqi} z pojedynczej krzywej miareczkowania pH-metrycznego.

Funkcje, wyprowadzone w tym celu, mają postać zbliżoną do przypisywanych metodzie Grana II. Poprawność zaproponowanych modeli zostala potwierdzona doświadczalnie, przez miareczkowanie pH-metryczne próbek syntetycznych, symulujących składy Układów I i II.

12.3. Formułowanie funkcji typu Grana

12.3.1. Równania V = V(pH) i ich uproszczenia

Funkcja V = V(pH) odpowiadająca miareczkowaniu V_0 mL titranda D, zawierającego $NaHCO_3$ (C_{01}) + Na_2CO_3 (C_{02}), za pomocą V mL HB o stężeniu C mol/L HB, stosowanego jako titrant T, ma postać

$$V = V_0\cdot\frac{(\bar{n}-1)\cdot C_{01} + \bar{n}\cdot C_{02} + \alpha}{C-\alpha} \qquad (12.17)$$

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

gdzie [289]:

$$\bar{n} = \frac{2[H_2L]+[HL^{-1}]}{[H_2L]+[HL^{-1}]+[L^{-2}]} = \frac{2[H^{+1}]^2 + K_1[H^{+1}]}{[H^{+1}]^2 + K_1[H^{+1}] + K_1K_2} = \frac{2\cdot 10^{16.4-2pH} + 10^{10.1-pH}}{10^{16.4-2pH} + 10^{10.1-pH} + 1} \qquad (12.18)$$

$$K_1 = [H^{+1}][HL^{-1}]/[H_2L],\ K_2 = [H^{+1}][L^{-2}]/[HL^{-1}] \qquad (12.19)$$

Zmienna $\bar{n}$ (równanie (12.18)), znana jako funkcja tworzenia, oznacza średnią liczbę protonów, skoordynowanych (przyłączonych) do formy zasadowej $L^{-2} = CO_3^{-2}$.

Analogicznie, funkcja V = V(pH) odpowiadająca miareczkowaniu V_0 mL titranda D, zawierającego Na_2CO_3 (C_{02}) + NaOH (C_b) za pomocą V mL HB o stężeniu C mol/L jako titranta T, przyjmuje postać:

$$V = V_0 \cdot \frac{\bar{n}\cdot C_{02} + C_b + \alpha}{C - \alpha} \qquad (12.20)$$

Równania (12.13) i (12.14) podstawiane są odpowiednio do równań (12.19) i (12.20); po przekształceniach uzyskujemy następujące zależności:

$$(V_0 + V)\cdot\alpha / C = V + V_{eq1} - \bar{n}\cdot(V_{eq1} + V_{eq2}/2) \qquad (12.21)$$

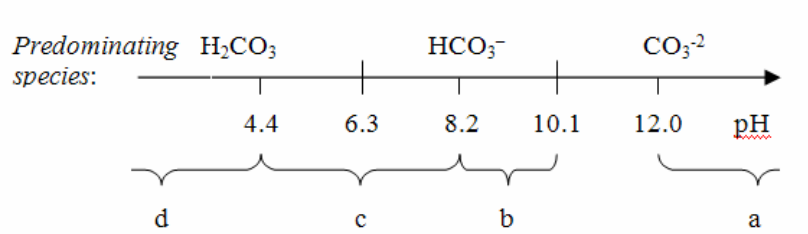
$$(V_0 + V)\cdot\alpha / C = V - V_{eq3} - \bar{n}\cdot V_{eq2}/2 \qquad (12.22)$$

W zakresie określonych przedziałów pH, równania (12.21) i (12.22) można przedstawić w formach uproszczonych. Uproszczenia związane są z wyrażeniami: $\bar{n}$ (równanie (12.18)) oraz α (równanie (12.5)), jak zaprezentowano w Tabeli 12.1. Przedziały pH, po zastosowaniu uproszczonych postaci dla $\bar{n}$ oraz α, oznaczane są jako a, b, c oraz d. Przedziały te przedstawiono diagramem dominacji, wykreślonym na Rys. 12.1.

Tabela 12.1. Przybliżone postaci wyrażeń na $\bar{n}$ oraz α w określonych przedziałach pH.

Lp.	Przedział pH	$\bar{n} \cong$	$\alpha \cong$
a	$pH > pK_2 + \Delta$	$\bar{n}_a = 0$	$\frac{-K_W}{[H^{+1}]}$
b	$pK_2 - \Delta < pH \approx pK_2$	$\bar{n}_b = \frac{[H^{+1}]}{[H^{+1}]+K_2}$	0
c	$pK_1 - \Delta < pH < pK_1 + \Delta$	$\bar{n}_c = \frac{2[H^{+1}]+K_1}{[H^{+1}]+K_1}$	0
d	$pH < pK_1 - \Delta$	$\bar{n}_d = 2$	$[H^{+1}]$

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys. 12.1. Diagram dominacji dla H_2CO_3; $pK_1 = 6.3$ oraz $pK_2 = 10.1$ [289].

Wartość ΔpH, wyznaczająca granice każdego z przedziałów pH, jest zdefiniowana wartością

$$\Delta pH = (pK_2 - pK_1)/2 = (10.1 - 6.3)/2 = 1.9$$

związaną z dokładnością (δpH) pomiarów pH, która uzasadnia takie uproszczenia. Z tego powodu przyjęto założenie, że stężenia $[H^{+1}]'$ oraz $[H^{+1}]$ jonów wodorowych są nierozróżnialne w granicach błędu δpH związanego z doświadczalnym wyznaczeniem pH, jeżeli wartość

$$\xi = \frac{[H^{+1}]' - [H^{+1}]}{[H^{+1}]} = \frac{[H^{+1}]'}{[H^{+1}]} - 1 = 10^{\delta pH} - 1 \qquad (12.23)$$

nie przekracza limitującej wartości ξ, zależnej od δpH. Jeżeli wartość limitująca jest równa $\xi = 10^{-1.9} \approx 1/80$, ze wzoru (12.23) uzyskujemy:

$$\delta pH = \log(1+\xi) = \frac{\ln(1+\xi)}{\ln 10} \cong \frac{\xi}{2.303} = \frac{10^{-1.9}}{2.303} \approx 0.005 \qquad (12.24)$$

Powyższa wartość δpH odnosi się do pH-metrów wyższej jakości. Stosując to kryterium, niektóre składniki w liczniku i mianowniku równania (12.18) pominięto i zredukowano do form, przedstawionych w Tabeli 12.1.

Pominięcie członów $(V_0+V)\cdot\alpha/C$ po lewych stronach równań (12.21) i (12.22), wyrażanych w jednostkach objętości, jest usprawiedliwione w zakresie przedziałów b oraz c – pod warunkiem że korekty objętości, wynikające z niniejszych pominięć, mieszczą się w zakresie tolerancji DV wstępnie założonej dla przyrostu objętości titranta. Aby zdefiniować przedziały pH, w których założenia upraszczające funkcjonują poprawnie, dla zestawu (V_0, C_{01}, C_{02}, C) odnoszącego się do Układu I, lub zestawu (V_0, C_{02}, C_b, C) dla Układu II, wykreślić można zależność DV vs. pH na podstawie funkcji:

$$DV = V + V_{eq1} - \bar{n}_c \cdot (V_{eq1} + V_{eq2}/2) \text{ oraz} \qquad (12.25)$$

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

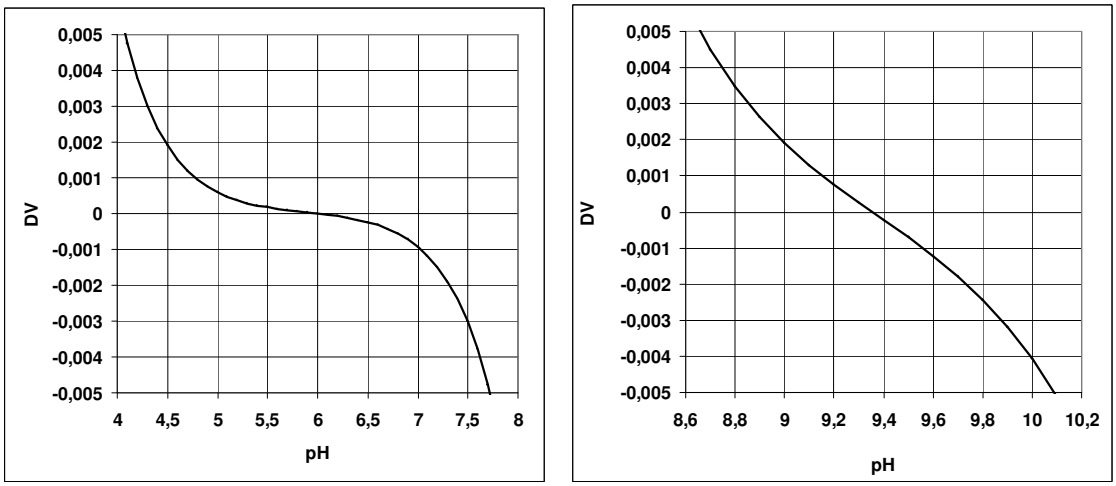
$$DV = V + V_{eq1} - \bar{n}_b \cdot (V_{eq1} + V_{eq2}/2) \tag{12.26}$$

odnoszących się do Układu I (Rys. 12.2), lub funkcji:

$$DV = V - V_{eq3} - \bar{n}_c \cdot V_{eq2}/2 \quad \text{oraz} \tag{12.27}$$

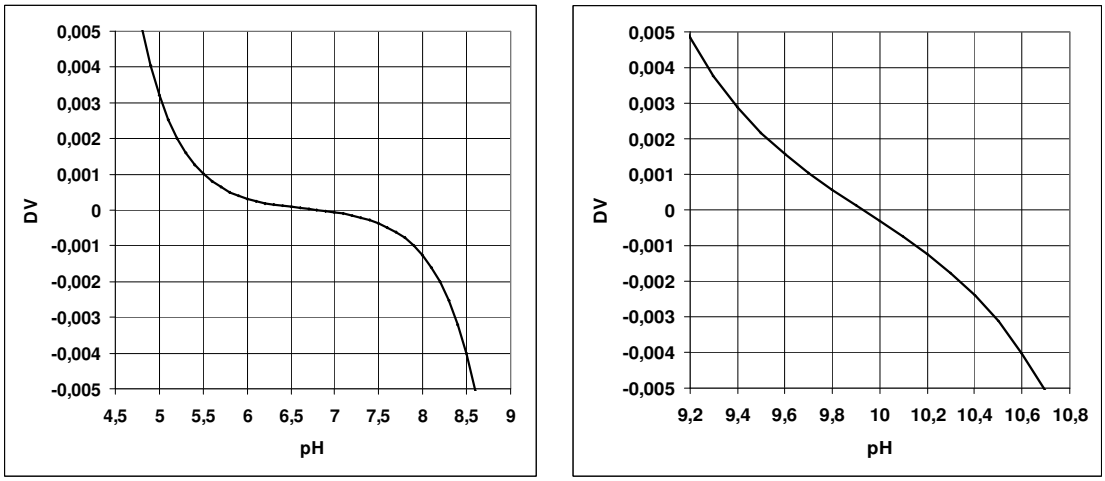
$$DV = V - V_{eq3} - \bar{n}_b \cdot V_{eq2}/2 \tag{12.28}$$

odpowiadających Układowi II (Rys. 12.3). Wartości V = V(pH) w równaniach (12.25) i (12.26) obliczono na podstawie równania (12.17), natomiast wartości V = V(pH) w równaniach (12.27) i (12.28) obliczono na podstawie równania (12.20).



(Ia) (Ib)

Rys. 12.2. Zależności DV vs. pH wyrażone funkcjami: (Ia) równanie (12.25); (Ib) równanie (12.26) dla Układu I przy (V_0, C_{01}, C_{02}, C) = (4.0, 0.01, 0.02, 0.1).



(IIa) (IIb)

Rys. 12.3. Zależności DV vs. pH wyrażone funkcjami: (IIa) równanie (12.27); (IIb) równanie (12.28) dla Układu II przy (V_0, C_{02}, C_b, C) = (4.0, 0.02, 0.02, 0.1).

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

12.3.2. Zmodyfikowane funkcje Grana

Po założeniu, przyjmującym uproszczone wyrażenia na $\overline{n}$ oraz α, wyszczególnione w Tabeli 12.1 w przedziałach pH przedstawionych na Rys. 12.2 i 12.3, tj. po podstawieniu DV = 0 w (12.25), (12.26) i (12.27), (12.28) a następnie po kolejnych przekształceniach (patrz dodatek B i C, Załącznik 5), uzyskujemy zależności przedstawione w Tabeli 12.2.

Tabela 12.2. Funkcje Grana, odnoszące się do Układu I (patrz Dodatek B) i Układu II (patrz Dodatek C), przy DV = 0 w równaniach (12.25), (12.26) i (12.27), (12.28), odpowiednio.

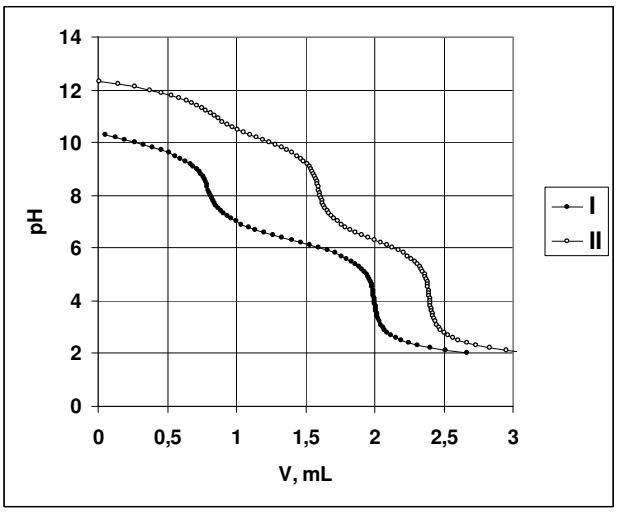
Nr	Przedział pH (wstępnie założony)	Funkcje typu Grana	
		Układ I	Układ II
A	$pH > pK_2+\Delta$	–	$(V_0+V)\cdot 10^{ph} = C/K_W^*\cdot(V_a-V)$
B	$pK_2-\Delta < pH \approx pK_2$	$(V_b+V)\cdot 10^{ph} = (K_2^*)^{-1}\cdot(V_c-V)$	$(V-V_a)\cdot 10^{ph} = (K_2^*)^{-1}\cdot(V_b-V)$
C	$pK_1-\Delta \le pH \le pK_1+\Delta$	$(V_d-V)\cdot 10^{-ph} = K_1^*\cdot(V-V_c)$	$(V_d-V)\cdot 10^{-ph} = K_1^*\cdot(V-V_c)$
D	$pH < pK_1-\Delta$	$(V_0+V)\cdot 10^{-ph} = \gamma\cdot C\cdot(V-V_d)$	$(V_0+V)\cdot 10^{-ph} = \gamma\cdot C\cdot(V-V_d)$
Sekwencja operacji		d → c oraz b	d → c oraz a , b
Zależności		$V_d = V_{eq1} + V_{eq2}$ $V_c = V_{eq2}/2$ $V_b = V_{eq1}$	$V_d = V_{eq2} + V_{eq3}$ $V_c = V_b = V_{eq2}/2 + V_{eq3}$ $V_a = V_{eq3}$

Zastosowano tu poniższe oznaczenia:

- ph = – log $\{H^{+1}\}$ dla aktywności $\{H^{+1}\} = \gamma\cdot[H^{+1}]$, γ dla współczynnika aktywności jonów wodorowych,
- $K_1^* = \gamma\cdot K_1$, $K_2^* = \gamma\cdot K_2$ – wartości hybrydowe K_1, K_2 (równanie (12.19)) oraz $K_W^* = \gamma\cdot K_W$; $K_W = [H^{+1}][OH^{-1}]$.

Układ I w Tabeli 12.2 nie obejmuje przedziału *a*, ponieważ dane$\{(V_j, ph_j) \mid j=1,\ldots,N\}$ nie pokrywają zakresu pH obowiązującego w Układzie I (patrz Rys. 12.4, krzywa I). Także dla Układu II, punkty doświadczalne mogą nie obejmować przedziału *a* w przypadku niższych wartości C_b.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys. 12.4. Zależności pH vs. V dla: (I) Układu I (równanie (12.17) przy (V_0, C_{01}, C_{02}, C) = (4.0, 0.01, 0.02, 0.1); (II) Układu II (równanie (12.20), przy (V_0, C_{02}, C_b, C) = (4.0, 0.02, 0.02, 0.1).

Przypadek, gdzie V_0 mL roztworu Na_2CO_3 o stężeniu C_2 mol/L jest miareczkowane za pomocą V mL C mol/L HCl, jest szczególnym przypadkiem Układu I (gdy C_1 = 0) lub Układu II (gdy C_b = 0). Zależności, odnoszące się do Układów I i II są identyczne w przedziałach d i c (patrz Tabela 12.2), natomiast różnią się dla przedziału b. Jednakże dla V_b = V_{eq1} = 0 i V_a = V_{eq3} = 0, obie zależności upraszczają się do identycznej postaci

$$V \cdot 10^{ph} = (K_2^*)^{-1} \cdot (V_{eq2}/2 - V) \qquad (12.29)$$

Do obróbki danych, zarówno symulacyjnych {(V_j, pH_j) | j=1,…,N} jak i eksperymentalnych {(V_j, ph_j) | j=1,…,N}, stosowane są funkcje Grana w sekwencjach przedziałów pH, wyszczególnionych w Tabeli 12.2.

W metodzie TAL niezbędne jest stosowanie iteracyjnego programu komputerowego, natomiast parametry w alkaliczności węglanowej (CA) wyznaczane są zgodnie z metodą najmniejszych kwadratów (LS) [290, 291], stosowanej do punktów doświadczalnych

$$\{(V_j^x, ph_j^x) \mid j = 1,..., N_x\}$$

odniesionych (oddzielnie) do poszczególnych przedziałów x

x = b, c, d (Układ I), oraz

x = a, b, c, d (Układ II)

(Tabela 12.2). Zbiór punktów N_x, odpowiadający x-temu przedziałowi, nie pokrywa całego przedziału pH wyszczególnionego w Tabeli 12.2. Ograniczenie to jest wynikiem kompromisów (Rysunki 12.2 i 12.3) założonych w uproszczeniach, wykonanych dla $\bar{n}$ oraz α.

Warto wspomnieć, że w doświadczalnych miareczkowaniach pH-metrycznych, wielkością mierzoną jest ph = – log {H^{+1}}, gdzie {H^{+1}} jest aktywnością jonów H^{+1}; ph jako zmienna

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

wchodzi w skład wszystkich zależności, wyszczególnionych w Tabeli 12.2. W przybliżeniu stałą moc jonową roztworu w trakcie miareczkowania, uzyskuje się przez dodanie elektrolitu podstawowego w trakcie sporządzania D i T.

Przedstawiona tu procedura związana z CA może być także zastosowana do soli innych niż węglany. Aby rozszerzyć zakres pH, do próbki badanej można dodać także predozę mocnego kwasu; wówczas jako titrant można zastosować roztwór mocnej zasady.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

13. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

13.1. Stosowane odczynniki

W badaniach stosowano następujące odczynniki:

- woda specjalnej czystości: destylowana i redestylowana, o przewodnictwie nie przekraczającym 0.18 µS/m (ELGA),
- kwas benzoesowy, ekstra cz. > 99.5% (Sigma–Aldrich Laborchemikalian GmbH)
- kwas chlorooctowy, cz.d.a. > 99%, m.p. 61-62 ^{o}C (Fluka),
- kwas cytrynowy uwodniony, cz.d.a. (P.P.H. Standard sp. z o.o.),
- kwas ftalowy, cz.d.a., min. 99,5% (POCh S.A.),
- kwas fumarowy, cz.d.a. ≥ 99%, m.p. 299-300 ^{o}C (Sigma–Aldrich Laborchemikalian GmbH),
- kwas glikolowy, cz.d.a. > 99%, m.p. 75-80 ^{o}C (Fluka),
- kwas D,L-jabłkowy, cz.d.a. ≥ 99%, m.p. 129-132 ^{o}C (Fluka),
- kwas malonowy, cz.d.a. ≥ 98%, m.p. 132-135 ^{o}C (Fluka),
- kwas maleinowy, cz.d.a. ≥ 99%, m.p. 137-140 ^{o}C (Fluka),
- kwas D,L-migdałowy, cz. > 99% (Alfa Aesar GmbH & Co.),
- kwas octowy, ekstra cz. > 99.5% (POCh S.A),
- kwas pirydylo-2-karboksylowy, pirydylo-3-karboksylowy, pirydylo-4-karboksylowy, cz.d.a. (Sigma–Aldrich Laborchemikalian GmbH),
- kwas pirazyno-2-karboksylowy: syntezowany przez hydrolizę amidu kwasu pirazynylo-2-karboksylowego (PZA) i rekrystalizowany z wody; m.p. 225-226 ^{o}C,
- kwas salicylowy, ekstra cz., 99.5–100.5 %, m.r. 158-161 ^{o}C (Sigma–Aldrich Laborchemikalian GmbH),
- odważki analityczne kwasu solnego (HCl) (Chempur),
- odważki analityczne wodorotlenku sodu (NaOH) (Chempur),
- węglan sodu bezwodny cz.d.a. (Na_2CO_3), min. 99.8% (Chempur),
- wodorowęglan sodu ($NaHCO_3$), czystość farmaceutyczna FP IV,
- wodoroftalan potasu ($C_8H_5KO_4$) cz.d.a., min. 99.5% max. 100.1% (POCh S.A.),
- chlorek potasu (KCl) cz.d.a. (POCh S.A.),
- chlorek sodu (NaCl), ≥ 99.9%, (Carl Roth GmbH),
- chlorek magnezu, bezwodny, ≥ 98%, m.p. 714 ^{o}C (Sigma-Aldrich Chemie GmbH),
- azotan potasu, KNO_3, cz.d.a. (POCh S.A.),

BPK BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

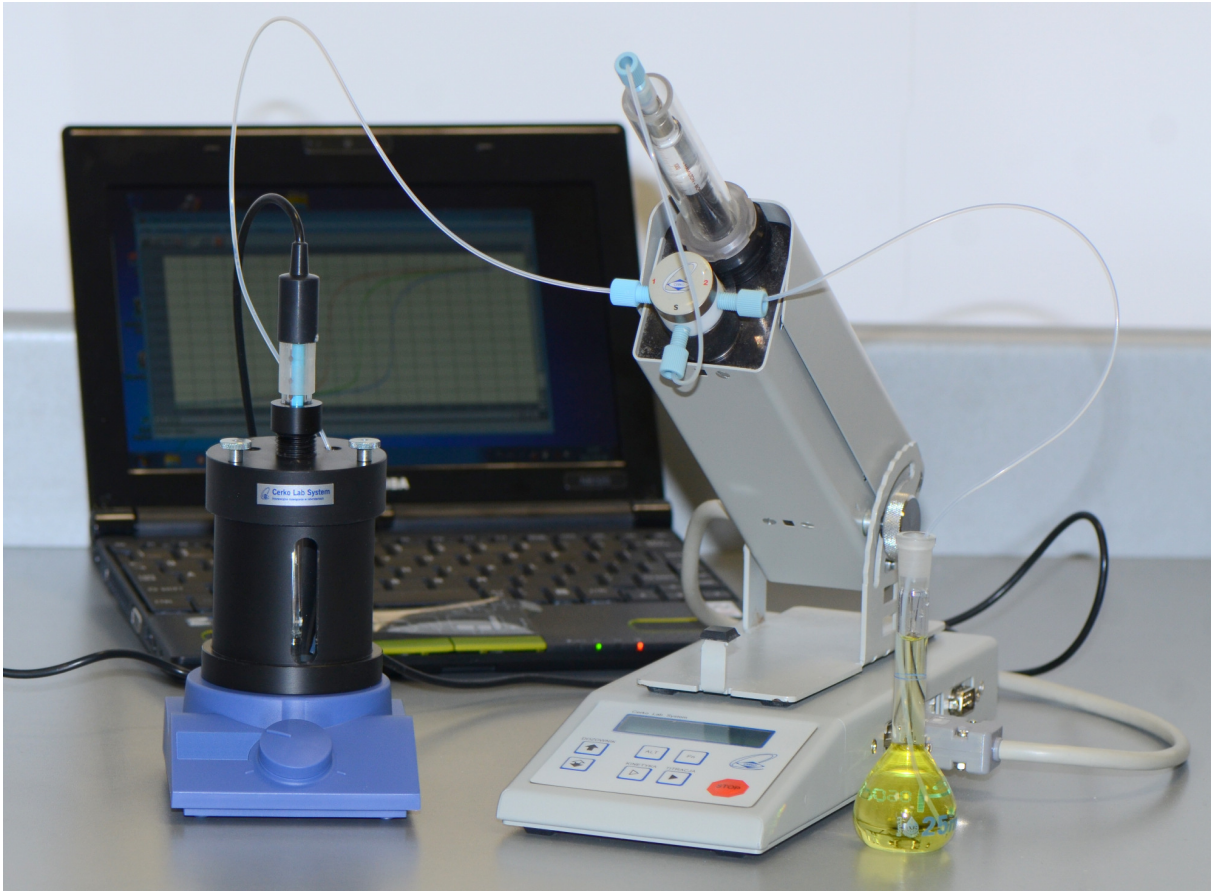
- wodne roztwory buforowe: kwaśny ftalan potasowy (pH = 4.00), kwas cytrynowy/Na_2HPO_4 (pH = 7.00) oraz mieszanina kwasu borowego, KCl i NaOH (pH = 10) (Chempur),
- metanol (MeOH), cz.d.a 99.8% (POCh S.A.),
- propan-2-ol ($(CH_3)_2CHOH$, izopropanol), cz.d.a., min. 99.7% (Chempur),
- sulfotlenek dimetylu (DMSO), czystość HPLC 99.5% (POCh S.A.),

13.2. Stosowana aparatura i naczynia

Zestaw używany podczas badań, wykonywanych do niniejszej dysertacji, przedstawiono na Rys. 13.1. Podczas badań stosowano następującą aparaturę i naczynia:

- mikrotitrator potencjometryczny Cerko Lab System, zaopatrzony w zawór trójdrożny i pompę strzykawkową,
- strzykawka szklana o pojemności 5 mL (Hamilton),
- naczynia szklane o pojemności do 30 mL, wykonane we własnym zakresie,
- czujnik temperatury PT 1000, typ CT2B-121,
- mieszadło magnetyczne o regulowanej prędkości obrotów (IKA),
- teflonowe elementy mieszające z rdzeniem magnetycznym (mieszadełka magnetyczne) Polygon (VIT-LAB GmbH),
- szklane elektrody pH-metryczne typu ERH-13-6 (Hydromet),
- termostat z regulacją temperatury, JULABO, model F25-ME, zakres temperatury: -28–200 ± 0.01 ^{o}C,
- łaźnia ultradźwiękowa Polsonic, typ Sonic-3, nr fabryczny 050981,
- aparat do otrzymywania wody redestylowanej ELGA, model PURELAB ULTRA GENETIC, nr seryjny UGD213981,
- pipety wielomiarowe o pojemności 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL, 25 mL,
- pipety jednomiarowe o pojemności 2 mL, 5 mL, 10 mL, 25 mL, 50 mL,
- kolby miarowe o pojemności 5 mL, 10 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL, 250 mL (Schott),
- waga analityczna RADWAG, typ AS 220/C/2,
- komputer PC z oprogramowaniem Cerko Lab System,
- łyżeczki metalowe, szpatułki metalowe, itd.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys. 13.1. Zestaw używany do badań, przedstawionych w rozprawie: mikrotitrator Cerko Lab System wraz z dodatkowym osprzętowaniem.

BPK BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

13.3. Wykaz skrótów, stosowanych w części eksperymentalnej

W części eksperymentalnej stosowano następujące skróty:

AcA – kwas octowy,

BA – kwas benzoesowy,

CA – kwas cytrynowy,

MCA – kwas chlorooctowy,

FA – kwas fumarowy,

GA – kwas glikolowy,

MA – kwas migdałowy,

MALA – kwas malonowy,

MLEA – kwas maleinowy,

MALICA – kwas jabłkowy,

PhA – kwas ftalowy,

PY-2-CA – kwas pirydylo-2-karboksylowy,

PY-3-CA – kwas pirydylo-3-karboksylowy,

PY-4-CA – kwas pirydylo-4-karboksylowy,

Pz-2-CA – kwas pirazyno-2-karboksylowy,

SA – kwas salicylowy,

TA – kwas winowy,

MeOH – alkohol metylowy,

i-PrOH – alkohol izopropylowy,

DMSO – sulfotlenek dimetylu,

W = H_2O – woda,

KOH – wodorotlenek potasu,

NaOH – wodorotlenek sodu,

NH_3 – wodorotlenek amonu,

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

13.4. Metoda miareczkowań naprzemiennych bez modyfikatora

13.4.1. Procedura pomiarowa

Miareczkowania pH-metryczne przeprowadzono w wykonanych we własnym zakresie naczynkach szklanych o pojemności do 30 mL, zaopatrzonych w czujnik temperatury PT-1000, mieszadło magnetyczne firmy IKA oraz teflonowy element mieszający z rdzeniem magnetycznym. Miareczkowania wykonano przy użyciu mikrotitratora potencjometrycznego Cerko Lab System, zaopatrzonego w dozownik ze strzykawką (firma Hamilton, pojemność 5 mL) o wysokiej precyzji dozowania, oraz szklaną elektrodę pH-metryczną firmy Hydromet, typu ERH-13-6. Strzykawkę kalibrowano według procedur stosowanych rutynowo w laboratorium CERKO; kalibracja polegała na określeniu masy cieczy, wypychanej przez strzykawkę w jednym cyklu. Masę tę wyznaczano przy użyciu wagi analitycznej RADWAG AS 220/C/2 (o dokładności do 0.1 mg), a następnie obliczano współczynnik kalibracji (k), tj. masę wypchniętej cieczy wyrażonej w gramach. Stałą kalibracji strzykawki obliczono na podstawie trzech pomiarów kalibracyjnych; wynosiła ona k = 4.155.

Elektrodę kalibrowano przy użyciu wodnych roztworów buforowych o wartościach pH = 4.00, 7.00 i 10.00; kalibracji dokonywano przed każdym miareczkowaniem. W przypadku miareczkowań w układach $H_nL/W \rightarrow H_nL/A$ lub $H_nL/W \rightarrow H_nL/B$, tj. gdy kwas H_nL rozpuszczony był w rozpuszczalniku organicznym, elektrodę kondycjonowano przez jej zanurzenie w roztworze badanym na ok. 30 minut przed rozpoczęciem miareczkowania; w trakcie kondycjonowania elektrody roztwór był mieszany. Elektrodę przechowywano w roztworze KCl o stężeniu 3 mol/L w czasie, gdy nie była używana. Kalibracje i miareczkowania wykonano w temperaturze 23.0 ± 0.2 ^{o}C.

We wszystkich miareczkowaniach stężenie kwasu w titrandzie D wynosiło C_0 = 0.01 mol/L, a jego objętość początkowa V_0 = 3 mL. Miareczkowania wykonywano co najmniej dwukrotnie dla każdego z badanych układów; najczęściej wykonywano je w trybie trzech powtórzeń. Punkty doświadczalne $\{(V_j, pH_j) \mid j=1,\ldots,N\}$, przy N = 635, rejestrowano w każdym miareczkowaniu pH-metrycznym, wykonywanym w zakresie objętości dodawanego titranta V = 0 - 3.25 mL, z dozą titracji (tzw. krokiem titracji) wynoszącą 0.01 mL oraz z pauzą 10 - 20 sekund, w zależności od badanego układu i stabilności odczytu wartości pH roztworu. Wartości pK_1 obliczano z punktów doświadczalnych $\{(V_j, pH_j) \mid j=1,\ldots,N\}$, na podstawie równania (6.1), a otrzymane z nich zbiory punktów $\{(x_j, pK_j) \mid j=1, \ldots, N\}$ modelowano przy użyciu funkcji, wyszczególnionych w sekcji 9 niniejszej rozprawy. Następnie obliczano wartości $pK_{1W} = pK_1(0)$ oraz pK_{1A}, $pK_{1B} = pK_1(1)$ (natomiast dla pochodnych heterocyklicznych $pK_{2W} = pK_2(0)$ oraz pK_{2A}, $pK_{2B} = pK_2(1)$) za pomocą

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

programu komputerowego, opartego na zastosowaniu metody najmniejszych kwadratów (LS) w jej klasycznej wersji. Program komputerowy o nazwie pKbin, stosowany do obliczeń zależności funkcyjnych $pK_i = pK_i(x)$ i jego liczne modyfikacje, z użyciem różnych funkcji przybliżających, przygotowano w firmie CERKO przez Michałowskiego, Młodzianowskiego i Pilarskiego.

13.4.2. Badane kwasy organiczne

Do badań wybrano między innymi kwasy o znaczeniu farmaceutycznym i kosmetycznym; poprawność metody sprawdzono przy użyciu kwasu benzoesowego – najprostszego aromatycznego kwasu karboksylowego (Rys. 13.2a). Ten podstawowy kwas organiczny (często uznawany za wzorcowy) był źródłem zainteresowania naukowców od wielu lat, a więc ilość danych literaturowych dotyczących pK_1 kwasu benzoesowego jest wystarczająca, aby porównać i zweryfikować poprawność wyników otrzymanych w nowej metodzie. Kwas benzoesowy znajduje wiele zastosowań, m.in. w przemyśle spożywczym jako konserwant (zapobiega rozwojowi drożdży i bakterii); poza przemysłem spożywczym używany jest także jako substrat w syntezie organicznej wielu związków [292, 293].

Kolejnym przedstawicielem karboksylowych kwasów aromatycznych jest kwas alfa-hydroksylowy, tj. kwas migdałowy (kwas (R,S)-2-fenylo-2-hydroksyoctowy) (Rys. 13.2b). Alfa-hydroksykwasy, tzw. kwasy AHA, to naturalnie występujące organiczne kwasy karboksylowe. I tak, kwas glikolowy to naturalny składnik soku z trzciny cukrowej, kwas mlekowy znaleziono w kwaśnym mleku czy soku pomidorowym, kwas cytrynowy znajduje się w różnych rodzajach owoców cytrusowych, kwas winowy – w winogronach i winie, natomiast kwas migdałowy – w słodkich migdałach. Kwasy te zyskały w ostatnich latach niezwykłą popularność w kosmetyce, dermatologii i medycynie estetycznej jako składniki wielu formulacji, w tym peelingów chemicznych [294] ze względu na ich właściwości eksfoliujące, nawilżające i rozjaśniające skórę, co więcej – wykazano także, iż przeciwdziałają one starzeniu [295], w tym fotostarzeniu, wygładzają i poprawiają stan skóry, odblokowują i zwężają jej pory [296]. Kwasy AHA stosowane są również w leczeniu schorzeń dermatologicznych, wiążących się z hiperkeratynizacją naskórka, takich jak rybia łuska czy nadmierne rogowacenie, oraz innych stanów patologicznych skóry, takich jak trądzik, rogowacenie przymieszkowe i słoneczne, znamiona starcze, brodawki i przebarwienia [297-300].

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Mechanizm działania alfa-hydroksykwasów opiera się na ich absorbcji przez różne warstwy skóry, mierzonej technikami dyfuzji komórek *in vitro* [301]. W przypadku niższych stężeń efekty ich działania ograniczone są do redukcji kohezji korneocytów poprzez zmniejszenie siły wiązań międzykomórkowych [298, 302] głównie w niższych rzędach *Stratum corneum* (warstwy rogowej naskórka) połączonych z warstwą ziarnistą, w wyniku czego zapobiegają pogrubieniu warstwy rogowej, prowadząc do jej ścieńczenia. Jednak ich działanie zostało udowodnione także w żywym naskórku (*epidermis*), a nawet w głębszych warstwach skóry właściwej (*dermis*) [301]; wykazano, że stymulują one struktury skóry właściwej do zwiększonej biosyntezy kolagenu, elastyny i glikozaminoglikanów (mukopolisacharydów) [296, 303]. Kwasy AHA podawane na skórę w dużych stężeniach powodują oddzielanie się keratynocytów i spełzanie naskórka, co umożliwia leczenie wymienionych powyżej schorzeń skóry, wywołanych hiperplazją *epidermis* [302].

Kwas migdałowy otrzymuje się poprzez hydrolizę wyciągu z gorzkich migdałów. Jego struktura chemiczna podobna jest do struktury stosowanych i znanych antybiotyków; co więcej, kwas ten stosowano w medycynie jako antybiotyk, szczególnie w leczeniu zakażeń układu moczowego [304] i podawano jako antybiotyk doustny. Jest on substancją nietoksyczną. Zainteresowanie ze strony naukowców wzbudził fakt podwójnej natury tego kwasu – posiada on znaczące działanie depigmentujące oraz udokumentowane działanie antybakteryjne. Zaletą peelingów wykonywanych z jego udziałem jest znikome ryzyko powstawania pozapalnych hiperpigmentacji oraz możliwość wykonywania zabiegów przez cały rok.

Do dalszych badań wybrano pochodną kwasu benzoesowego – kwas 2-hydroksybenzoesowy, inaczej zwany kwasem orto-hydroksybenzoesowym, tj. kwas salicylowy (Rys. 13.2c). Kwas ten wybrano, aby sprawdzić, czy wprowadzenie do pierścienia kwasu benzoesowego grupy hydroksylowej w pozycji orto- wpłynie na charakter otrzymanych zależności funkcyjnych.

Kwas salicylowy, znany od wieków, stosowany był niegdyś jako lek przeciwzapalny [305]. W dzisiejszych czasach jego najistotniejszym zastosowaniem jest produkcja kwasu acetylosalicylowego i kwasu p-aminosalicylowego. Samego kwasu salicylowego używa się w medycynie jako środka dezynfekującego (np. w postaci spirytusu salicylowego) [306]; w ostatnich latach zyskał on także niezwykłą popularność w medycynie estetycznej: jest szeroko używany w preparatach keratolitycznych jako BHA – beta-hydroksykwas, wykazujący właściwości komedolityczne (przeciwzaskórnikowe), bakteriostatyczne, przeciwgrzybicze,

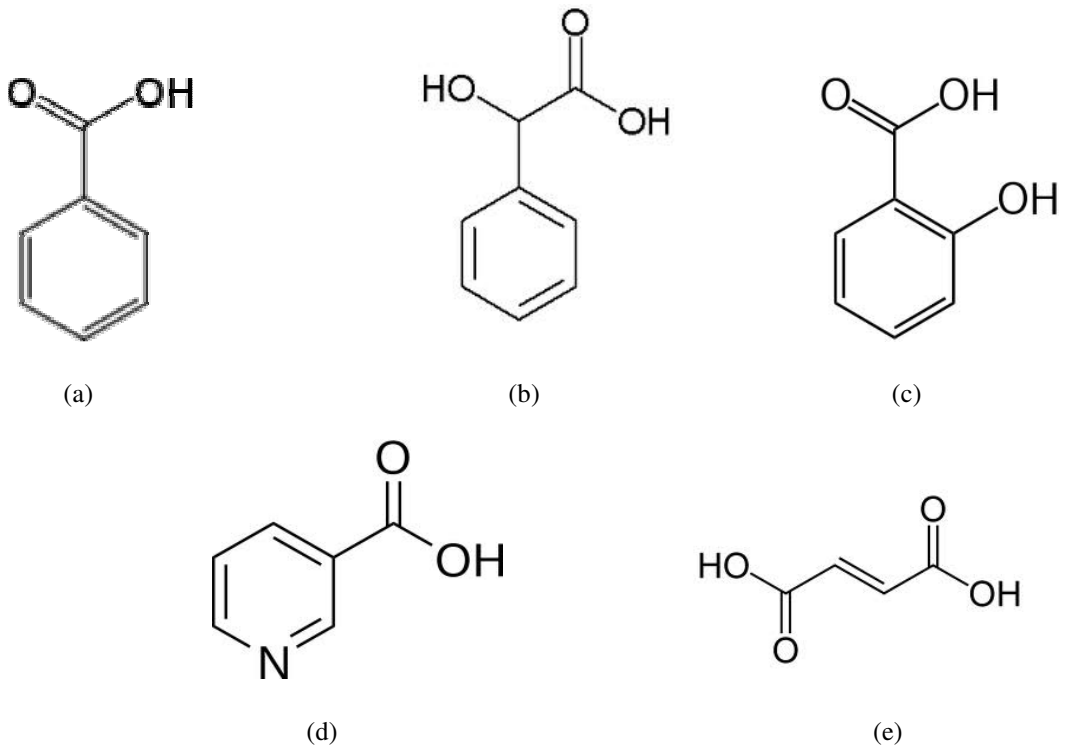
BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

przeciwzapalne i keratolityczne (złuszczające). Jednocześnie jest związkiem o działaniu łagodniejszym niż kwasy alfa-hydroksylowe [307, 308].

W badaniach użyto także kwas pirydylo-3-karboksylowy - aromatyczny kwas karboksylowy, zawierający w pierścieniu atom azotu, pochodną pirydyny, znany jako witamina B_3 (witamina PP). W żywych organizmach pełni ona wiele istotnych funkcji: współdziała w syntezie i rozkładzie węglowodanów, kwasów tłuszczowych i aminokwasów, w przemianach metabolicznych, mających na celu uwalnianie energii, uczestniczy w tworzeniu czerwonych ciałek krwi, hamuje toksyczne działanie związków chemicznych i leków, reguluje poziom cholesterolu we krwi, rozszerza naczynia krwionośne, oddziałuje korzystnie na system nerwowy i stan psychiczny, a także poprawia ukrwienie skóry i kondycję włosów [309].

Jako przedstawiciel kwasów alifatycznych nienasyconych dikarboksylowych wybrano kwas fumarowy (Rys. 13.2 (e)) – kwas trans-butenodiowy, w naturze występujący w mchach i grzybach. Związek ten pełni także ważną rolę w organizmach żywych – jest organicznym akceptorem elektronów – co oznacza, że bierze udział w reakcjach utleniania. Jest jednym z produktów pośrednich w cyklu Krebsa – ulega uwodnieniu (hydratacji) do jabłczanu, który jest prekursorem szczawiooctanu. Jest również produktem ubocznym w cyklu mocznikowym: odłącza się od argininobursztynianu dając argininę, która ulega dalszej transformacji do mocznika oraz L-ornityny. Zgodnie z powyższym, jest on ważnym łącznikiem pomiędzy oboma cyklami [310].

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

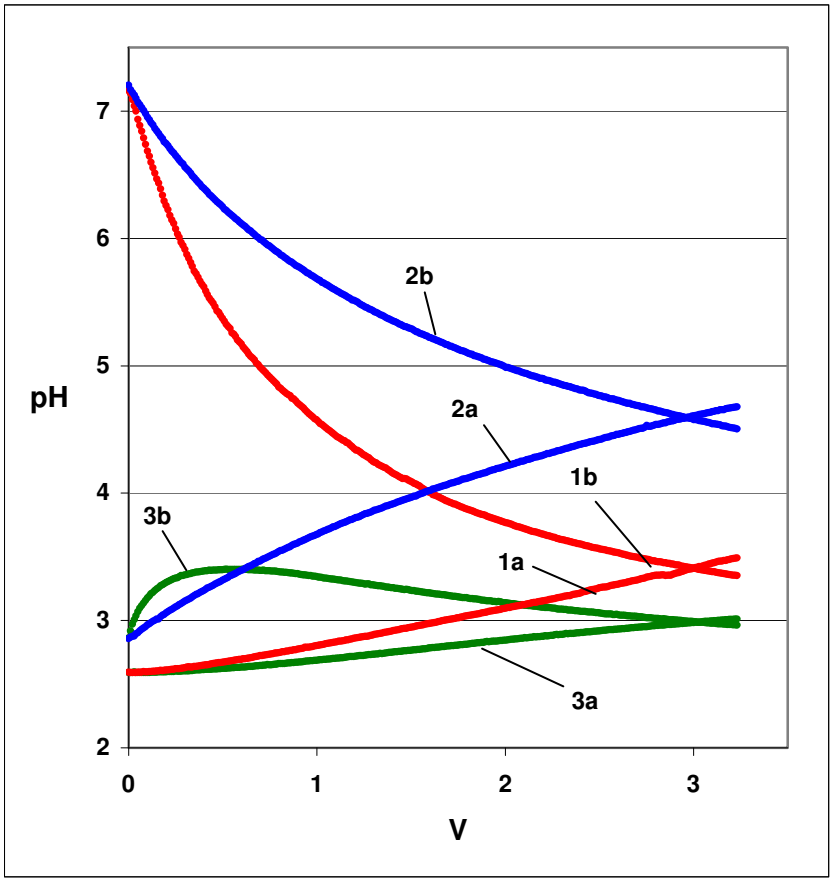


Rys. 13.2. Struktury chemiczne aromatycznych kwasów karboksylowych (a – d) oraz kwasu alifatycznego nienasyconego (e), wykorzystanych w badaniach metodą naprzemiennych miareczkowań bez modyfikatora: (a) BA, (b) MA, (c) SA, (d) PY-3-CA, (e) FA.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

13.4.3. Wyniki doświadczalne

Powyższe słabe kwasy organiczne rozpuszczano w triadach rozpuszczalników i wykonywano serię wzajemnych miareczkowań, których wyniki przedstawiono na Rys. 13.3 i 13.4.



Rys. 13.3. Punkty doświadczalne {(Vj, pHj)|j = 1, ., N}, N = 635, zestawione z miareczkowań pH-metrycznych dla FA: 1a) FA/DMSO → FA/H_2O; 1b) FA/H_2O → FA/DMSO; 2a) FA/DMSO → FA/MeOH; 2b) FA/MeOH → FA/DMSO; 3a) FA/MeOH → FA/H_2O; 3b) FA/H_2O → FA/MeOH; V_0 = 3 mL dla D, C = 0.01 mol/l.

Wykazano, że zakres zmian pH w trakcie miareczkowania w układach typu 1 (Tabela 6.1) zależy głównie od rodzaju użytych rozpuszczalników A i B; na przykład, dla B = DMSO i H_nL = FA (pK_{1W} = 3.03 [310, 311]) zakres ten wynosi kilka jednostek pH; np. krzywa 1b na Rys. 13.3 obejmuje ok. 4 jednostki pH. Dla tego samego kwasu fumarowego, ale w miareczkowaniu z użyciem rozpuszczalnika A = MeOH, zmiana zakresu pH w miareczkowaniu nie przekracza 0.5 jednostki (krzywe 3a i 3b na Rys. 13.3). Najszerszy zakres pH obejmują krzywe miareczkowania, wykonywane w obrębie dwóch

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

rozpuszczalników organicznych A i B; dla kwasu fumarowego jest to zakres, przekraczający 4 jednostki pH, patrz krzywe 2a i 2b, Rys. 13.3.

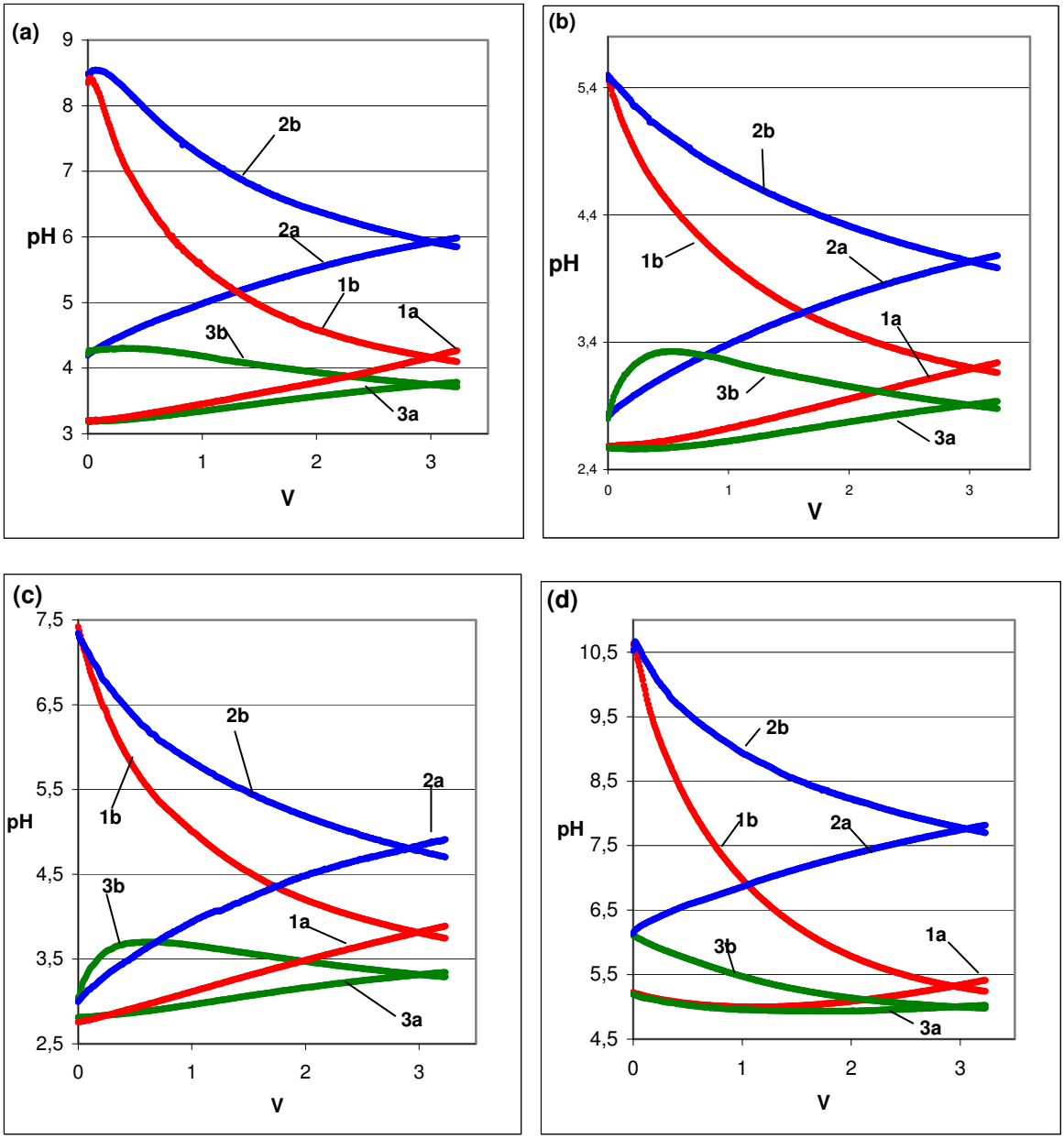
Podobne zależności można zauważyć dla miareczkowanych organicznych kwasów karboksylowych. Dla B = DMSO i H_nL = PY-3-CA oraz H_nL = MA (kwas pirydylo-3-karboksylowy, pK_{2W} = 4.82 [273], kwas migdałowy, pK_{1W} = 3.41 [311], odpowiednio) zakres zmian pH w trakcie miareczkowania wynosi ok. 4 jednostki pH; np. krzywe 1b na Rys. 13.4 (c) i (d). Krzywe miareczkowania kwasu migdałowego w układzie $H_nL/A \leftrightarrow H_nL/W$, tj. dla A = MeOH, obejmuje zakres mniejszy niż 0.5 jednostki pH, zakres ten dla PY-3-CA jest nawet węższy (patrz: krzywe 3a, 3b na Rys. 13.4 (c) i (d)). pH dla powyżej wymienionych kwasów w miareczkowaniach prowadzonych w układzie $H_nL/A \leftrightarrow H_nL/B$ zmienia się w zakresie, obejmującym powyżej 4 jednostki pH (krzywe 2a, 2b na Rys. 13.4 (c) i (d)).

Dla kwasu benzoesowego (Rys. 13.2 (a)) i salicylowego (Rys. 13.2 (b)) zakresy zmian pH w miareczkowaniach są nieco różne niż w przypadku pozostałych związków. Kwas benzoesowy, jako związek o najwyższej wartości pK_{1W} ze wszystkich pięciu powyższych kwasów (pK_{1W} = 4.21 [292]), wykazuje najszersze zmiany zakresów pH w przeprowadzonych miareczkowaniach. W miareczkowaniach wodno-organicznych jest to zakres niemal 5 jednostek w układzie $H_nL/W \leftrightarrow H_nL/B$ (krzywe 1a, 1b na Rys. 13.4 (a)) oraz zakres ponad 1 jednostki w układzie $H_nL/W \leftrightarrow H_nL/A$ (krzywe 3a, 3b na Rys. 13.4 (a)). W miareczkowaniach w układzie dwóch rozpuszczalników organicznych jest to natomiast zmiana, obejmująca powyżej 4 jednostek na osi pH (krzywe 2a, 2b na Rys. 13.4 (a)).

Kwas salicylowy, mimo iż wartość jego pK_{1W} (2.97 [312]) jest zbliżona do wartości pK_{1W} kwasu fumarowego (3.03 [310, 311]), wykazuje mniejsze zmiany zakresu pH w miareczkowaniach, mniejsze także niż w przypadku pozostałych kwasów: niecałe 3 jednostki w układzie $H_nL/W \leftrightarrow H_nL/B$ (krzywe 1a, 1b na Rys. 13.4 (b)), ok. 0.5 jednostki w układzie $H_nL/W \leftrightarrow H_nL/A$ (krzywe 3a, 3b na Rys. 13.4 (b)) oraz 3 jednostki pH w układzie $H_nL/A \leftrightarrow H_nL/B$ (krzywe 2a, 2b na Rys. 13.4 (b)).

Punkt przecięcia krzywych wzajemnego miareczkowania dla wszystkich powyższych kwasów, we wszystkich trzech układach, przypada dla V = 2.98 – 3.02 mL, co jest jednym z dowodów na to, że układ elektrod zachowuje się w sposób odwracalny przy rosnących i malejących wartościach x.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys. 13.4. Punkty doświadczalne {(Vj, pHj)|j = 1, ., N}, N = 635, zestawione z miareczkowań pH-metrycznych w układach: 1a) H_nL/DMSO → H_nL/H_2O; 1b) H_nL/H_2O → H_nL/DMSO; 2a) H_nL/DMSO → H_nL/MeOH; 2b) H_nL/MeOH → H_nL/DMSO; 3a) H_nL/MeOH → H_nL/H_2O; 3b) H_nL/H_2O → H_nL/MeOH; H_nL = (a) BA, (b) SA, (c) MA, (d) PY-3-CA, V_0 = 3 mL dla D, C = 0.01 mol/L.

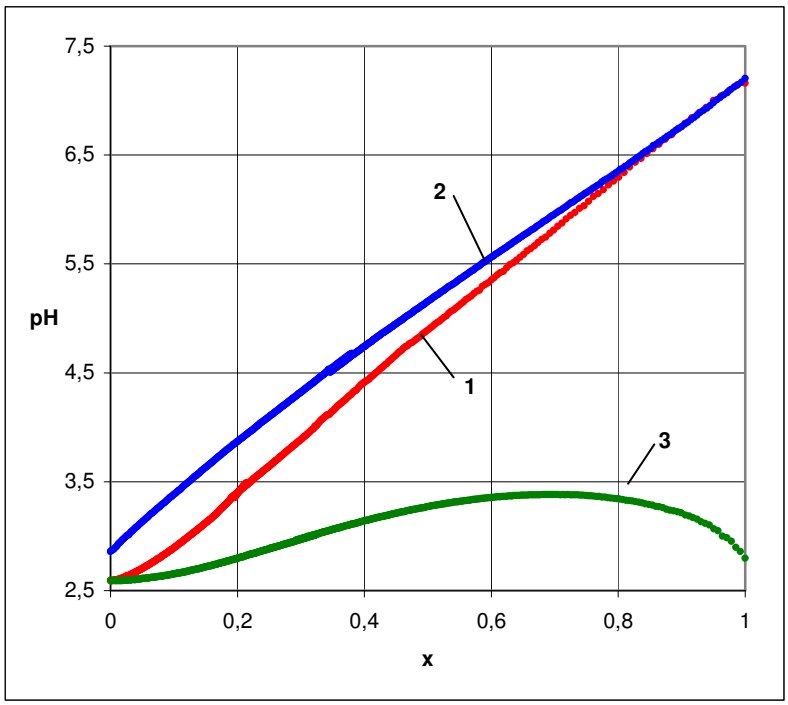
Dane z Rys. 13.3 i 13.4 można przedstawić w układzie współrzędnych (x, pH) (Rys. 13.5 i 13.6) lub (x, pK_1) (Rys. 13.7 i 13.8). W tym celu zastosowano wzory (7.12) i (7.13) oraz zależność (6.1).

Przebieg krzywych na Rys. 13.3 i 13.4 obejmuje wartości V > 3 mL, a więc we współrzędnych (x, pH) i (x, $pK_1(x)$) odpowiednie punkty pokrywają pewien wspólny zakres x. Stopień nałożenia się tych fragmentów stanowi dodatkowe kryterium oceny odwracalności wskazań układu pomiarowego.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

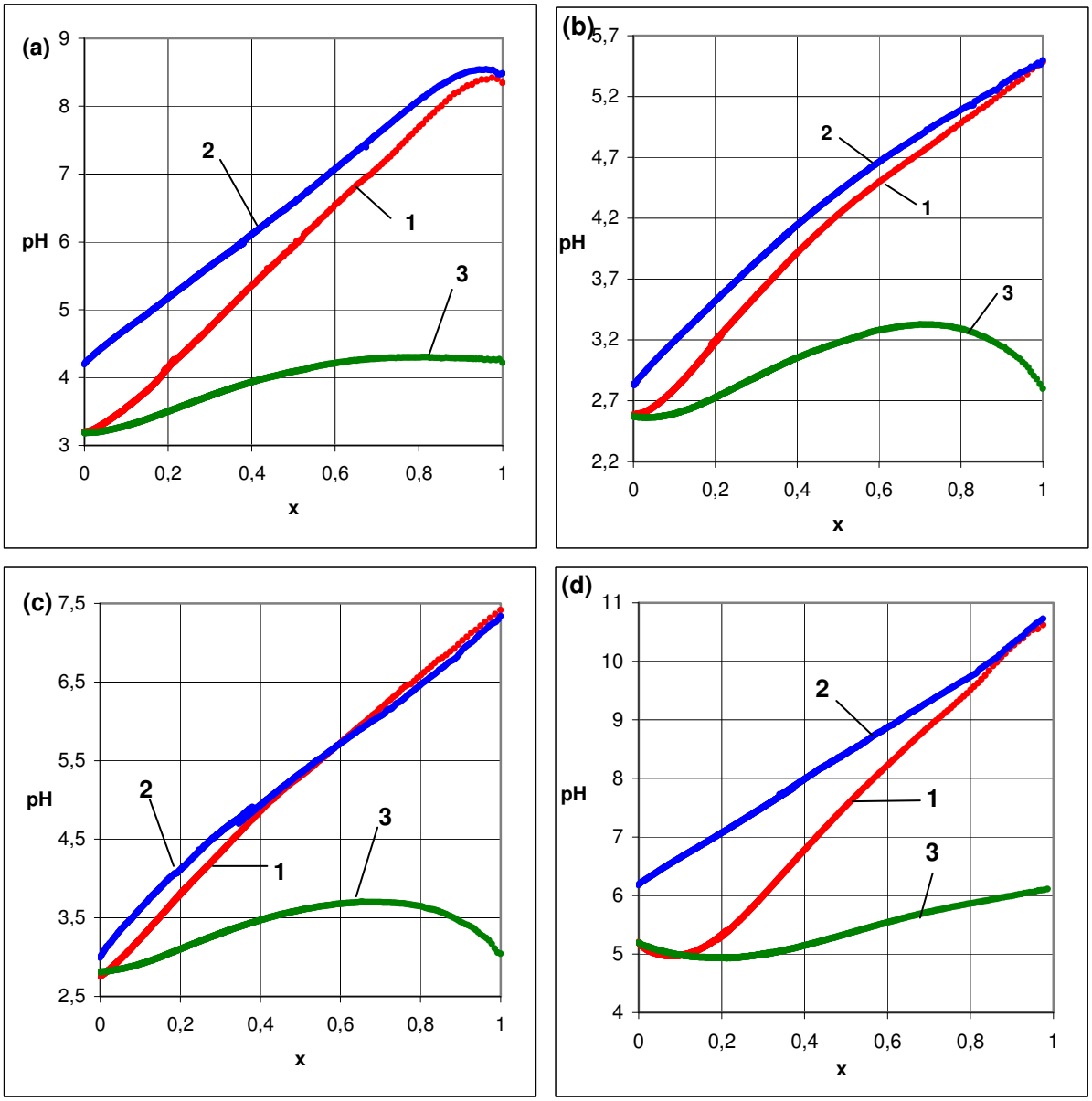
Z Rys. 13.5 i 13.7 wynika, że dla kwasu fumarowego fragmenty krzywej 3 i 1 oraz 2 i 1 nakładają się niemal doskonale. Dla badanych aromatycznych kwasów H_nL, przedstawionych na Rys. 13.6 i 13.8 wynika, że:

- dla kwasu benzoesowego fragmenty krzywej 3 i 1 nakładają się w stopniu doskonałym, zaś krzywych 2 i 1 – zadowalająco (Rys. 13.6(a) i 13.8(a));
- dla kwasu salicylowego zarówno krzywe 3 i 1, jak i krzywe 2 i 1 nakładają się na siebie idealnie (Rys. 13.6(b) i 13.8(b));
- dla kwasu migdałowego fragmenty zarówno krzywych 3 i 1, jak i 2 oraz 1 nakładają się na siebie w stopniu nieco gorszym niż w przypadku pozostałych kwasów (Rys. 13.6(c) i 13.8(c));
- dla kwasu pirydylo-3-karboksylowego fragmenty zarówno krzywych 3 i 1, jak i 2 oraz 1 nakładają się na siebie w stopniu zadowalającym (Rys. 13.6(d) i 13.8(d));



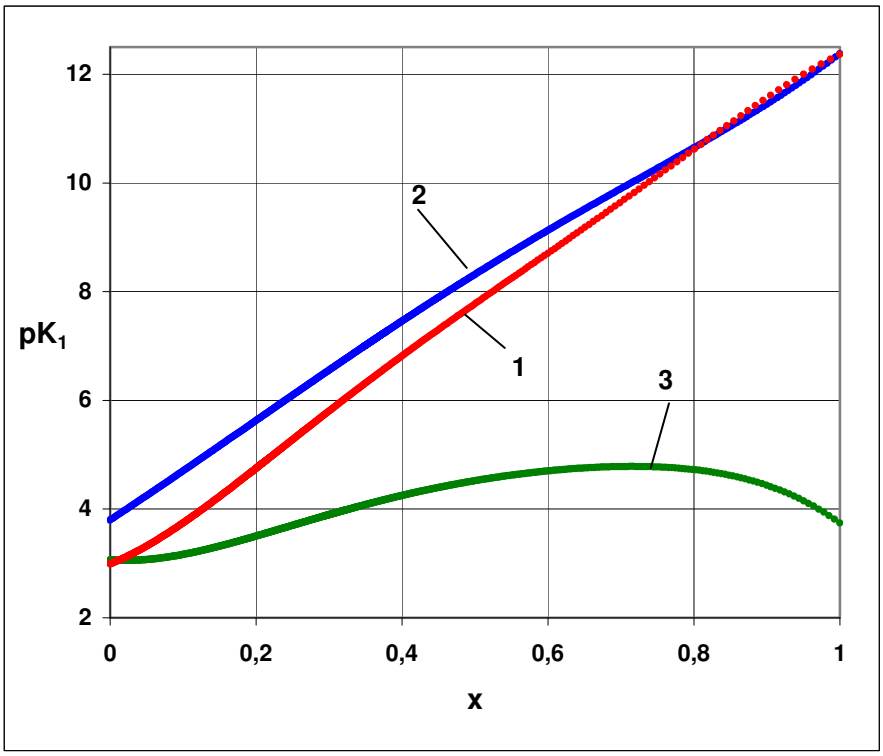
Rys. 13.5. Punkty {(xj, pHj)|j = 1, ., N} dla miareczkowań: 1. FA/DMSO ↔ FA/H_2O; 2 . FA/DMSO ↔ FA/MeOH; 3. FA/MeOH ↔ FA/H_2O.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys. 13.6. Punkty $\{(x_j, pH_j)|j = 1, ., N\}$ dla miareczkowań: 1. H_nL/DMSO ↔ H_nL/H_2O; 2. H_nL/DMSO ↔ H_nL/MeOH; 3. H_nL/MeOH ↔ H_nL/H_2O; H_nL = (a) BA, (b) SA, (c) MA, (d) PY-3-CA.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



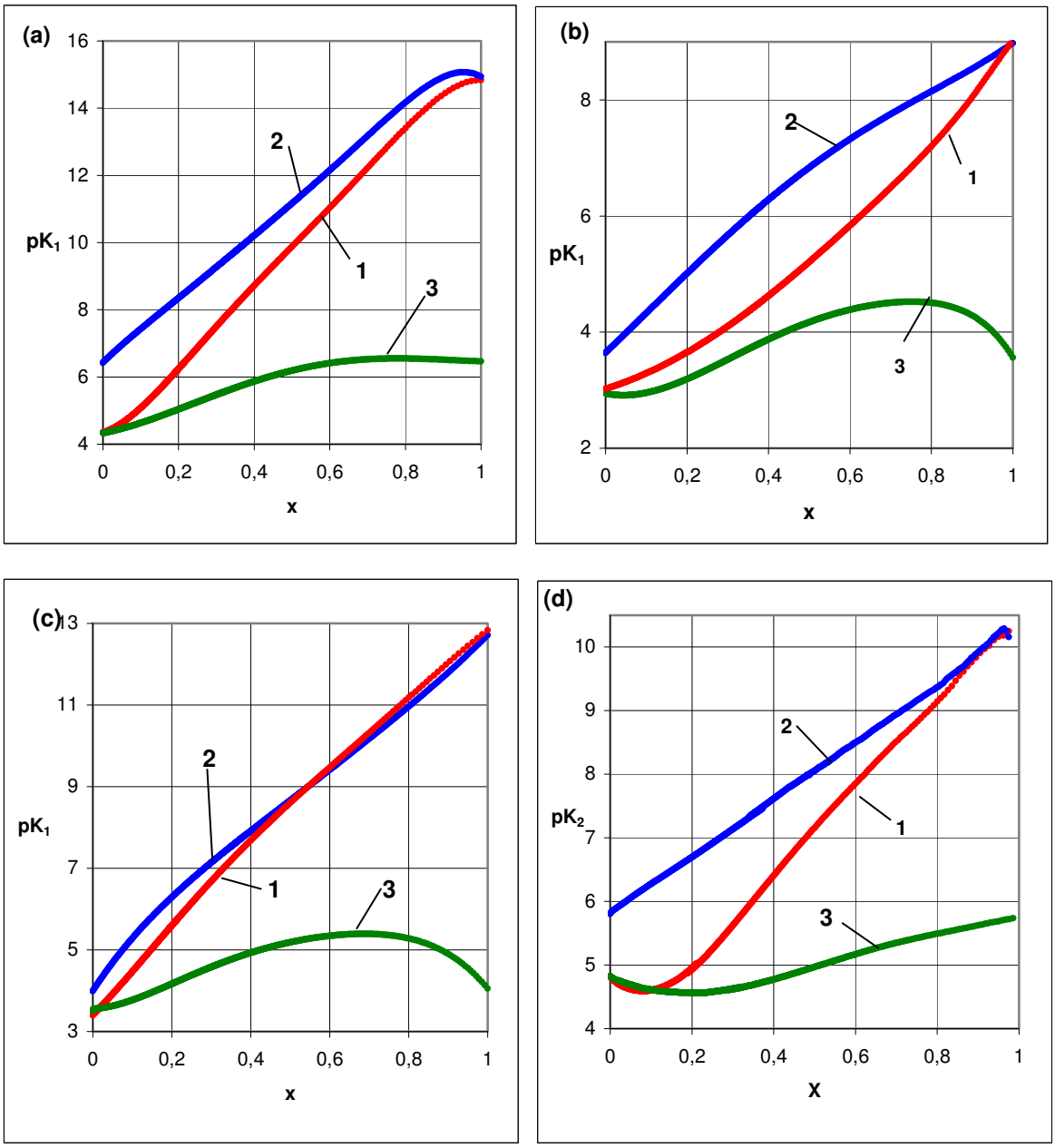
Rys. 13.7. Układ skonwertowanych punktów dla miareczkowań 1. FA/DMSO ↔ FA/H_2O; 2. FA/DMSO ↔ FA/MeOH; 3. FA/MeOH ↔ FA/H_2O.

Układy punktów doświadczalnych $\{(x_j, pK_{ij})|j=1,\ldots,N\}$ aproksymowano, dla każdego z powyższych układów, za pomocą funkcji Redlicha-Kistera (równanie (9.8)).

Dopasowanie funkcji R-K do punktów doświadczalnych jest zadowalające, a w niektórych przypadkach doskonałe, np. dla układów z kwasem fumarowym (FA), przedstawionych na Rys. 13.9. Stopień dopasowania krzywych zależy od wartości n w równaniu (9.8) i jest wystarczający dla n = 3 i 4 (PY-3-CA, Rys. 13.10).

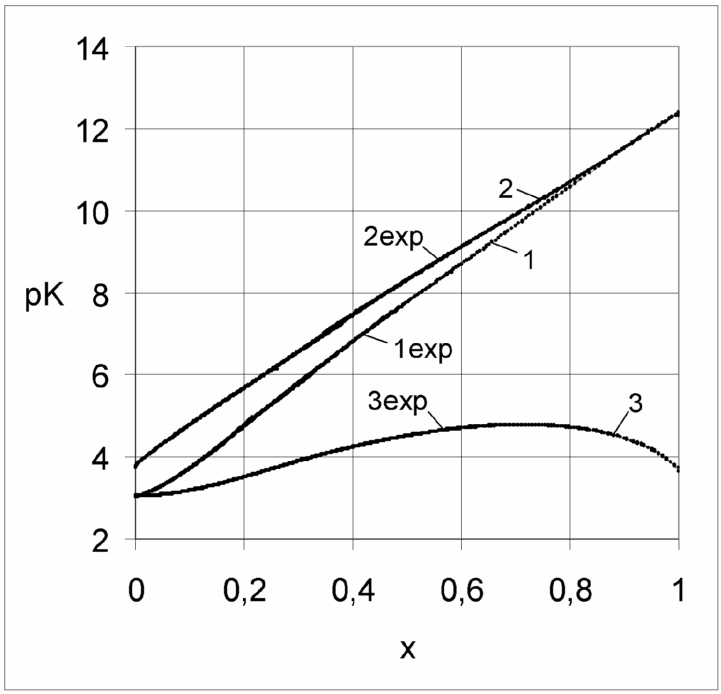
Krzywe na Rys. 13.3 – 13.9 wykreślono przy założeniu, że B = DMSO w układach rozpuszczalników (W, DMSO) i (MeOH, DMSO) oraz A = MeOH w układzie rozpuszczalników (W, MeOH) i (MeOH, DMSO). Wynika stąd, że x = 0 odpowiada roztworom odpowiednich kwasów w czystej W, a więc początkowi krzywych 1 i 3, natomiast x = 1 odpowiada roztworom tych kwasów w czystym DMSO, czyli końcowi krzywych 1 i 2. Zbieżność punktów we współrzędnych (x, pK_1), jest zadowalająca na Rys. 13.8(c) i (d) (kwas migdałowy i pirydylo-3-karboksylowy, odpowiednio) i doskonała na Rys. 13.8(a), 13.8(b) i 13.9 (kwas benzoesowy, salicylowy i fumarowy, odpowiednio).

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

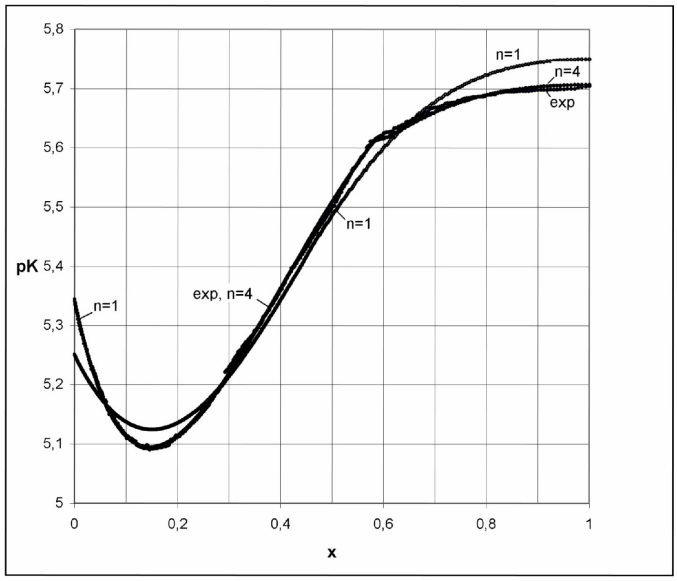


Rys. 13.8. Układ skonwertowanych punktów dla miareczkowań 1. H_nL/DMSO ↔ H_nL/H_2O; 2. H_nL/DMSO ↔ H_nL/MeOH; 3. H_nL/MeOH ↔ H_nL/H_2O; H_nL = (a) BA, (b) SA, (c) MA, (d) PY-3-CA.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys.13.9. Układy skonwertowanych punktów (1exp, 2exp, 3exp) oraz odpowiednie krzywe aproksymujace (1, 2, 3) typu R-K (równanie (9.8)) dla miareczkowań: 1) FA/H_2O ↔ FA/DMSO; 2) FA/MeOH ↔ FA/DMSO; 3) FA/H_2O ↔ FA/MeOH; N = 635.



Rys. 13.10. Dopasowanie funkcji R-K do wyników miareczkowania PY-3-CA/W ↔ PY-3-CA/MeOH przy n =1 i n = 4.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Możliwość porównania wyników otrzymanych dla $pK_{1W}(0)$ i $pK_{1W}(1)$ w układach różnych rozpuszczalników dostarcza – łącznie z doskonałym dopasowaniem funkcji aproksymujących – kryterium wiarogodności otrzymanych wyników, a więc świadczy na rzecz (wewnętrznej) walidacji proponowanej metody. Powtarzalność otrzymanych wyników potwierdzają dane liczbowe zawarte w Tabelach 13.1 i 13.2. Wartości odchylenia standardowego s obliczono ze wzoru $s = (s^2(n))^{1/2}$, gdzie $s^2(n)$ jest wariancją, wyrażoną wzorem

$$s^2(n) = \frac{\sum_{j=1}^{N}(pK_j - pK(x_j,n))^2}{N-n-3} \tag{13.1}$$

Tabela 13.1. Wartości parametrów w równaniu (9.8) oraz $pK_2(0)$ i $pK_2(1)$ otrzymane z miareczkowań z H_nL = PY-3-CA we wskazanych układach rozpuszczalników dla n = 1, 2, 3 i N = 635.

Układ	χ_{WB}	n	φ_0	φ_1	α_0	α_1	α_2	α_3	$pK_2(0) \pm s$	$pK_2(1) \pm s$
PY-3-CA/ H_2O + DMSO	3.9293	3	9.3582	-4.1782	-0.8596	-0.8111	-0.7435	-0.7901	5.18±0.02	13.54±0.02
			9.5355	-4.3488	-0.9541	-0.9277	-0.6205	-0.8208	5.19±0.02	13.88±0.02
		2	9.4180	-4.2954	-0.8909	-0.8456	-1.0394		5.12±0.03	13.71±0.03
			9.5976	-4.4705	-0.9866	-0.9635	-0.9290		5.12±0.03	14.07±0.03
		1	9.1315	-4.1402	-0.6666	-1.2884			4.99±0.07	13.27±0.07
			9.3416	-0.3318	-0.7861	-1.3414			5.01±0.06	13.67±0.06
PY-3-CA/ MeOH + DMSO	1.7517	3	9.5688	-3.9386	0.3510	-1.3024	0.6247	0.1278	5.63±0.04	13.51±0.04
			9.5854	-3.9384	0.3293	-1.3715	0.5544	0.2357	5.65±0.06	13.52±0.06
		2	9.5640	-3.9192	0.3531	-1.2977	0.6483		5.64±0.04	13.48±0.04
			9.5767	-3.9025	0.3332	-1.3630	0.5978		5.67±0.06	13.48±0.06
		1	9.7396	-3.9588	0.2141	-1.1960			5.78±0.06	13.70±0.06
			9.7385	-3.9390	0.2050	-1.2692			5.79±0.07	13.68±0.07
PY-3-CA/ H_2O + MeOH	2.2431	3	5.5019	-0.1762	0.0274	-0.5271	-0.3148	-0.0718	5.33±0.01	5.68±0.01
			5.4571	-0.1286	0.0570	-0.5424	-0.3875	-0.0544	5.33±0.01	5.59±0.01
		2	5.5055	-0.1872	0.0257	-0.5295	-0.3323		5.32±0.01	5.69±0.01
			5.4598	-0.1369	0.0557	-0.5443	-0.4007		5.32±0.01	5.60±0.01
		1	5.4158	-0.1574	0.0955	-0.6078			5.25±0.02	5.57±0.02
			5.3517	-0.1010	0.1399	-0.6387			5.24±0.02	5.45±0.02

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Tabela 13.2. Wartości parametrów w równaniu (9.8) oraz $pK_1(0)$ i $pK_1(1)$ otrzymane z miareczkowań z H_nL = FA we wskazanych układach rozpuszczalników dla n = 4 i N = 635.

Układ	φ_0	φ_1	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	$pK_1(0) \pm s$	$pK_1(1) \pm s$
FA/H_2O + DMSO	7.7080	-4.6837	0.0525	-0.0282	-0.1085	-0.7516	-0.5544	3.02±0.02	12.39±0.02
	7.6775	-4.6889	0.0921	-0.0068	-0.2565	-0.8616	-0.2517	2.99±0.02	12.37±0.02
FA/ MeOH + DMSO	8.0856	-4.2907	0.2268	0.1152	-0.4180	0.1440	0.6150	3.79±0.02	12.38±0.02
	8.0679	-4.2934	0.2949	0.0991	-0.7263	0.1516	1.1302	3.77±0.02	12.36±0.02
FA/H_2O + MeOH	3.4045	-0.3370	1.1150	-0.8004	-0.0275	-0.7408	0.1483	3.07±0.007	3.74±0.007
	3.3939	-0.3421	1.1270	-0.8051	-0.0619	-0.6898	0.2863	3.05±0.007	3.74±0.007

Badania w metodzie bez modyfikatora wykonano też dla innych niż powyższe mono- i dikarboksylowych kwasów H_nL; jako że w opisanych powyżej badaniach dla triad rozpuszczalników wykazano dużą wiarogodność (wysoką zgodność pK_{1W} z danymi literaturowymi – patrz Tabela 13.5) i powtarzalność, dla pozostałych kwasów wykonano pojedyncze miareczkowania w układach W + A, W + B lub A + B (Tabela 13.3 i 13.4).

Tabela 13.3. Wartości $pK_2(0)$ i $pK_2(1)$ dla H_nL = PY-2-CA, PY-3-CA, PY-4-CA oraz Pz-2-CA we wskazanych układach rozpuszczalników dla n = 4 i N = 635.

H_nL	Układ	pK_{2W}	pK_{2A}	pK_{2B}
PY-2-CA	W+A	5.63±0.03	6.64±0.03	-
		5.67±0.02	6.59±0.02	-
PY-3-CA	W+A	5.33±0.005	5.71±0.005	-
		5.34±0.005	5.62±0.005	-
PY-4-CA	W+A	5.21±0.005	5.14±0.005	-
	W+B	5.19±0.02	-	12.84±0.02
		5.19±0.03	-	12.82±0.03
Pz-2-CA	W+B	2.81±0.02	-	12.29±0.02
		2.80±0.02	-	12.36±0.02

Z powyższych danych wynika, że równanie R-K jest wystarczające dla modelowania zależności $pK_1 = pK_1(x)$ w przypadku regularnego układu punktów w tym układzie współrzędnych. W wielu przypadkach krzywych o nieregularnym kształcie stwierdzono przydatność równania (9.10) zaproponowanego przez Michałowskiego.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Tabela 13.4. Wartości $pK_1(0)$ i $pK_1(1)$ otrzymane z miareczkowań z H_nL we wskazanych układach rozpuszczalników dla n = 4 i N = 635.

H_nL	Układ	pK_{1W}	pK_{1A}	pK_{1B}
BA	W + A	4.25±0.033	6.68±0.033	-
		4.26±0.041	6.63±0.041	-
	W + B	4.25±0.059	-	14.82±0.059
		4.25±0.082	-	14.40±0.082
	A + B	-	6.42±0.056	14.94±0.056
SA	W + A	3.00±0.032	3.54±0.032	-
		2.95±0.015	3.56±0.015	-
	W + B	3.02±0.084	-	9.01±0.084
		3.00±0.099	-	9.00±0.099
	A + B	-	3.59±0.022	8.98±0.022
		-	3.60±0.022	8.92±0.022
MA	W + A	3.55±0.018	4.05±0.018	-
	W + B	3.44±0.023	-	12.83±0.023
		3.42±0.039	-	12.94±0.039
	A + B	-	4.14±0.037	12.66±0.037
		-	3.99±0.045	12.71±0.045
FA	W + B	3.00±0.024	-	12.28±0.024
		3.03±0.019	-	12.30±0.019
	W + A	3.05±0.007	3.60±0.007	-
		3.06±0.007	3.60±0.007	-
	A + B	-	3.66±0.013	12.40±0.013
		-	3.64±0.011	12.39±0.011
MLEA	W + B	2.00±0.023	-	6.28±0.023
		1.99±0.029	-	6.27±0.029
TA	W + B	3.43±0.007	-	10.85±0.007
		3.46±0.009	-	10.50±0.009
MALICA	A + B	-	3.96±0.011	10.48±0.011
		-	3.96±0.008	10.34±0.008
MALA	A + B	-	3.08±0.013	9.40±0.013
	W + B	2.91±0.015	-	9.37±0.015

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Przedstawione w Tabelach 13.1 – 13.4 wartości $pK_1(0)$ (oraz $pK_2(0)$ dla pochodnych heterocyklicznych), odniesione do wodnych roztworów odpowiednich kwasów, są zgodne z danymi literaturowymi. Dane doświadczalne, uzyskane w nowej metodzie oraz dane literaturowe porównano w Tabeli 13.5. I tak, wartość pK_{1W} wyznaczona dla kwasu benzoesowego jest zgodna (wyższa o 0.05 jednostki pH od ostatniej z wartości literaturowych) z najczęściej cytowanymi wartościami. Także wartości pK_{1W} wyznaczone dla kwasów: fumarowego, salicylowego i migdałowego wykazują dobrą powtarzalność i pozostają w bardzo dobrej zgodności z danymi, cytowanymi w literaturze i dostępnymi w Internecie.

Wyznaczone wartości pK_{1W} dla kwasów maleinowego i malonowego są nieznacznie wyższe niż dane literaturowe (Tabela 13.5). Wartość pK_{1W} wyznaczona dla kwasu winowego jest wyższa o ok. 0.2 jednostki od wartości, znalezionej w Internecie (Tabela 13.5).

Dla kwasów PY-2-CA i PY-4-CA wyznaczane wartości $pK_i(0) = pK_{2W}$ (Tabela 13.1 i 13.3) są wyższe niż cytowane w literaturze (Tabela 13.5) o 0.2 – 0.4 jednostki dla PY-2-CA oraz o ponad 0.3 jednostki dla PY-4-CA. Warto przy tym zwrócić uwagę na rozbieżności, pojawiające się w danych literaturowych dla PY-2-CA; są to różnice rzędu 0.2 jednostki dla wartości pK_{1W} wyznaczanej w obecności elektrolitu podstawowego (0.1 M $NaClO_4$) [313].

Dla kwasu PY-3-CA wyznaczane wartości $pK_i(0) = pK_{2W}$ (Tabela 13.1 i 13.3) są zgodne z większością wartości, cytowanych w literaturze (Tabela 13.5). Są wyższe (o 0.2 jednostki) jedynie od wartości 4.60 [313], która jednak wyznaczana była w innych warunkach, tj. w obecności elektrolitu podstawowego: 0.2 mol/L KNO_3.

Wartość pK_{2W} kwasu Pz-2-CA nie jest znana w literaturze.

Wartości dla $pK_1(1)$ i $pK_2(1)$, odniesione do roztworów badanych kwasów w odpowiednich rozpuszczalnikach organicznych, są nieznane w literaturze.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Tabela 13.5. Zestawienie wartości pK_{1W} oraz pK_{2W} (PY-2-CA, PY-3-CA, PY-4-CA i Pz-2-CA) otrzymanych w metodzie miareczkowań naprzemiennych bez modyfikatora z danymi literaturowymi.

H_nL	pK_{1W} i pK_{2W} doświadczalne	pK_{1W} i pK_{2W} literaturowe z odnośnikami
BA	4.25 – 4.26	4.17 [314], 4.18 [315], 4.19 [316, 317], 4.20 [311, 318], 4.206 [319], 4.21 [292, 320]
FA	2.99 – 3.07	3.03 [310, 311], 3.02 (I = 0, 25°C) [313]
SA	2.95 – 3.02	2.96 [158], 2.97 [313]
MALA	2.905	2.83 [311, 321]
MA	3.42 – 3.55	3.14 (1 mol/L KNO_3, 25°C) [313], 3.19 (0.1 mol/L KNO_3, 25°C) [313], 3.37 [158], 3.37 (I, T – nie podano) [313], 3.40 [322, 323, 324], 3.41 [311, 325-327], 3.41 (I = 0, 25°C) [313], 3.45 (0.058 mol/L KCl, 25°C) [313], 3.488 (3 mol/L $NaClO_4$, 25°C) [313], 3.85 [328]
MLEA	1.99 – 2.00	1.90 [329], 1.93 [311]
TA	3.43 – 3.46	3.22 [330]
PY-2-CA	5.63 – 5.67	5.22 – 5.44 (0.1 M $NaClO_4$) [313], 5.39 [273]
PY-3-CA	4.80 – 4.92	4.60 (0.2 mol/L KNO_3) [313], 4.80 [331], 4.82 [273], 4.87 [315], 4.90 [332, 333]
PY-4-CA	5.19 – 5.21	4.84 [273]
Pz-2-CA	2.80 – 2.81	-

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

13.5. Metoda miareczkowań naprzemiennych z modyfikatorem

13.5.1. Procedura pomiarowa

Miareczkowania pH-metryczne przeprowadzono zgodnie z procedurą, opisana w sekcji 13.4.1; jedyna różnica polega na tym, że wyjściowe wartości pH roztworów H_nL w T i D ustalano dodatkiem zasady (NaOH, KOH, NH_3) jako modyfikatora pH. Skład i stężenia H_nL oraz modyfikatora w D i T były jednakowe; stężenie H_nL we wszystkich miareczkowaniach wynosiło C = 0.01 mol/L, ilość modyfikatora dodawana w każdym układzie była różna i ustalana doświadczalnie. Przy sporządzaniu par odpowiednich roztworów, modyfikator Z dodawano do roztworu wodnego w ilości zapewniającej osiągnięcie pH bliskiego $pK_i = - \log K_i = - \log K_{iW}$, odpowiadającego i-tej stałej dysocjacji kwasu H_nL w roztworze wodnym (W). Taką samą ilość Z dodawano do roztworów z rozpuszczalnikami organicznymi A i B. Ponieważ kwas H_nL ma q wartości pK_i: pK_1, ..., pK_q ($q \geq n$), to w i-tej parze odpowiednich roztworów przyjmowano: $C_Z = C_{Zi}$ (i = 1,...,q). W ten sposób, do układów wprowadzano dodatkową ilość wody, tzw. wodę mniejszościową, oznaczaną literą w.

Wybór modyfikatora podyktowany był głównie rozpuszczalnością soli odpowiednich kwasów H_nL. W szczególności, użycie Z = NH_3 zalecane było zwłaszcza tam, gdzie sole sodowe i potasowe odpowiednich kwasów ulegały wytrącaniu z roztworu A, B lub A + B (albo powodowały charakterystyczną opalizację roztworów badanych), sole amonowe natomiast były rozpuszczalne w warunkach analizy. Przy tym, Z = NH_3 mógł być stosowany jako modyfikator pH w zakresie kwaśnych i obojętnych roztworów wodnych, gdzie $[NH_3]/[NH_4^+] << 1$. Przy sporządzaniu D i T, modyfikator Z wprowadzano w postaci roztworów wodnych. Objętość całkowita przygotowywanych roztworów, wraz z dodanym roztworem modyfikatora Z, wynosiła 25 mL.

Wyznaczone doświadczalnie funkcje $pK_i = pK_i(x)$ stały się m.in. podstawą obliczania $pK_i(0)$ i $pK_i(1)$ dla stałych dysocjacji K_i kwasów organicznych H_nL w czystych rozpuszczalnikach, tworzących układ binarny rozpuszczalników.

Objętość titranda D była równa V_0 = 3 mL. Miareczkowania wykonywano co najmniej dwukrotnie dla każdego z badanych układów; najczęściej wykonywano je w trybie trzech powtórzeń. Punkty doświadczalne $\{(V_j, pH_j) \mid j=1,\ldots,N\}$, N = 635, rejestrowano w każdym miareczkowaniu pH-metrycznym, wykonywanym w zakresie objętości dodawanego titranta V = 0 – 3.25 mL, z dozą titracji (tzw. krok miareczkowania) wynoszącą 0.01 mL oraz z pauzą 5 – 10 sekund w zależności od badanego układu i szybkości, z jaką ustalała się w nim stabilna wartość pH. Wartości pK_i obliczano i modelowano z uzyskanych w

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

miareczkowaniach punktów doświadczalnych przy użyciu funkcji, wyszczególnionych w sekcji 8 niniejszej rozprawy. Następnie obliczano wartości $pK_{iW} = pK_i(0)$ oraz pK_{iA}, $pK_{iB} = pK_i(1)$ za pomocą przygotowanego we własnym zakresie pliku w programie Excel.

13.5.2. Wyniki doświadczalne

Celem badań przedstawionych w niniejszej sekcji było wyznaczanie wartości kolejnych stałych kwasowości kwasów wieloprotonowych H_nL: $pK_{iW} = pK_i(0)$, (i = 1, 2, 3) w układach H_nL/W+A i H_nL/W+B, wartości $pK_{iA} = pK_i(1)$ w układzie H_nL/W+A oraz $pK_iB= pK_i(1)$ w ukladach z H_nL/W+B, a także wartości $pK_{iA} = pK_i(0)$ i $pK_{iB} = pK_i(1)$ w układzie H_nL/A+B. W układach bez modyfikatora, H_nL (n = 2, 3, ...) traktowano tylko jako kwasy *quasi*-monoprotonowe.

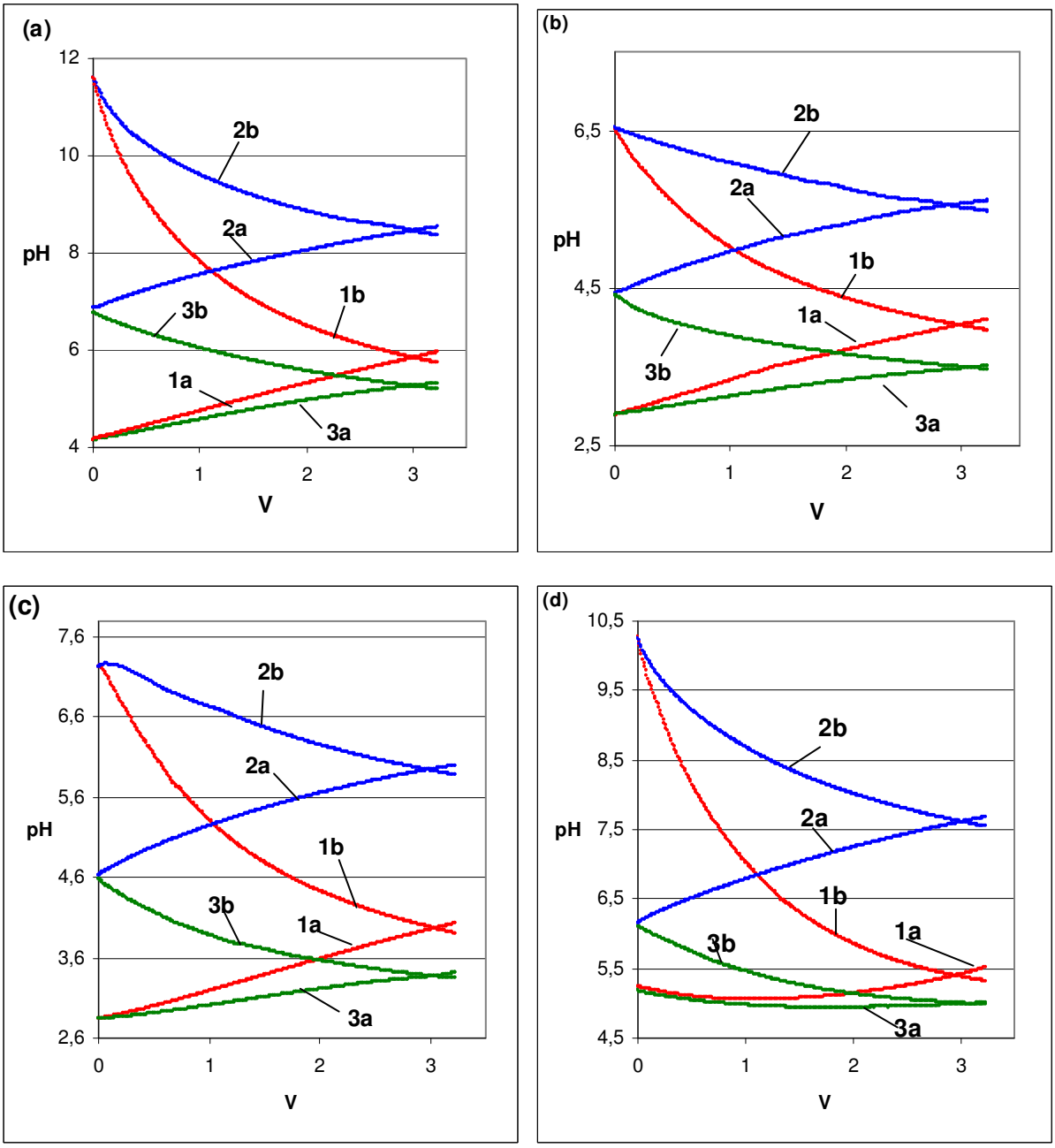
Do badań, wykonywanych w triadach rozpuszczalników, wybrano kwas benzoesowy jako wzorzec oraz kwas pirydylo-3-karboksylowy, celem porównania otrzymanych wyników z wynikami uzyskanymi w metodzie z modyfikatorem. Komplet badań wykonano także dla przedstawicieli kwasów dikarboksylowych: kwasu karboksylowego aromatycznego: 1,2-benzenodikarboksylowego, tj. kwasu ftalowego, a także alifatycznego kwasu karboksylowego: metanodikarboksylowego, tj. malonowego.

Krzywe doświadczalne, uzyskane w metodzie z modyfikatorem, wykazują przebiegi zdecydowanie różne od krzywych uzyskanych w metodzie bez modyfikatora; zależności pH vs. V stają się monotoniczne i tracą swoje charakterystyczne maksima. Wyjątkiem jest kwas PY-3-CA, dla którego przebiegi krzywych pH vs. V wykazują minima, patrz Rys. 13.11 (d). Również zakres zmian pH w miareczkowaniach zmienia się, mimo że zależy głównie od rodzaju użytych rozpuszczalników A i B. Dla kwasu benzoesowego, w przypadku gdy jako modyfikatora Z użyto KOH, w układzie H_nL/W+A zakres ten wynosi ok. 2 jednostki pH, w układzie H_nL/W+B prawie 8 jednostek, natomiast w układzie H_nL/A+B – około 5 jednostek pH (Rys. 13.11.(a)). Dla kwasów ftalowego (Z = KOH) i malonowego (Z = NaOH), tj. związków o niższych wartościach pK_i (i = 1) (cytowane w literaturze wartości to: pK_1=2.95 [311] i 2.98 [334] dla FA, pK_1=2.83 [321] dla MALA) zakres pH pokrywany przez miareczkowanie jest węższy i wynosi: w układzie H_nL/W+A niecałe 2 jednostki pH dla obu kwasów, w układzie H_nL/W+B: ok. 4 jednostki dla kwasu ftalowego i ponad 4 jednostki dla kwasu malonowego, oraz ok. 2 jednostki pH dla obu kwasów w układzie H_nL/A+B (patrz Rys. 13.11.(b) i (c)).

Dla kwasu pirydylo-3-karboksylowego, jako modyfikator Z zastosowano zarówno NaOH, jak i NH_3; na Rys. 13.11.(d) przedstawiono miareczkowania w 3 układach dla

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Z = NH_3. Zakres zmian pH w układzie H_nL/W+A jest najwęższy spośród badanych kwasów i wynosi 1 jednostkę pH, a krzywe miareczkowania pH vs. V w tym układzie mają specyficzne, łukowato wygięte przebiegi, obejmujące charakterystyczne minimum, które nie pojawia się w miareczkowaniach dla żadnego z pozostałych kwasów. Zakres zmian w układzie H_nL/W+B wynosi ok. 5 jednostek, natomiast w układzie H_nL/A+B – ok. 8 jednostek pH (Rys. 13.11.(d)).



Rys. 13.11. Punkty doświadczalne {(Vj, pHj)|j = 1, ., N}, N = 635, zestawione z miareczkowań pH-metrycznych w układach: 1a – H_nL/DMSO → H_nL/H_2O; 1b – H_nL/H_2O → H_nL/DMSO; 2a – H_nL/DMSO → H_nL/MeOH; 2b – H_nL/MeOH → H_nL/DMSO; 3a – H_nL/MeOH → H_nL/H_2O; 3b – H_nL/H_2O → H_nL/MeOH; H_nL = (a) BA, Z=KOH; (b) PhA, Z = KOH; (c) MALA, Z=NaOH; (d) PY-3-CA, Z=NH_3; V_0 = 3 mL dla D, C = 0.01 mol/L.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

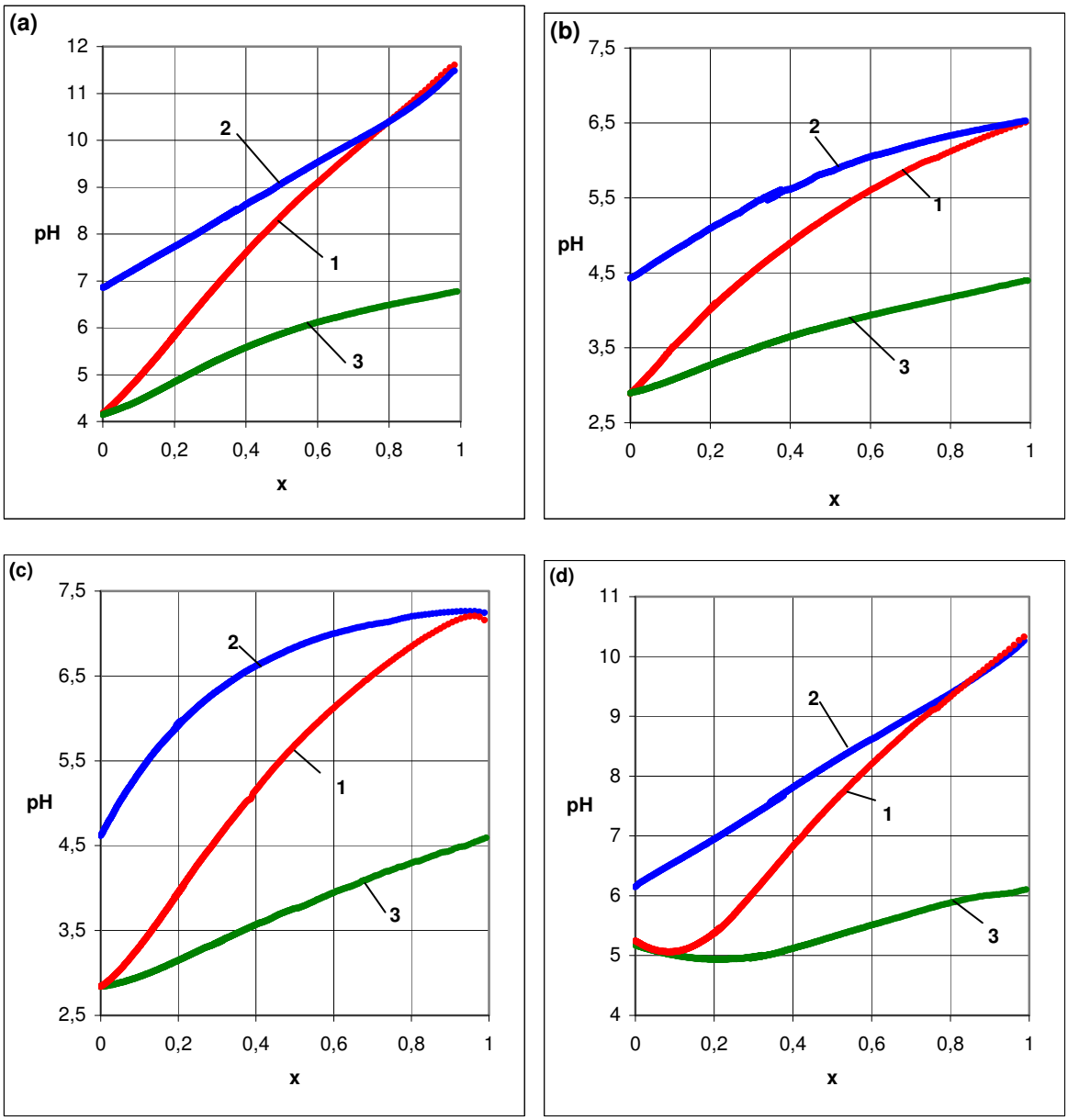
Punkt przecięcia krzywych wzajemnego miareczkowania dla wszystkich powyższych kwasów, we wszystkich trzech układach, przypada dla V bliskich 3 mL, co – jak w metodzie bez modyfikatora pH - jest jednym z kryteriów wewnętrznej walidacji metody. Dane doświadczalne z Rys. 13.11 przedstawiono również w układzie współrzędnych (x, pH) (Rys. 13.12) lub (x, pK_i) (Rys. 13.13). Analogicznie także jak w poprzednio opisanej metodzie (patrz sekcja 13.4), przebieg krzywych miareczkowania pH vs. V na Rys. 13.11 obejmuje wartości V > 3 mL; stopień nałożenia się na siebie fragmentów odpowiednich krzywych stanowi kolejne kryterium, świadczące na rzecz poprawności proponowanej metody.

Z Rys. 13.12 i 13.13 wynika, że – prawie dla wszystkich badanych kwasów - fragmenty krzywych 3 i 1 oraz 2 i 1 nakładają się niemal doskonale i są niemal doskonale zbieżne w ich punktach początkowych. Jedynie dla kwasu malonowego punkty początkowe krzywych 2 i 1 wykazują nieznaczną rozbieżność (Rys. 13.13(c)); podobnie punkty początkowe krzywych 3 i 1 dla kwasu PY-3-CA (Rys. 13.13(d)). Jak w metodzie bez modyfikatora, możliwość porównania wyników otrzymanych dla $pK_i(0)$ i $pK_i(1)$ w układach różnych rozpuszczalników dostarcza kryterium wiarogodności otrzymanych wyników, a więc świadczy na rzecz (wewnętrznej) walidacji proponowanej metody. Powtarzalność wyników, otrzymanych w triadach rozpuszczalników dla $pK_i = pK_1$ potwierdzają dane liczbowe zawarte w Tabeli 13.7. Wartości $pK_i(0)$ i $pK_i(1)$ dla kwasu PY-3-CA umieszczono w Tabeli 13.8, przedstawiającej wartości $pK_i = pK_2$, gdyż wartość wyznaczana z udziałem NH_3 była faktycznie wartością pK_2.

Dodatkowo, dla wzorca, za który przyjęto kwas benzoesowy, wykonano miareczkowania w układzie triad dla wszystkich trzech stosowanych modyfikatorów pH: NaOH, KOH i NH_3, co daje możliwość porównania wyników i weryfikacji niniejszej metody. Wyniki przedstawione w Tabeli 13.6 dla $pK_i(0)$ wykazują bardzo dobrą zbieżność i zgodność z danymi literaturowymi, co potwierdza poprawność zaproponowanej nowej metody badawczej. Roztwór kwasu benzoesowego w sulfotlenku dimetylu przy zastosowaniu NaOH jako modyfikatora pH wykazywał delikatną opalizację, co mogło świadczyć o niewidocznym dla oka mikroosadzie, wytracającym się z roztworu, jednak wyznaczona wartość pK_{1B} jest zbieżna z pozostałymi wynikami, uzyskanymi dla Z = NaOH i KOH. W Tabeli 13.6 podano także objętości wodnego roztworu Z, dodawane do titranda i titranta na etapie ich sporządzania. Objętość końcowa (całkowita) sporządzanych roztworów T i D, łącznie z dodanym doń Z, wynosiła 25 mL.

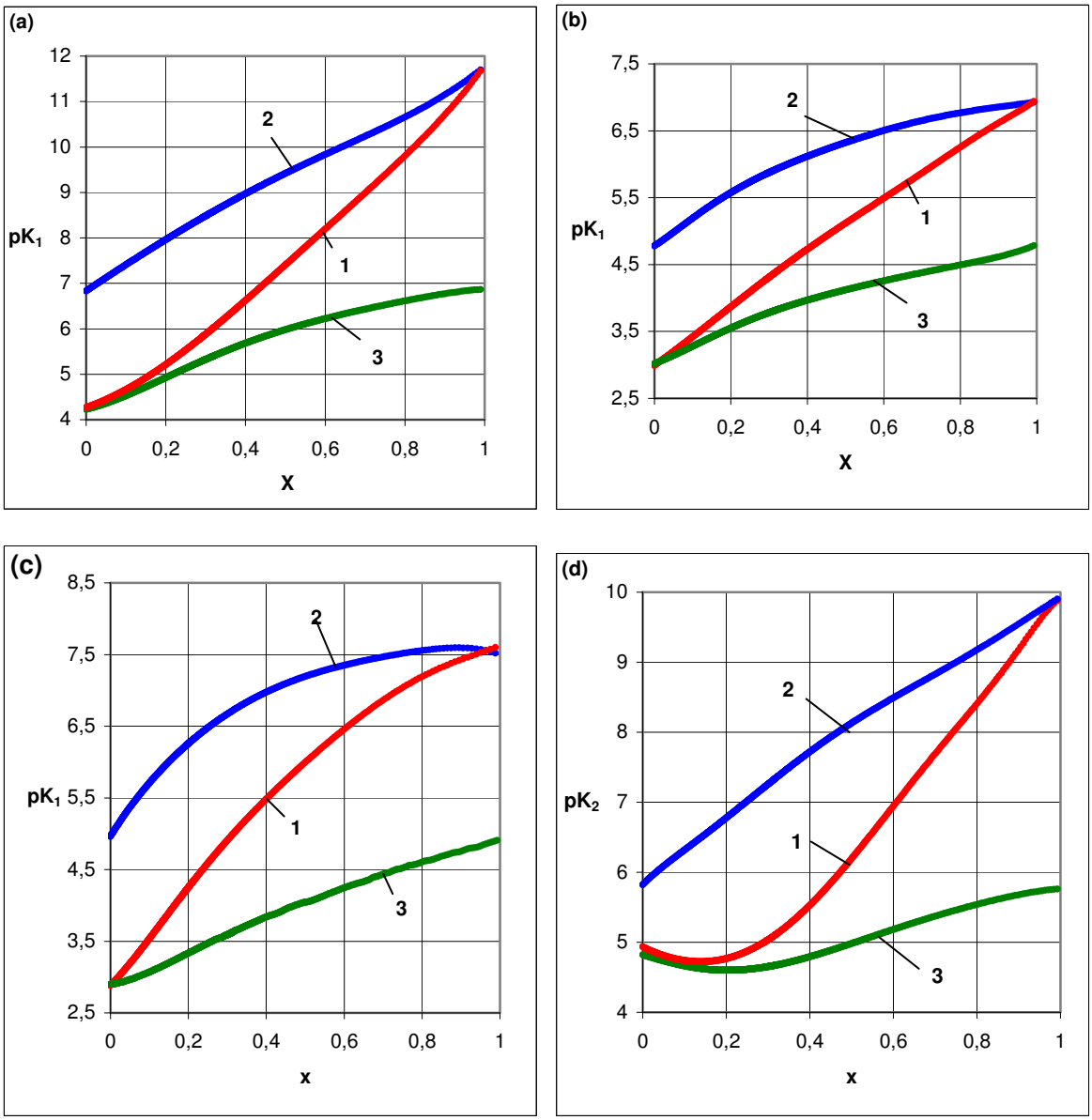
W Tabeli 13.6 umieszczono także wartości x, przy których wyznaczono pK_{1A} i pK_{1B} dla kwasu benzoesowego.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys. 13.12. Punkty $\{(x_j, pH_j)|j = 1, ., N\}$ dla miareczkowań: 1. H_nL/DMSO ↔ H_nL/H_2O; 2. H_nL/DMSO ↔ H_nL/MeOH; 3. H_nL/MeOH ↔ H_nL/H_2O; H_nL = (a) BA, Z=KOH; (b) PhA, Z = KOH; (c) MALA, Z=NaOH; (d) PY-3-CA, Z=NH_3.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys 13.13. Układ skonwertowanych punktów $pK_i(x)$ (i = 1) dla miareczkowań 1. H_nL/DMSO ↔ H_nL/H_2O; 2. H_nL/DMSO ↔ H_nL/MeOH; 3. H_nL/MeOH ↔ H_nL/H_2O; H_nL = (a) BA, Z=KOH; (b) PhA, Z = KOH; (c) MALA, Z=NaOH; (d) PY-3-CA, Z=NH_3.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Tabela 13.6. Wartości $pK_i(0)$ i $pK_i(1)$ dla $pK_i=pK_1$ otrzymane z miareczkowań pHmetrycznych w metodzie z modyfikatorem pH dla H_nL = BA przy użyciu trzech modyfikatorów pH; W = H_2O, A = MeOH, B = DMSO, * - opalizacja roztworu badanego.

Układ	Z	C_Z [mol/L]	V_Z [mL/25ml]	pK_{1W}	pK_{1B}	pK_{1B}
$H_nL/W \leftrightarrow A$	NaOH	1.057	0.1061	4.20 ± 0.026	6.87 ± 0.026 x = 0.990	-
$H_nL/W \leftrightarrow B$*	NaOH	1.057	0.1061	4.27 ± 0.007	-	11.59 ± 0.007 x = 0.984
$H_nL/A \leftrightarrow B$*	NaOH	1.057	0.1061	-	6.89 ± 0.013 x = 0.990	11.66 ± 0,013 x = 0.984
$H_nL/W \leftrightarrow A$	NH_3	1.95	0.0575	4.23 ± 0.002	6.83 ± 0.002 x = 0.995	-
$H_nL/W \leftrightarrow B$	NH_3	1.95	0.0575	4.21 ± 0.029	-	11.20 ± 0.029 x = 0.991
$H_nL/A \leftrightarrow B$	NH_3	1.95	0.0575	-	6.81 ± 0.021 x = 0.995	11.21 ± 0.021 x = 0.991
$H_nL/W \leftrightarrow A$	KOH	0.99	0.1133	4.22 ± 0.005	6.87 ± 0.005 x = 0.990	-
$H_nL/W \leftrightarrow B$	KOH	0.99	0.1133	4.24 ± 0.004	-	11.85 ± 0.004 x = 0.9833
$H_nL/A \leftrightarrow B$	KOH	0.99	0.1133	-	6.82 ± 0,005 x = 0,990	11.74 ± 0.005 x = 0.9833

W metodzie z modyfikatorem wyznaczono również wartości $pK_i(x) = pK_2(x)$ dla kwasów malonowego i ftalowego (Tabela 13.8). Ograniczeniem metody było tu wytrącanie się nierozpuszczalnych soli badanych kwasów przy wyższym stężeniu modyfikatora Z; w niektórych przypadkach do układów z rozpuszczalnikiem organicznym dodano H_2O w ilości uniemożliwiającej wytrącenie się osadu. I tak, dla kwasu malonowego wyznaczono wartość $pK_2(x)$ w układzie W + A, w układzie W + B natomiast wyznaczono wartość pK_{2B} przy 30% (V/V) udziale wody w układzie, tj przy x_B= 0.36. Otrzymane zależności pK_i vs. x dla pK_1 i pK_2 kwasu malonowego w układzie H_nL/W+A przedstawiono na Rys. 13.14.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Tabela 13.7. Wartości $pK_i(0)$ i $pK_i(1)$ dla $pK_i = pK_1$ otrzymane z miareczkowań pHmetrycznych w metodzie z modyfikatorem pH we wskazanych układach rozpuszczalników; A – MeOH, B – DMSO, C_Z – stężenie dodawanego modyfikatora Z, V_Z – objętość Z, dodawanego przy sporządzaniu roztworów T i D do objętości całkowitej 25 mL.

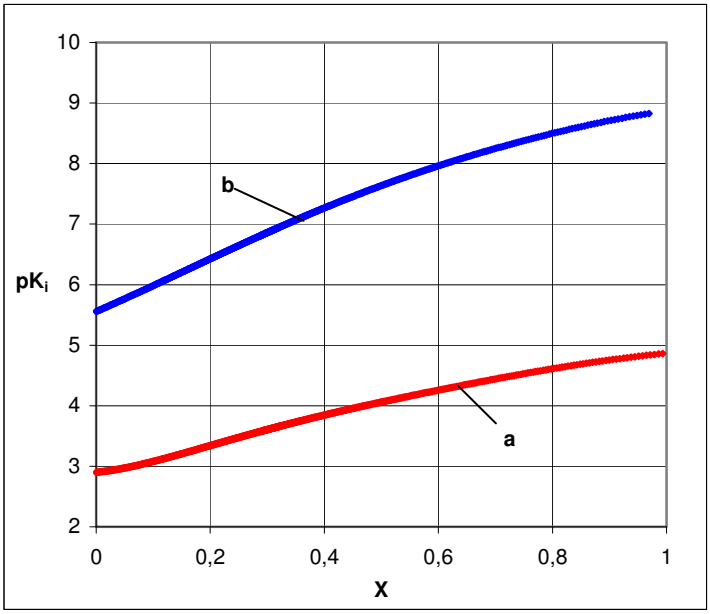
Układ	Z	pK_{1W}	pK_{1A}	pK_{1B}
SA				
W ↔ A	NH_3 C_Z = 1.95 mol/L V_Z = 0.0675 mL	3.03 ± 0.005 3.03 ± 0.004 3.05 ± 0.003	5.27 ± 0.005 5.28 ± 0.004 5.28 ± 0.003 x = 0.994	-
W ↔ B*	NH_3 C_Z = 1.95 mol/L V_Z = 0.0675 mL	2.98 ± 0.005 2.97 ± 0.005 2.97 ± 0.007	-	7.28 ± 0.005 7.28 ± 0.005 7.28 ± 0.007 x = 0.990
A ↔ B*	NH_3 C_Z = 1.95 mol/L V_Z = 0.0675 mL	-	5.31 ± 0.003 5.33 ± 0.003 5.32 ± 0.003 x = 0.994	7.31 ± 0.003 7.31 ± 0.005 7.33 ± 0.005 x = 0.990
MALA				
W ↔ A	NaOH C_Z = 1.079 mol/L V_Z = 0.075 mL	2.89 ± 0.005 2.90 ± 0.004 2.90 ± 0.004	4.86 ± 0.005 4.91 ± 0.004 4.87 ± 0.004 x = 0.993	-
W ↔ B	NaOH C_Z = 1.079 mol/L V_Z = 0.075 mL	2.88 ± 0.007 2.96 ± 0.009 2.88 ± 0.009	-	7.54 ± 0.007 7.53 ± 0.009 7.62 ± 0.009 x = 0.988
A ↔ B	NaOH C_Z = 1.079 mol/L V_Z = 0.075 mL	-	4.93 ± 0.007 4.92 ± 0.005 4.95 ± 0.006 x = 0.993	7.50 ± 0.007* 7.57 ± 0.005 7.57 ± 0.006 x = 0.988
MA				
W ↔ A	NH_3 C_Z = 1.95 mol/L V_Z = 0.0875 mL	3.51 ± 0.003 3.52 ± 0.002 3.51 ± 0.003	5.78 ± 0.003 5.77 ± 0.002 5.77 ± 0.003 x = 0.993	-
W ↔ A	NaOH C_Z = 1.079 mol/L V_Z = 0.1563 mL	3.45 ± 0.005 3.44 ± 0.004 3.46 ± 0.005	5.74 ± 0.005 5.73 ± 0.004 5.74 ± 0.005 x = 0.986	-
W ↔ B	NaOH C_Z = 1.079 mol/L V_Z = 0.1563 mL	3.46 ± 0.006 3.46 ± 0.005	-	9.50 ± 0.006 9.50 ± 0.005 x = 0.976
A ↔ B	NaOH C= 1.079 mol/L V=0.1563 mL	-	5.74 ± 0.006 5.75 ± 0.010 x = 0.986	9.48 ± 0.006 9.42 ± 0.010 x = 0.976
PhA				
W ↔ A	KOH C= 1.95 mol/L V=0.0775 mL	3.01 ± 0.003 3.02 ± 0.008 3.02 ± 0.004	4.76 ± 0.003 4.78 ± 0.008 4.80 ± 0.004 x = 0.993	-
W ↔ B	KOH C= 1.95 mol/L V=0.0775 mL	2.98 ± 0.006 2.98 ± 0.006 2.99 ± 0.008	-	6.91 ± 0.006 6.96 ± 0.006 6.92 ± 0.008 x = 0.988
A ↔ B	KOH C= 1.95 mol/L V=0.0775 mL	-	4.80 ± 0.013 4.80 ± 0.012 4.78 ± 0.012 x = 0.993	6.90 ± 0.013 6.93 ± 0.012 6.94 ± 0.012 x = 0.988

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Tabela 13.8. Wartości $pK_i(0)$ i $pK_i(1)$ dla $pK_i = pK_2$ otrzymane z miareczkowań pHmetrycznych w metodzie z modyfikatorem pH we wskazanych układach rozpuszczalników; A – MeOH, B – DMSO, C_Z – stężenie dodawanego modyfikatora, V_Z – objętość modyfikatora, dodawana przy sporządzaniu roztworów T i D do objętości całkowitej 25 mL.

Układ	Z	pK_{2W}	pK_{2A}	pK_{2B}
MALA				
W ↔ A	NaOH C_Z = 1.079 mol/L V_Z = 0.35 mL	5.55 ± 0.005 5.53 ± 0.004	8.87 ± 0.005 8.85 ± 0.004 x = 0.969	-
W↔ Bz30%W	NaOH C_Z = 1.079 mol/L V_Z = 0.35 mL	5.62 ± 0.003 5.62 ± 0.005	-	10.12 ± 0.003 10.09 ± 0.005 x = 0.357
PhA				
W ↔ A	NH_3 C_Z = 1.95 mol/L V_Z =0.22 mL	5.20 ± 0.017 5.20 ± 0.015 5.19 ± 0.023	7.93 ± 0.017 7.92 ± 0.015 7.93 ± 0.023 x = 0.981	-
PY-3-CA				
W ↔ A	NaOH C_Z = 1.079 mol/L V_Z = 0.1625 mL	4.81 ± 0.003	5.77 ± 0.003 x = 0.986	-
W ↔ B		4.85 ± 0.008 4.80 ± 0.008	-	10.32 ± 0.008 10.34 ± 0.008 x = 0.975
A ↔ B		-	5.81 ± 0.011 5.80 ± 0.009 x = 0.986	10.44 ± 0.011 10.26 ± 0.009 x = 0.975
W ↔ A	NH_3 C_Z = 1.95 mol/L V_Z = 0.0875 mL	4.82 ± 0.005 4.82 ± 0.006	5.76 ± 0.005 5.75 ± 0.006 x = 0.993	-
W ↔ B		4.92 ± 0.013 4.92 ± 0.012	-	10.01 ± 0.013 9.92 ± 0.012 x = 0.987
A ↔ B		-	5.83 ± 0.004 5.82 ± 0.008 x = 0.993	9.98 ± 0.004 9.96 ± 0.008 x = 0.987

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys. 13.14. Porównanie zależności pK_i vs. x uzyskanych dla H_nL = MALA w układzie H_nL/W+A dla (a) $pK_i = pK_1$, (b) $pK_i = pK_2$.

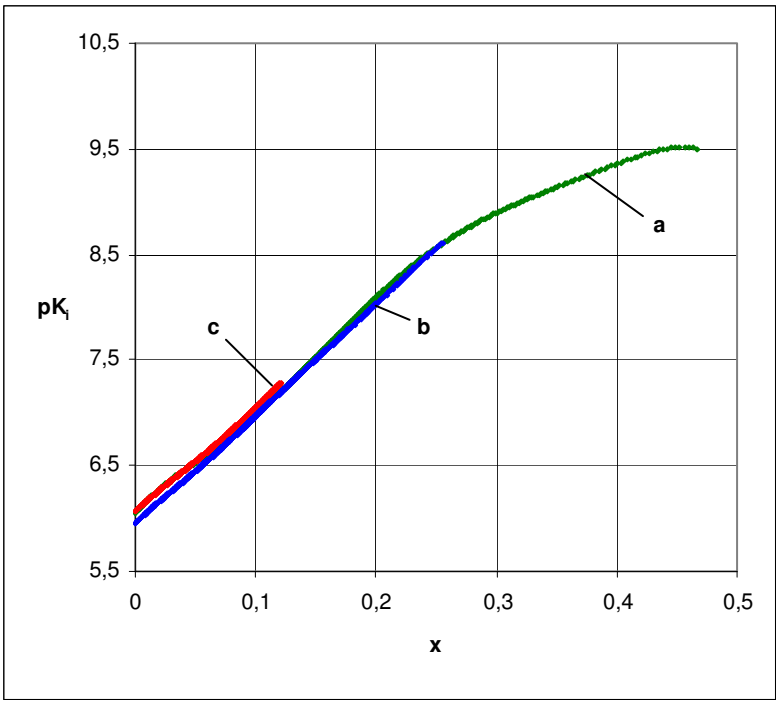
W metodzie z modyfikatorem podjęto próbę wyznaczenia wszystkich kolejnych zależności funkcyjnych $pK_i(x)$ (i = 1, 2, 3) kwasu cytrynowego, reprezentującego kwasy trikarboksylowe (Tabela 13.9). Wyznaczenie $pK_1(x)$ i $pK_2(x)$ przebiegło bez zakłóceń, natomiast w przypadku $pK_3(x)$ w roztworach rozpuszczalników organicznych wytrącał się osad, obecny w zależności od użytego modyfikatora pH i rozpuszczalnika. I tak, obecność osadu uniemożliwiła wyznaczenie wartości $pK_3(1)$ w MeOH dla x > 0.9 przy użyciu roztworu NaOH; wartości $pK_3(1)$ w MeOH przy x = 0.97 wyznaczono z zastosowaniem NH_3; przy użyciu w tej roli NaOH możliwe było wyznaczenie pK_3 w obecności 20% (v/v) dodatku wody, tj. dla x = 0,605. Otrzymanie wartości pK_B, tj. pK_3 w DMSO dla x > 0.9 okazała się niemożliwa niezależnie od rodzaju zastosowanego modyfikatora pH; wartość tę wyznaczono dla udziału H_2O wynoszącego 20% (v/v) w obecności NH_3 oraz 30 i 40% (v/v) w obecności NaOH, za każdym razem uzyskując wyniki dla $pK_i(0)$ o bardzo dobrej powtarzalności. Otrzymane w miareczkowaniach krzywe $pK_i = pK_i(x)$ zestawiono na jednym wykresie, uzyskując bardzo dobrą zbieżność wyników; jest to dowodem na poprawność niniejszej metody, a także dobrą pracę elektrod użytych do miareczkowań pH-metrycznych w badanych układach (Rys. 13.14)

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

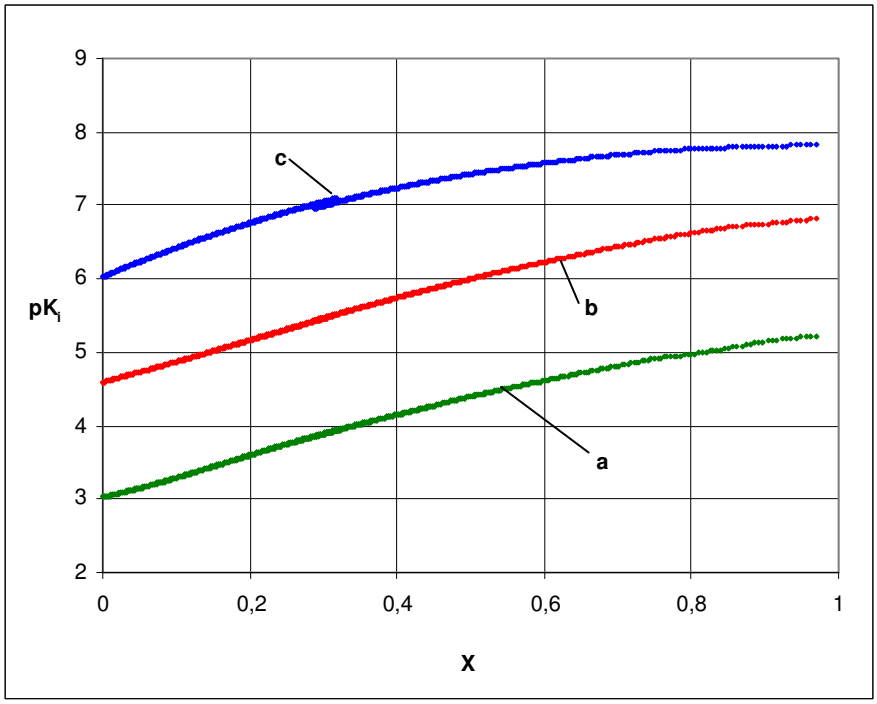
Tabela 13.9. Wartości $pK_i(0)$ i $pK_i(1)$ dla pK_i (i= 1,2,3) otrzymane z miareczkowań pHmetrycznych w metodzie z modyfikatorem pH we wskazanych układach rozpuszczalników dla CA; C_Z – stężenie dodawanego modyfikatora, V_Z – objętość modyfikatora, dodawana przy sporządzaniu roztworów T i D do objętości całkowitej 25 mL.

Układ	Z	pK_{iW}	pK_{iA}	pK_{iB}
$pK_i = pK_1$				
W ↔ A	NH_3 C_Z = 1.95 mol/L V_Z = 0.075 mL	3.03 ± 0.004 3.03 ± 0.007 3.03 ± 0.005	5.20 ± 0.004 5.20 ± 0.007 5.26 ± 0.005 x = 0.993	-
W ↔ B	NH_3 C_Z = 1.95 mol/L V_Z = 0.075 mL	3.01 ± 0.012 3.02 ± 0.009	-	7.69 ± 0.012 7.69 ± 0.009 x = 0.988
$pK_i = pK_2$				
W ↔ A	NH_3 C_Z = 1.95 mol/L V_Z = 0.1925 mL	4.59 ± 0.004 4.59 ± 0.003 4.60 ± 0.005	6.80 ± 0.004 6.81 ± 0.003 6.79 ± 0.005 x = 0.983	-
W ↔ B	NH_3 C_Z = 1.95 mol/L V_Z = 0.1925 mL	4.64 ± 0.022 4.62 ± 0.031 4.63 ± 0.018	-	10.68 ± 0.022 10.68 ± 0.031 10.67 ± 0.018 x = 0.971
A ↔ B	NH_3 C_Z = 1.95 mol/L V_Z = 0.1925 mL	-	6.88 ± 0.009 6.88 ± 0.010 6.89 ± 0.033 x = 0.983	10.50 ± 0.009 10.59 ± 0.010 10.68 ± 0.033 x = 0.971
$pK_i = pK_3$				
W ↔ A z20%W	NaOH C_Z = 1.079 mol/L V_Z = 0.625 mL	6.14 ± 0,.003	7.82 ± 0.003 x = 0.605	-
W ↔ Bz20%W	NH_3 C_Z = 1.95 mol/L V_Z = 0.351 mL	6.00 ± 0.034 6.01 ± 0.041 6.01 ± 0.043	-	9.58 ± 0.034 9.58 ± 0.041 9.58 ± 0.043 x = 0.484
W ↔ Bz30%W	NaOH C_Z = 1.079 mol/L V_Z = 0.625 mL	6.07 ± 0.014 6.11 ± 0.033	-	9.57 ± 0.014 9.53 ± 0.033 x = 0.346
W ↔ Bz40%W	NaOH C_Z = 1.079 mol/L V_Z = 0.625 mL	5.96 ± 0.048 6.08 ± 0.040	-	8.67 ± 0.0488 8.67 ± 0.040 x = 0.256
W ↔ A	NH_3 C_Z = 1.95 mol/L V_Z = 0.351 mL	6.02 ± 0.012 6.04 ± 0.012 6.02 ± 0.020	7.87 ± 0.012 7.87 ± 0.012 7.89 ± 0.020 x = 0.970	-

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys. 13.14. Porównanie zależności pK_i vs. x uzyskanych dla CA przy różnych udziałach wody w układzie $H_nL/W+B$; a) krzywa odpowiadająca 20% (V/V) zawartości wody w układzie (opalizacja roztworu), b) krzywa odpowiadająca 30% (V/V) zawartości wody w układzie, c) krzywa odpowiadająca 40% (V/V) zawartości wody w układzie.



Rys. 13.15. Porównanie zależności pK_i (i = 1, 2, 3) vs. x uzyskanych dla CA w układzie $H_nL/W+A$; A = MeOH; a) $pK_1(x)$; b) $pK_2(x)$; c) $pK_3(x)$.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

W Tabelach 13.6 - 13.9 umieszczono także rodzaj stosowanego modyfikatora pH, jego stężenie i zawartość w roztworach badanych oraz wartości x rozpuszczalników organicznych, dla których wyznaczono wartości pK_{iA} i pK_{iB}.

Wartości $pK_{iW} = pK_{1W}$ wyznaczone dla badanych kwasów są zgodne z danymi literaturowymi i danymi, zaczerpniętymi z Internetu (Tabela 13.10). I tak, wartość $pK_1(0)$ wyznaczona dla kwasu benzoesowego jest zgodna z najczęściej cytowanymi wartościami. W układzie H_nL/W+B, Z = NaOH, wyznaczona wartość $pK_1(0) = 4.27$ jest nieco wyższa od wartości literaturowych, lecz można zauważyć, że w układzie tym roztwór H_nL/B wykazywał opalizację, a więc mógł wytrącać się w nim osad, niezauważalny wizualnie; to z kolei mogło wpłynąć na wyznaczaną wartość pK_{1B}, a w konsekwencji – także na aproksymowaną wartość pK_{1W}.

Wyznaczone wartości pK_{1W} dla kwasów salicylowego i ftalowego wykazują dobrą powtarzalność i pozostają w dobrej i bardzo dobrej zgodności z danymi, cytowanymi przez literaturę i Internet. Również wartości pK_{1W} uzyskane dla kwasu migdałowego pokrywają się z wartościami, znalezionymi w literaturze i Internecie; jedynie wartość wyznaczona dla kwasu malonowego jest nieznacznie wyższa niż dane literaturowe.

Wartości $pK_{iW} = pK_{2W}$ wyznaczone dla badanych kwasów (Tabela 13.8) są zgodne z danymi literaturowymi i zaczerpniętymi z Internetu: dla kwasu malonowego wartość wyznaczona jest nieco niższa niż dane, znalezione w Internecie. Dla kwasu ftalowego wartość wyznaczona jest nieco wyższa niż wartości pK_{2W}, znalezione w Internecie. Dla kwasu PY-3-CA wyznaczane wartości $pK_2(0)$ wykazują bardzo dobrą zgodność z danymi, cytowanymi w literaturze, niezależnie od rodzaju użytego modyfikatora Z. Wartości, wyznaczone przy użyciu NH_3 oraz NaOH wykazują również bardzo dobrą zbieżność: wartości $pK_2(0)$ są niemal idealnie zgodne ze sobą, jedynie wartość $pK_2(0)$ wyznaczana w układzie H_nL/W+B z udziałem NH_3 jest nieco (o 0.1 jednostki) wyższa od analogicznych wartości, wyznaczanych przy udziale NaOH. Wartości $pK_2(1)$ w układzie H_nL/W+A, gdzie A = MeOH, wyznaczono z idealną zgodnością: różnica między danymi, uzyskanymi z udziałem NH_3 a danymi, otrzymanymi z udziałem NaOH wynosi zaledwie 0.02 jednostki. Jedynie wartości pK_{2B} dla B = DMSO, wyznaczane z NaOH i NH_3 różnią się między sobą; wartości te różnią się o ok. 0.4 – 0.5 jednostki i są wyższe dla Z = NaOH (Tabela 13.8).

Dla kwasu cytrynowego wartości pK_{iW} dla i = 1 i 2 są nieco niższe niż wartości podawane w Internecie (o ok. 0.08 i 0.15 jednostki, odpowiednio), natomiast wartość pK_{iW} dla 1 = 3 jest o ponad 0.5 jednostki wyższa (Tabela 13.9). Gdy odniesiemy wyznaczone wartości do danych, pochodzących z innego źródła [313], można zauważyć odwrotną zależność:

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

otrzymane w metodzie z modyfikatorem pK_{1W} i pK_{2W} są nieco wyższe (o 0.1 i 0.2 jednostki, odpowiednio). Także wartość pK_{3W} jest nieco wyższa od wartości literaturowej, zaznaczyć jednak należy, że wartości te uzyskano w obecności elektrolitu podstawowego (0.1 M $NaClO_4$).

Tabela 13.10. Porównanie wartości pK_{iW} uzyskanych w miareczkowaniach w metodzie z modyfikatorem pH z danymi literaturowymi.

H_nL	pK_{iW} doświadczalne	pK_{iW} literaturowe z odnośnikami
i = 1		
BA	4.20 – 4.27	4.17 [314], 4.18 [315], 4.19 [316, 317], 4.20 [311, 318], 4.206 [319], 4.21 [292, 320]
CA	3.01 – 3.03	3.09 [311, 335], 2.85 – 2.93 (0.1 M $NaClO_4$) [313]
SA	2.97 – 3.05	2.96 [158], 2.97 [313]
MALA	2.88 – 2.96	2.83 [311, 321]
MA	3.44 – 3.51	3.14 (1 mol/L KNO_3, 25°C) [313], 3.19 (0.1 mol/L KNO_3, 25°C) [313], 3.37 [158], 3.37 (I, T – nie podano) [313], 3.40 [322, 323, 324], 3.41 [311, 325-327], 3.41 (I = 0, 25°C) [313], 3.45 (0.058 mol/L KCl, 25°C) [313], 3.488 (3 mol/L $NaClO_4$, 25°C) [313], 3.85 [328]
PhA	2.98 – 3.02	2.98 [334] 2.76 (0.1 M KNO_3) [313]
i = 2		
CA	4.59 – 4.64	4.75 [311, 335] 4.35 – 4.37 (0.1 M $NaClO_4$) [313]
PhA	5.19 – 5.20	5.28 [334]
MALA	5.53 – 5.62	5.69 [311, 321]
PY-3-CA	4.80 – 4.92	4.60 (0.2 mol/L KNO_3) [313], 4.80 [331], 4.82 [273], 4.87 [315], 4.90 [332, 333]
i = 3		
CA	5.96 – 6.14	5.41 [311, 335], 5.64 – 5.82 (0.1 M $NaClO_4$) [313]

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

13.6. METODA IZOHYDRYCZNA

13.6.1. Aparatura i odczynniki

Miareczkowania pH-metryczne przeprowadzono w naczynkach szklanych o pojemności do 30 mL z możliwością termostatowania, zaopatrzonych w czujnik temperatury PT-1000, mieszadło magnetyczne firmy IKA oraz teflonowy element mieszający z rdzeniem magnetycznym. Miareczkowania wykonano przy użyciu mikrotitratora potencjometrycznego Cerko Lab System, zaopatrzonego w dozownik ze strzykawką o wysokiej precyzji dozowania oraz szklaną elektrodę pH-metryczną; dokładne parametry aparatury wyszczególniono w sekcji 13.2 niniejszej pracy. Elektrodę kalibrowano przy użyciu wodnych roztworów buforowych buforowych pH = 4.00, 7.00 i 10. Kalibracje i miareczkowania wykonano w temperaturze 23.0 ± 0.2 ^{o}C. Punkty doświadczalne $\{(V_j, pH_j) \mid j=1,\ldots,N\}$, N = 200, rejestrowano w każdym miareczkowaniu pH-metrycznym, wykonywanym w zakresie objętości dodawanego titranta V = 0 – 4 mL, z dozą titracji wynoszącą 0.02 mL oraz z pauzą 8 sekund.

Jako kwasy organiczne (HL) w parach z kwasem solnym (HB = HCl) zbadano: kwas benzoesowy, kwas octowy i jego pochodne: kwas chlorooctowy ($ClCH_2COOH$), kwas glikolowy ($HOCH_2COOH$) oraz kwas migdałowy ($C_6H_5CH(OH)COOH$). Wszystkie reagenty o czystości analitycznej pochodziły ze źródeł handlowych (patrz: sekcja 13.1); zostały one użyte bez uprzedniego oczyszczania.

Odważki analityczne kwasu solnego (HCl) oraz węglan sodu (Na_2CO_3), używany do mianowania roztworów, pochodziły ze źródeł handlowych; węglan sodu poddano dodatkowo prażeniu w piecu elektrycznym przez 5 godzin, w temperaturze 220°C, w celu usunięcia domieszek CO_2, H_2O lub innych lotnych zanieczyszczeń.

Chlorek potasu (KCl), chlorek sodu (NaCl), chlorek magnezu ($MgCl_2$) oraz azotan potasu (KNO_3), wymieniono w sekcji 13.1 i używano bez uprzedniego oczyszczenia.

Do sporządzania roztworów analitycznych użyto wody redestylowanej.

Wszystkie naważki wykorzystanych substancji stałych przygotowywano z użyciem wagi analitycznej.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

13.6.2. Miareczkowania w roztworach wodnych

13.6.6.1. Przygotowanie roztworów

Wszystkie roztwory przygotowywano przez rozpuszczenie odpowiednich ilości kwasów w wodzie redestylowanej, o przewodnictwie nie przekraczającym 0.18 µS/m; woda redestylowana była przygotowywana na bieżąco w celu uniknięcia absorpcji dwutlenku węgla. Roztwór podstawowy kwasu solnego, HB = HCl, otrzymano przez rozcieńczenie zakupionych uprzednio odważek analitycznych (firmy Chempur) w wodzie redestylowanej. Przygotowany w ten sposób roztwór mianowano następnie względem rozpuszczonych w wodzie redestylowanej naważek węglanu sodu, oczyszczonego w sposób opisany powyżej. Miano ustalano poprzez miareczkowanie, z trzema powtórzeniami, wykonywanymi dla każdej analizy. Następnie, odpowiednie ilości zmianowanego roztworu kwasu solnego dozowano za pomocą pompy strzykawkowej i rozcieńczano wodą redestylowaną w kolbach miarowych, w celu uzyskania roztworów roboczych HCl o odpowiednich stężeniach. Otrzymanych roztworów roboczych nie poddawano ponownemu mianowaniu, gdyż ich stężenia były zbyt niskie, by wykonać procedurę mianowania z odpowiednią dokładnością.

Roztwory podstawowe kwasów organicznych (HL) przygotowywano w analogiczny sposób. Odpowiednie ilości kwasów odważano na wadze analitycznej RADWAG, umieszczano w kolbie miarowej i rozpuszczano w wodzie redestylowanej. Następnie roztwory mianowano przez miareczkowanie potencjometryczne na naważki (oczyszczonego przez prażenie) węglanu sodu; w przypadku każdej analizy wykonywano trzy powtórzenia. Uzyskany w ten sposób zmianowany roztwór kwasu organicznego rozcieńczano za pomocą wody redestylowanej w kolbach miarowych w celu uzyskania roztworów roboczych o niskich stężeniach $C_0^{\#}$ (patrz wzór (10.13)); roztwory podstawowe dozowano przy użyciu pompy strzykawkowej, zaopatrzonej w strzykawkę firmy Hamilton, o pojemności 5 mL.

13.6.2.2. Procedura pomiarowa i obliczeniowa

We wszystkich seriach miareczkowań stosowane objętości próbek kwasów organicznych HL, tj. titrandów D, wynosiły V_0 = 3 mL, a stężenie kwasów HL w D określano jako $C_0^{\#}$, mol/L; miareczkowano je za pomocą kwasu solnego o stężeniu C mol/L, jako titrant T. Dla określonej pary (D, T) = (HL, HB), wartości stężeń $C_0^{\#}$ obliczano z równania (10.13).

Krzywe, uzyskane w wyniku miareczkowań potencjometrycznych, przybliżano następnie za pomocą linii prostych

$$pH = a + bV \qquad (13.2)$$

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Współczynniki *a* i *b* obliczano przy użyciu następujących wzorów:

$$a = \frac{\sum V_j^2 \cdot \sum pH_j - \sum V_j \cdot \sum V_j pH_j}{N \cdot \sum V_j^2 - (\sum V_j)^2} \tag{13.3}$$

$$b = \frac{N \cdot \sum V_j \cdot pH_j - \sum V_j \cdot \sum V_j \cdot pH_j}{N \cdot \sum V_j^2 - (\sum V_j)^2} \tag{13.4}$$

gdzie $\sum \equiv \sum_{j=1}^{N}$. Nachylenie *b* prostych o równaniu pH = *a* + *b*V jest podstawą do dalszych obliczeń.

Wartości b korelowano z założonymi wartościami $pK_1^{\#}$ za pomocą funkcji:

- liniowej $b = a_0 + a_1 \cdot pK_1^{\#}$ (13.5)
- lub hiperbolicznej $b = \dfrac{a_0 + a_1 \cdot pK_1^{\#}}{1 + a_2 \cdot pK_1^{\#}}$ (13.6)

gdzie

$$a_0 = \frac{\sum (pK_{1i}^{\#})^2 \cdot \sum b_i - \sum pK_{1i}^{\#} \cdot \sum pK_{1i}^{\#} \cdot b_i}{n \cdot \sum (pK_{1i}^{\#})^2 - (\sum pK_{1i}^{\#})^2} \tag{13.7}$$

$$a_1 = \frac{n \cdot \sum pK_{1i}^{\#} \cdot b_i - \sum pK_{1i}^{\#} \cdot \sum b_i}{n \cdot \sum (pK_{1i}^{\#})^2 - (\sum pK_{1i}^{\#})^2} \tag{13.8}$$

natomiast $\sum \equiv \sum_{i=1}^{n}$.

Prawdziwa wartość pK_1 wyznaczana jest ze wzoru

$$pK_1 = -a_0 / a_1 \tag{13.9}$$

odpowiadającego nachyleniu *b* = 0.

Tak wyznaczoną wartość pK_1 ponownie podstawiano do równania (10.13) i wykonywano szóste miareczkowanie, mające na celu potwierdzenie prawdziwości otrzymanej stałej. Niską (bliską 0) wartość nachylenia *b* uzyskanej szóstej krzywej miareczkowania, tj. pH = const w zakresie błędu pomiarowego, który wynosi pH ± 0.01, uznawano za potwierdzenie poprawnie wyznaczonej wartości pK_1.

Każde miareczkowanie potencjometryczne wykonywano trzykrotnie, uzyskując wysoką powtarzalność w każdym z badanych układów (HL, HB).

Metodę izohydryczną sprawdzono także pod kątem jej przydatności do weryfikacji poprawności danych, dotyczących pK_1. W tym celu wykonywano pojedyncze miareczkowanie dla jednej pary (D, T) = (HL, HB), gdzie wartość stężenia $C_0^{\#}$ obliczano z

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

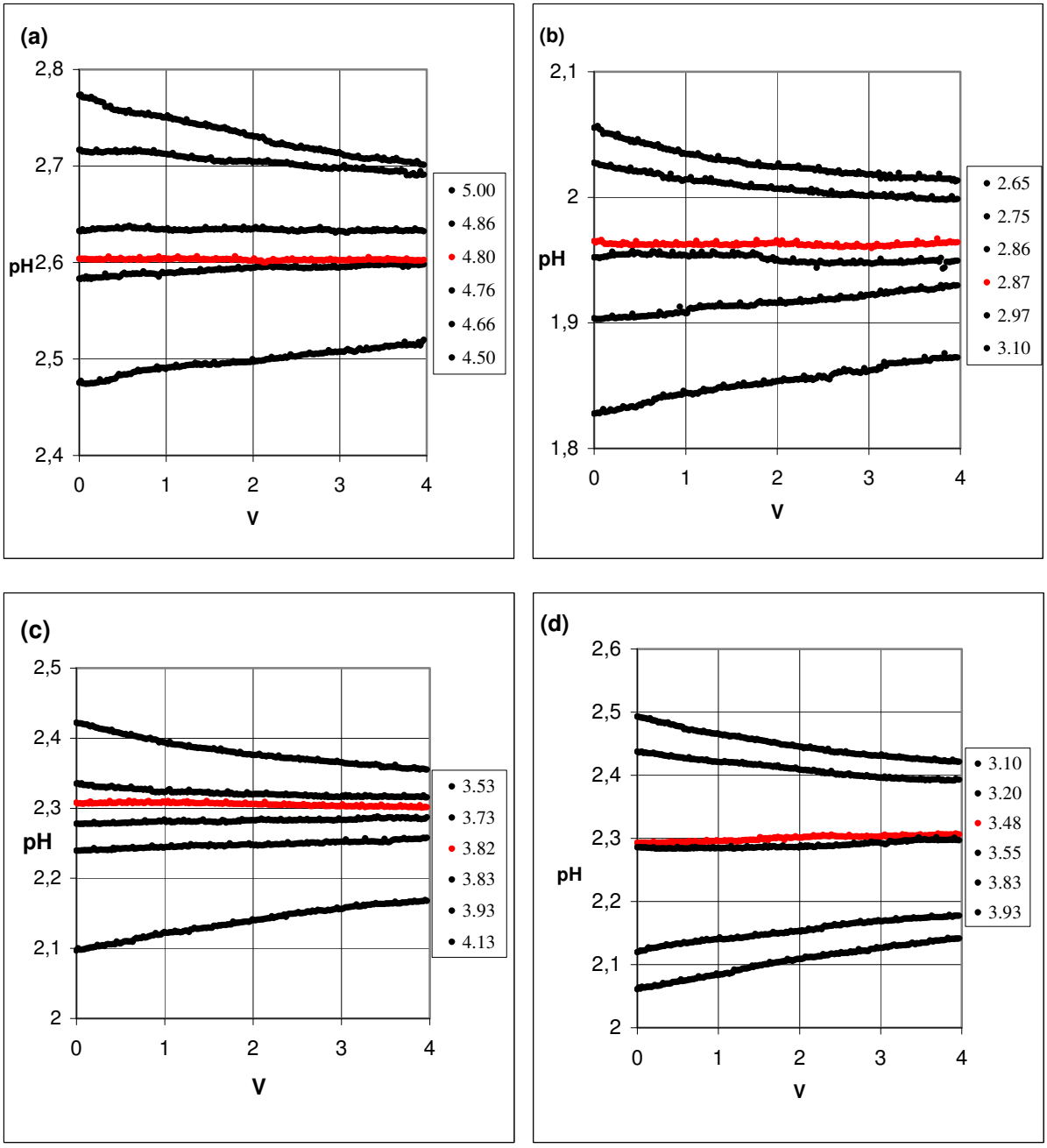
równania (10.13), dla wartości $pK_1^{\#}$ znalezionej np. w literaturze, Internecie lub innych źródłach. Miareczkowanie wykonywano trzykrotnie z uzyskaniem bardzo dobrej powtarzalności. Warunkiem uznania znalezionej wartości pK_1 za prawdziwą było uzyskanie krzywej miareczkowania o nachyleniu b = 0, czyli – jak powyżej - wartości pH = const w zakresie błędu pomiarowego (pH ± 0.01).

13.6.2.3. Wyniki doświadczalne

W celu potwierdzenia poprawności metody, wykonano n = 5 miareczkowań dla dobrze znanych i opisanych w literaturze słabych kwasów organicznych: octowego, chlorooctowego, glikolowego oraz migdałowego (Rys. 13.16). Poszczególne miareczkowania wykonano 2-3-krotnie i dla każdego z badanych układów (HL, HB) stwierdzono bardzo dobrą powtarzalność. Po wykonaniu serii miareczkowań dla każdego z kwasów, dokonano obliczeń i przeprowadzono ostatnie, szóste miareczkowanie, potwierdzające poprawność wyznaczonych w obliczeniach wartości $pK_1^{\#}$ = pK_1. Dokładne dane eksperymentalne: stężenia titranta (HB = HCl, C mol/L) oraz wstępnie założone wartości $pK_1^{\#}$ i obliczone na ich podstawie stężenia titranda ($C_0^{\#}$, mol/L) w układach oraz wartości współczynników a_i i b_i umieszczono w Tabeli 13.11.

Uzyskane w doświadczeniach wartości pK_1 zestawiono z danymi literaturowymi oraz znalezionymi w Internecie (Tabela 13.12). Warto zauważyć, że dane te rzadko są poparte informacjami dotyczącymi warunków, w jakich prowadzono pomiary, a mianowicie wartościami temperatury *T* oraz mocy jonowej I. Niemniej jednak, wartości pK_1 uzyskane w miareczkowaniach w układach wodnych wykazują dobrą lub bardzo dobrą zgodność z cytowanymi wartościami; wartość eksperymentalna pK_1, uzyskana dla kwasu chlorooctowego, jest zgodna z wartościami cytowanymi w [336, 337]. Dla kwasu glikolowego wartość wyznaczona różni się o 0.01 (3.83 [328, 338, 339] – 3.82).

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys. 13.16. Zależność pH vs. V dla kwasów organicznych w układach wodnych (HL, HB): (a) AcA, (b) MCA, (c) GA, (d) MA; kolorem czerwonym zaznaczono zależność pH vs. V dla wartości uzyskanej $pK_1^{\#} = pK_1$.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Tabela 13.11. Dane doświadczalne, zebrane dla kwasu octowego i jego pochodnych.

$pK_1^{\#}$	C	$C_0^{\#}$	a_i	b_i	$pK_1^{\#}$	C	$C_0^{\#}$	a_i	b_i
AcA					MCA				
4.50	0.00227	0.1652	2.76770	-0.01784	2.65	0.00965	0.05125	2.04646	-0.00942
4.66	0.00227	0.2378	2.71756	-0.00651	2.75	0.00965	0.06202	2.02252	-0.00692
4.76	0.00227	0.2988	2.63514	-0.00056	2.86	0.00965	0.07868	1.95490	-0.00162
4.86	0.00227	0.3756	2.58562	0.00354	2.97	0.00965	0.09643	1.90275	0.00664
5.00	0.00227	0.5176	2.47912	0.00959	3.10	0.00965	0.1269	1.83071	0.01105
4.80	0.00227	0.3269	2,60368	-0,00034	2.87	0.00965	0.07836	1.96287	-0.00015
$b = -0.26122 + 0.054429 \cdot pK_1^{\#}$; pK_1=4.80					$b = -0.13954 + 0.048647 \cdot pK_1^{\#}$; pK_1=2.87				
GA					MA				
3.53	0.00472	0.08021	2.41246	-0.01587	3.10	0.00472	0.03277	2.48438	- 0.01766
3.73	0.00472	0.12436	2.32984	-0.00417	3.20	0.00472	0.04003	2.43421	- 0.01197
3.83	0.00472	0.15534	2.27824	0.00203	3.55	0.00472	0.08377	2.28123	0.00393
3.93	0.00472	0.19434	2.24026	0.00393	3.83	0.00472	0.15534	2.12521	0.01417
4.13	0.00472	0.30525	2.10145	0.01827	3.93	0.00472	0.19434	2.06462	0.02054
3.82	0.00472	0.15018	2.30922	-0.00182	3.48	0.00472	0.07222	2.26105	0.00161
$b = -0.21080 + 0.05526 \cdot pK_1^{\#}$; $pK_1 = 3.82$					$b = -0.1547 + 0.04442 \cdot pK_1^{\#}$; $pK_1 = 3.48$				

Dla kwasu octowego wartość nachylenia b jest najbliższa zeru przy wyznaczanej wartości pK_1 równej 4.80, jednakże dla wartości 4.76 jest również bardzo niska; obie uzyskane wartości pK_1 pozostają w doskonałej zgodności z cytowanymi danymi literaturowymi i wyszukanymi w Internecie [340, 341]. Wartość pK_1 wyznaczona dla kwasu migdałowego (pK_1= 3.48) plasuje się wewnątrz stosunkowo szerokiego zakresu danych (3.41, 3.85), dostępnych w literaturze.

Wartości pK_1 uzyskano przy mocy jonowej, równej:

- $I_0 = C = 0.00227$ mol/L dla kwasu octowego;
- $I_0 = C = 0.00472$ mol/L dla kwasów migdałowego i glikolowego, oraz
- $I_0 = C = 0.00965$ mol/L dla kwasu chlorooctowego.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Wartości pK_1 dla badanych kwasów potwierdzono w powtarzanych 2-3-krotnie doświadczeniach.

Tabela 13.12: Porównanie wartości pK_1 uzyskanych w miareczkowaniach w układach wodnych (HL, HB) z danymi literaturowymi.

HL	pK_1 doświadczalne	pK_1 literaturowe z odnośnikami
AcA	4.80	4.65 (25 ◦C, I = 0.1 mol/L) [342], 4.74 [343], 4.75, 4.756 [340], 4.76 (25 ◦C) [328] 4.78, 4.79 [341], 4.8 [344]
MCA	2.87	2.87 [336], 2.82 [345], 2.85 [328, 346], 2.86 [347]
GA	3.82	3.83 [328, 338], 3.831 (25 ◦C) [339]
MA	3.48	3.14 (1 mol/L KNO_3, 25°C) [313], 3.19 (0.1 mol/L KNO_3, 25°C) [313], 3.37 [158], 3.37 (I, T – nie podano) [313], 3.40 [322, 323, 324], 3.41 [311, 325-327], 3.41 (I = 0, 25°C) [313], 3.45 (0.058 mol/L KCl, 25°C) [313], 3.488 (3 mol/L $NaClO_4$, 25°C) [313], 3.85 [328]

13.6.3. Miareczkowania w obecności elektrolitu podstawowego

Metoda izohydryczna może być stosowana jako znakomite narzędzie do badania wpływu elektrolitu podstawowego na wartość pK_1. W tym celu wykonywano serię miareczkowań dla kwasu migdałowego w obecności elektrolitu podstawowego (MB_r, np. NaCl, KCl, KNO_3, $MgCl_2$), w równych stężeniach (C_1 mol/L) w titrancie (T) i titrandzie (D), tj. HB (C) + MB_r (C_1) oraz HL (C_0) + MB_r (C_1). W tworzonym w ten sposób układzie D + T założono dokładną, a nie przybliżoną, stałą wartość siły jonowej; $I = I_0 + C_1$ dla r = 1, tj. układów D + T zawierających NaCl, KCl, KNO_3 lub $I = I_0 + 3C_1$ dla r = 2, tj. układów D + T zawierających $MgCl_2$ (C_1 mol/L). Zapewniona w ten sposób stała wartość siły jonowej jest wyjątkową, unikatową własnością metody izohydrycznej, dodatkowo świadcząca na rzecz jej poprawności. Nieaddytywność objętości, związaną z mieszaniem różnych roztworów zaniedbano, gdyż mieszane są roztwory rozcieńczone.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Wykonano także po jednym, kontrolnym miareczkowaniu dla kwasów: glikolowego, chlorooctowego, salicylowego oraz migdałowego w obecności elektrolitu podstawowego dla wartości, znalezionych uprzednio w literaturze, Internecie lub wyznaczonych w poprzednich metodach badawczych. Pojedyncze miareczkowanie miało na celu sprawdzenie poprawności tych wartości. Równoległy przebieg krzywej pH vs. V do osi x, czyli ΔpH = 0.01, przyjęto za potwierdzenie założonej wartości $pK_1 = pK_1^{\#}$.

13.6.3.1. Przygotowanie roztworów

W przypadku roztworów z dodatkiem elektrolitu podstawowego był on naważany do kolby miarowej o dużej objętości (min. 500 mL); kolbę dopełniano do kreski wodą redestylowaną, a powstały roztwór elektrolitu używany był do sporządzania roztworów podstawowych i roboczych węglanu sodu, kwasu solnego (HB) i kwasów organicznych (HL) zamiast wody redestylowanej.

13.6.3.2. Procedura pomiarowa i obliczeniowa

Zasada metody jest analogiczna do opisywanej powyżej; wykonywano serię miareczkowań w układach:

$(HB\ (C) + MB_r\ (C_1)) \rightarrow (HL\ (C_{0i}^{\#}) + MB_r\ (C_1))$

dla n = 5 wstępnie założonych wartości $pK_1^{\#}$, bliskich wartościom, znalezionym w literaturze lub wartościom wyznaczonym wcześniej. Następnie wykonywano szóste miareczkowanie, weryfikujące poprawność znalezionej w owych pięciu miareczkowaniach wartości. Wykonano także serię eksperymentów polegających na pojedynczym, testowym miareczkowaniu dla wartości $pK_1^{\#}$, znalezionej w literaturze/Internecie lub wyznaczonej uprzednio.

Każde miareczkowanie wykonywano co najmniej dwukrotnie, aby sprawdzić powtarzalność każdego pomiaru.

13.6.3.3. Wyniki doświadczalne

Dane doświadczalne z serii miareczkowań kwasu migdałowego w obecności elektrolitu podstawowego przedstawiono na Rys. 13.17 i w Tabeli 13.13, natomiast uzyskane w nich wartości zestawiono z danymi literaturowymi oraz znalezionymi w Internecie, zamieszczono w Tabeli 13.14. Należy przy tym podkreślić, że cytowane dane literaturowe odnoszą się tu najczęściej do roztworów wodnych bez udziału elektrolitu podstawowego.

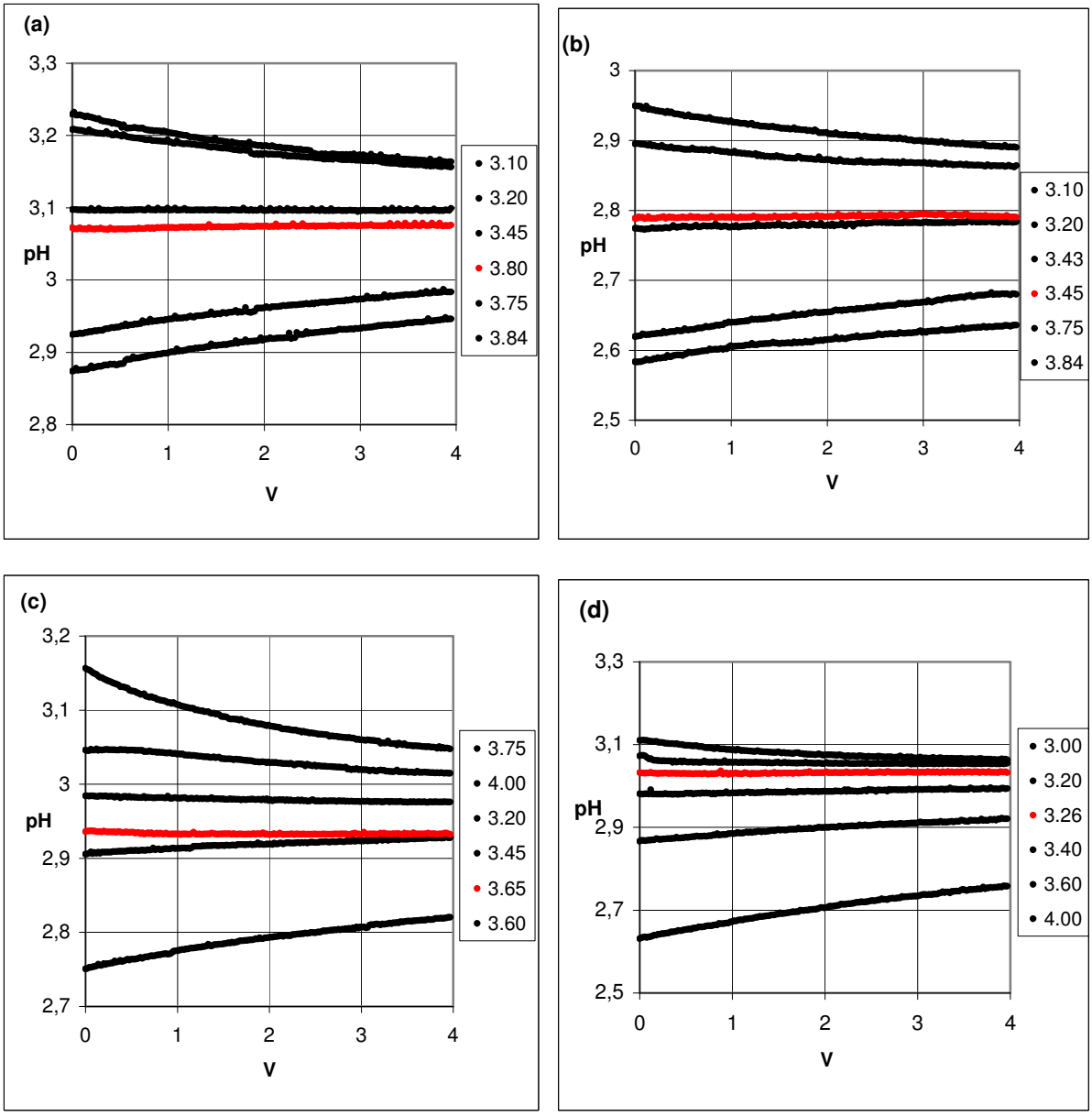
BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Niemniej jednak, wartości pK_1 uzyskane w miareczkowaniach kwasu migdałowego w obecności chlorku potasu (KCl) o stężeniu 0.05 mol/L oraz 0.1 mol/L nie odbiegają znacznie od najczęściej cytowanej wartości pK_1 tego kwasu, tj. 3.41 [311, 327, 348]. Na tej podstawie można więc wywnioskować, iż dodatek chlorku potasu nie wywiera wpływu na wartość pK_1 kwasu migdałowego, oznaczaną w roztworach wodnych.

Przedstawione na Rys. 13.17 i w Tabeli 13.13, wartości pK_1 kwasu migdałowego, wyznaczane w obecności chlorku sodu (NaCl, C_1 = 0.1 mol/L) lub magnezu ($MgCl_2$, C_1 = 0.1 mol/L) odbiegają jednak od wartości literaturowych i wartości, uzyskanych w poprzednich doświadczeniach. Stała kwasowości w obecności NaCl jest o ponad 0.2 jednostki wyższa, natomiast pK_1 w obecności $MgCl_2$ – o ok. 0.2 jednostki niższa niż najczęściej przytaczane i uzyskiwane w poprzednich doświadczeniach wartości pK_1, wynoszące ok. 3.4. Można wysnuć więc wniosek, iż elektrolity te - nawet w stosunkowo niskich stężeniach - wywierają wpływ na wartość pK_1, wyznaczaną w ich roztworach, a metody izohydryczna jest doskonałym narzędziem do badania tego wpływu.

W kolejnych doświadczeniach, wykonywanych już nie w seriach, a w pojedynczych miareczkowaniach, sprawdzono wpływ wyższego stężenia KCl na wyznaczoną uprzednio wartość pK kwasu migdałowego. Chlorek sodu zarówno w stężeniu C_1 = 0.5 mol/L, jak i C_1 = 1 mol/L nie wykazał znaczącego wpływu na wyznaczaną wartość stałej kwasowości: wyniosła ona w obu miareczkowaniach, odpowiednio 3.45 i 3.43 (Rys. 13.18). Wykonano także pojedyncze miareczkowanie w celu sprawdzenia wpływu, jaki wywiera na stałą kwasowości dodatek azotanu potasu (KNO_3) o C_1 = 0.1 mol/L; uzyskana wartość, równa 3.45 (Rys. 13.18, Tabela 13.14), jest idealnie zgodna z wartościami, wyznaczonymi poprzednio dla kwasu migdałowego, lecz różni się o ponad 0.2 jednostki od wartości, zaczerpniętej z międzynarodowej bazy danych, wyznaczanej przy takim samym stężeniu elektrolitu podstawowego (0.1 M KNO_3) (Tabela 13.14).

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



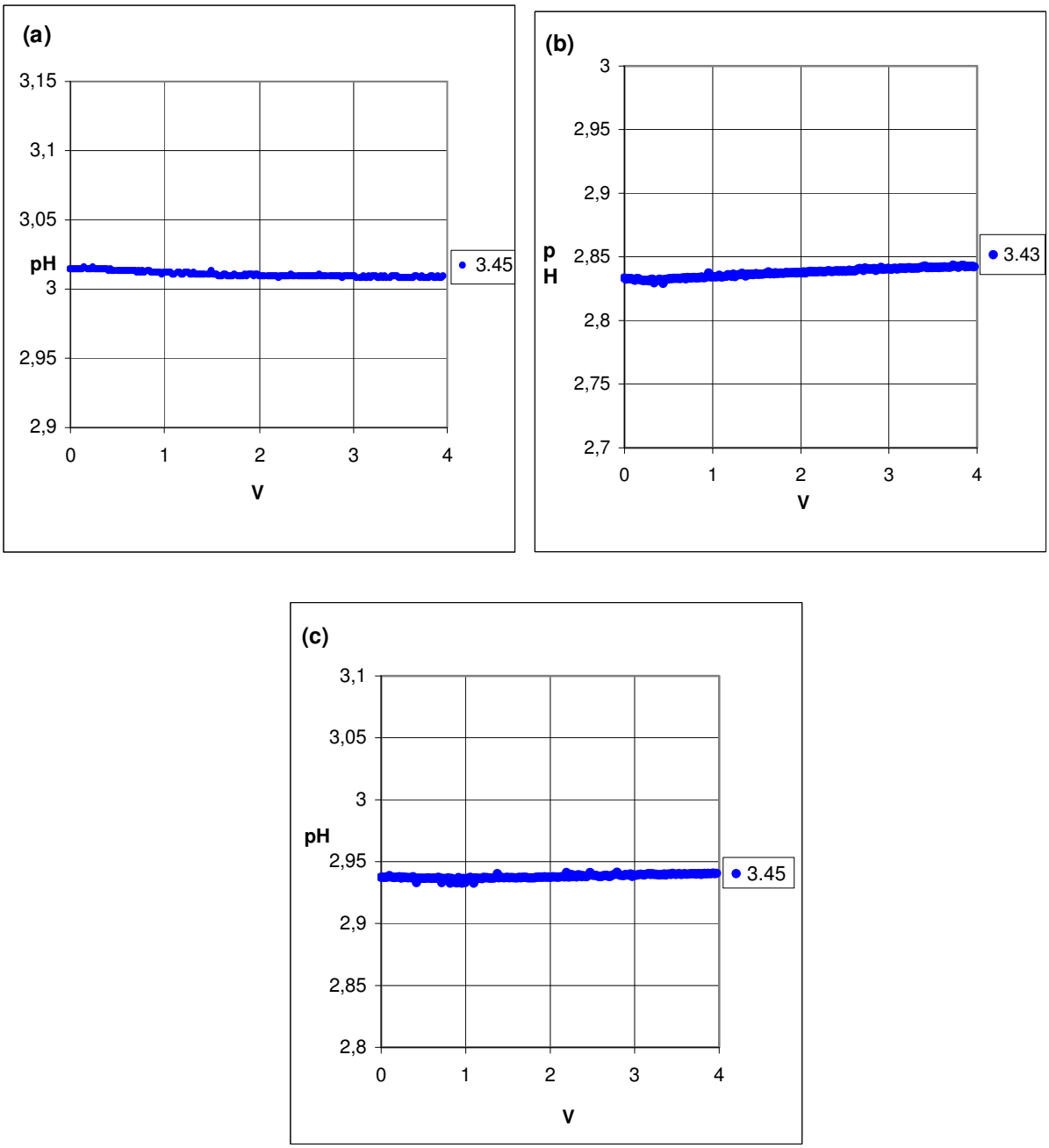
Rys. 13.17. Zależność pH vs. V dla MA w obecności elektrolitu podstawowego Z: (a) Z = KCl, C_1 = 0.05 mol/L, (b) Z = KCl, C_1 = 0.1 mol/L, (c) Z = NaCl, C_1 = 0.1 mol/L, (d) Z = $MgCl_2$, C_1 = 0.05 mol/L.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Tabela 13.13. Dane, zebrane z miareczkowań dla kwasu migdałowego w obecności elektrolitu podstawowego.

$pK_1^{\#}$	C	$C_0^{\#}$	a_i	b_i	$pK_1^{\#}$	C	$C_0^{\#}$	a_i	b_i
MA + KCl (C_1 = 0.05 mol/L)					MA + KCl (C_1 = 0.1 mol/L)				
3.10	0.00088	0.000794	3.173004	-0,01658	3.10	0.001864	0.006238	2.942264	-0.01428
3.20	0.00088	0.002107	3.137718	-0,0141	3.20	0.001864	0.00737	2.89105	-0.00796
3.45	0.00088	0.003063	3.061373	-0,00229	3.45	0.001864	0.011657	2.789505	0.000997
3.75	0.00088	0.005235	2.876306	0,012086	3.75	0.001864	0.02140	2.622289	0.015714
3.84	0.00088	0.00625	2.836092	0,018247	3.84	0.001864	0.02596	2.589322	0.01243
3.48	0.00088	0.0032154	3.070860	0,001522	3.43	0.001864	0.011263	2.76067	0.001437
b = –0.1644 + 0.04725 · $pK_1^{\#}$; pK_1 = 3.48					b = –0.1325 + 0.038599 · $pK_1^{\#}$; pK_1 = 3.43				
MA + NaCl (C_1 = 0.1 mol/L)					MA + $MgCl_2$ (C_1 = 0.05 mol/L)				
3.20	0.000741	0.00161	3.1409	–0.02651	3.00	0.000894	0.00169	3.1013	–0.01097
3.45	0.000741	0.00229	3.0490	–0.00933	3.20	0.000894	0.00216	3.0393	0.00077
3.60	0.000741	0.00293	2.9758	–0.00079	3.40	0.000894	0.00290	2.9814	0.00308
3.75	0.000741	0.00383	2.9082	0.00523	3.60	0.000894	0.00407	2.8711	0.01320
4.00	0.000741	0.00624	2.7567	0.01692	4.00	0.000894	0.00888	2.6400	0.03157
3.65	0.000741	0.00322	2.9344	–0.00058	3.26	0.000894	0.00234	3.0300	0.00101
b = –0.19575 + 0.05357· $pK_1^{\#}$; pK_1 = 3.65					b = –0.13371 + 0.04106 · $pK_1^{\#}$; pK_1 = 3.26				

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

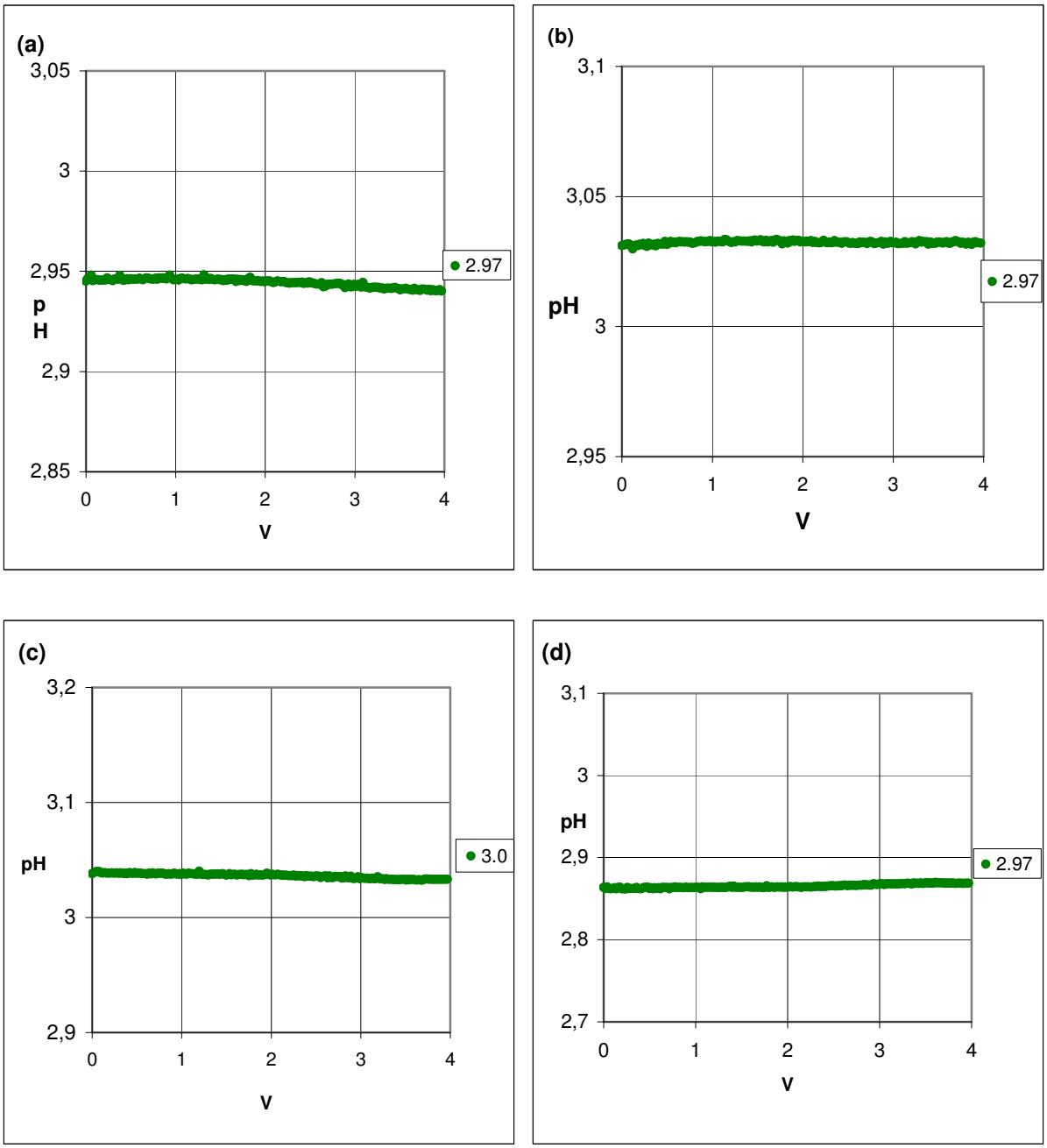


Rys. 13.18. Zależność pH vs. V dla MA w obecności elektrolitu podstawowego: (a) Z = KCl, C_1=0.5 mol/L, (b) Z = KCl, C_1=1 mol/L, (c) Z = KNO_3, C_1=0.1 mol/L,

Pojedyncze miareczkowania (HL, HB) z kwasem solnym wykonano także dla kwasu salicylowego w obecności elektrolitów takich jak: KNO_3 (C_1 = 0.1 mol/L) oraz KCl o stężeniach C_1 = 0.1 mol/L, C_1 = 0.5 mol/L i C_1 = 1 mol/L. Wartość pK_1 wyznaczona dla kwasu salicylowego we wszystkich miareczkowaniach wynosiła 2.97, jedynie w miareczkowaniu w obecności KCl o stężeniu 0.5 mol/L uzyskana wartość wynosząca 3.00, różniła się od pozostałych o 0.03 jednostki. Rozbieżność ta jest jednak niewielka, a uzyskane wartości pK_1 kwasu salicylowego pozostają w bardzo dobrej zgodności z wartościami 2.96 [158], 2.97 [312], cytowanymi w literaturze i w Internecie, a także z danymi, uzyskanymi

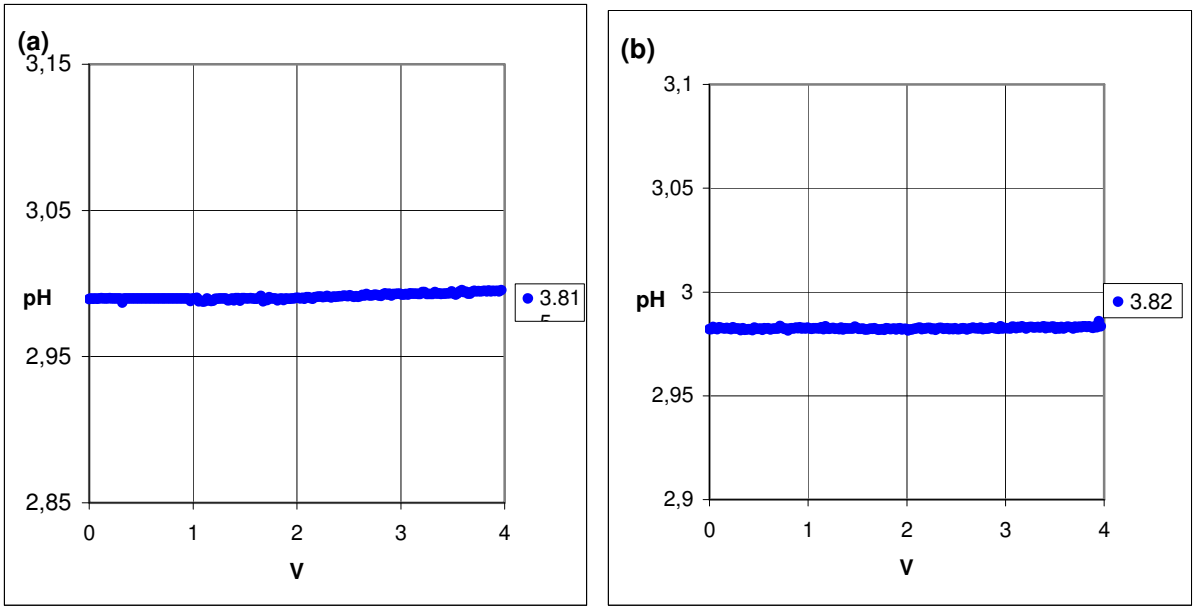
BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

wcześniej w metodach z modyfikatorem i bez modyfikatora (Tabela 13.4, Tabela 13.6). Można więc orzec, że powyższe elektrolity nie wywierają znaczącego wpływu na pK_1 kwasu salicylowego w roztworach wodnych, a metoda izohydryczna jest przydatnym narzędziem do szybkiego, prostego i niezwykle dokładnego wyznaczania stałej kwasowości.

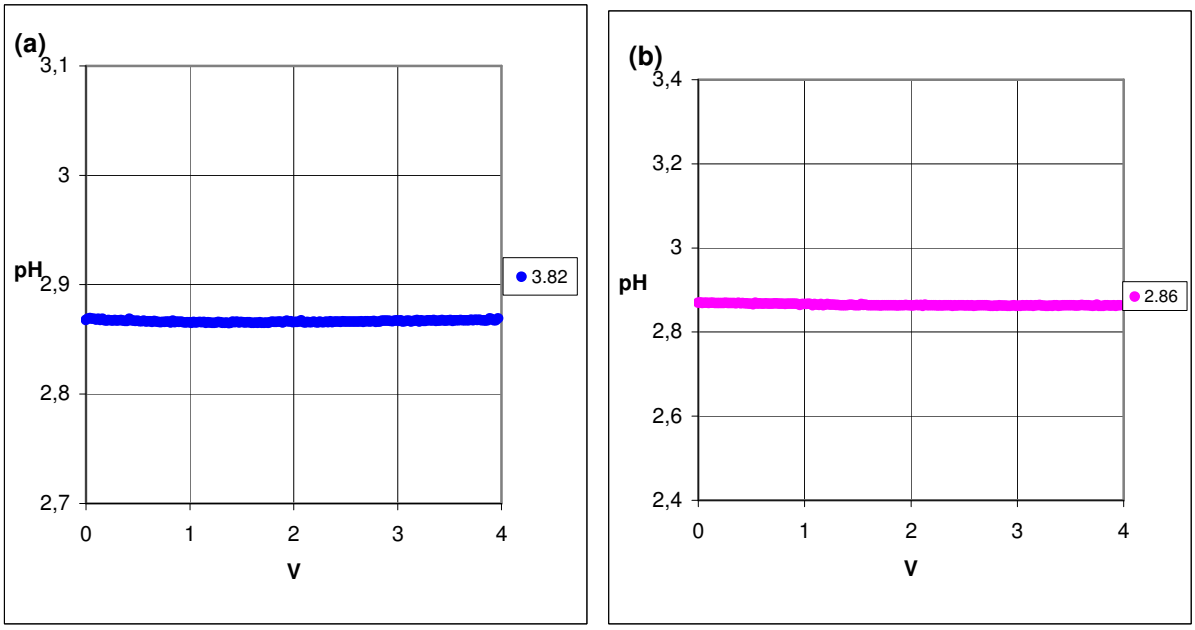


Rys. 13.19. Rys. Zależność pH vs. V dla SA w obecności elektrolitu podstawowego: (a) Z= KNO_3, C_1=0.1 mol/L, (b) Z = KCl, C_1=0.1 mol/L, (c) Z = KCl, C_1=0.5 mol/L, (d) Z = KCl, C_1=1 mol/L

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys. 13.20. Zależność pH vs. V dla GA w obecności elektrolitu podstawowego Z = KCl: (a) C_1=0.1 mol/L, (b) C_1=0.5 mol/L



Rys. 13.21. Zależność pH vs. V dla (a) GA i (b) MCA w obecności elektrolitu podstawowego Z = KCl, C_1=1 mol/L.

Pojedyncze miareczkowania wykonano także dla kwasów:

- glikolowego (Rys. 13.20, 13.21),
- chlorooctowego (Rys. 13.21);

w obecności Z = KCl. Wartości, uzyskane dla obu kwasów są zgodne z wartościami literaturowymi oraz wartościami, uzyskanymi w poprzednich metodach (Tabela 13.14).

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Na podstawie przedstawionych miareczkowań można stwierdzić poprawność i przedatność metody izohydrycznej jako narzędzia do wyznaczania, a także walidacji stałych kwasowości w roztworach wodnych z dodatkiem elektrolitu podstawowego.

Tabela 13.14. Dane doświadczalne dla wybranych kwasów, miareczkowanych w obecności elektrolitu podstawowego, zestawione z danymi literaturowymi oraz danymi, uzyskanymi w poprzednich metodach.

HL	Z (C_1, mol/L)	C, mol/L	$C_{06}^{\#}$, mol/L	a_6	b_6	pK_1 [metoda izodydryczna]	pK_1 [poprzednie metody]	pK_1 [dane literaturowe]
MA	$MgCl_2$ (0.05)	0.000894	0.00234	3.0300	0.0010	3.26 ± 0.002	3.48	3.14 (1 mol/L KNO_3, 25°C) [313], 3.19 (0.1 mol/L KNO_3, 25°C) [313], 3.37 [158], 3.37 (I, T – nie podano) [313], 3.40 [322, 323, 324], 3.41 [311, 325-327], 3.41 (I = 0, 25°C) [313], 3.45 (0.058 mol/L KCl, 25°C) [313], 3.488 (3 mol/L $NaClO_4$, 25°C) [313], 3.85 [328]
	KCl (0.5)	0.000850	0.00289	3.0135	–0.0017	3.45 ± 0.003	3.48	
	KNO_3 (0.1)	0.00106	0.00424	2.9356	0.0012	3.45 ± 0.002	3.48	
	NaCl (0.1)	0.000741	0.00322	2.9344	–0.0006	3.65 ± 0.001	3.48	
SA	KCl (0.1)	0.000941	0.00175	3.0322	0.00007	2.97 ± 0.001	2.97 – 3.0	2.96 [158, 306]
	KCl (1.0)	0.00114	0.00235	2.8616	0.0018	2.97 ± 0.004	2.97 – 3.0	
	KNO_3 (0.1)	0.00106	0.00212	2.9475	–0.0016	2.97 ± 0.003	2.97 – 3.0	
GA	KCl (0.5)	0.00085	0.00563	2.9881	0.0014	3.83 ± 0.003	3.82	3.79 [158], 3.83 [328, 338], 3.831 [339]
	KCl (1.0)	0.00114	0.00961	2.8662	0.00016	3.82 ± 0.003	3.82	
MCA	KCl (0.1)	0.00114	0.00208	2.8678	–0.0016	2.87 ± 0.003	2.87	2.82 [345], 2.85 [328, 346], 2.86 [347], 2.87 [336], 2.91 [158]

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

13.6.4. Miareczkowania izohydryczne w układach binarnych

13.6.4.1. Przygotowanie roztworów

W przypadku miareczkowań prowadzonych w układach binarnych, roztwory HL i HB przygotowywano w analogiczny sposób jak roztwory wodne, opisane w punkcie 13.6.2.1, jednak zamiast wody redestylowanej używano mieszaniny wody i rozpuszczalnika organicznego. Mieszanina ta była przygotowywana w pierwszej kolejności poprzez umieszczenie w kolbie miarowej odpowiedniej objętości rozpuszczalnika organicznego za pomocą pipety, a następnie dopełnienie kolby do kreski wodą redestylowaną. Przed użyciem, mieszaninę chłodzono do temperatury pokojowej, ponieważ w procesie mieszania rozpuszczalników następowało wydzielanie ciepła. Następnie, w celu uzyskania roztworów podstawowych, odpowiednią ilość kwasu solnego lub organicznego rozpuszczano w niniejszej mieszaninie i mianowano na węglan sodu, przygotowanego w sposób opisany powyżej. Roztwór wzorca - węglanu sodu przygotowywano z użyciem odpowiedniej mieszaniny wody i rozpuszczalnika organicznego. Tak więc, np. roztwór HCl zawierający 20% (V/V) metanolu mianowano na roztwór węglanu sodu, także zawierający 20% (V/V) metanolu.

Uzyskiwano w ten sposób układy D + T: (HL ($C_{0i}^{\#}$, W+A)), (HB (C, W+A)), które miareczkowano zgodnie z przedstawionymi wcześniej schematami postępowania.

13.6.4.2. Procedura pomiarowa i obliczeniowa

Zasada metody jest analogiczna do opisywanej powyżej; wykonywana jest seria miareczkowań w układach D + T: (HL ($C_{0i}^{\#}$, W+A)), (HB (C, W+A)). Oprócz serii, polegających na przeprowadzeniu pięciu miareczkowań i szóstego miareczkowania, potwierdzającego wyznaczoną wartość = pK_1, wykonywano także jedno miareczkowanie, mające na celu potwierdzenie wartości pK_1, wyznaczonych w poprzednich badaniach, mianowicie w metodzie naprzemiennych miareczkowań z i bez modyfikatora pH.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

13.6.4.3. Wyniki doświadczalne

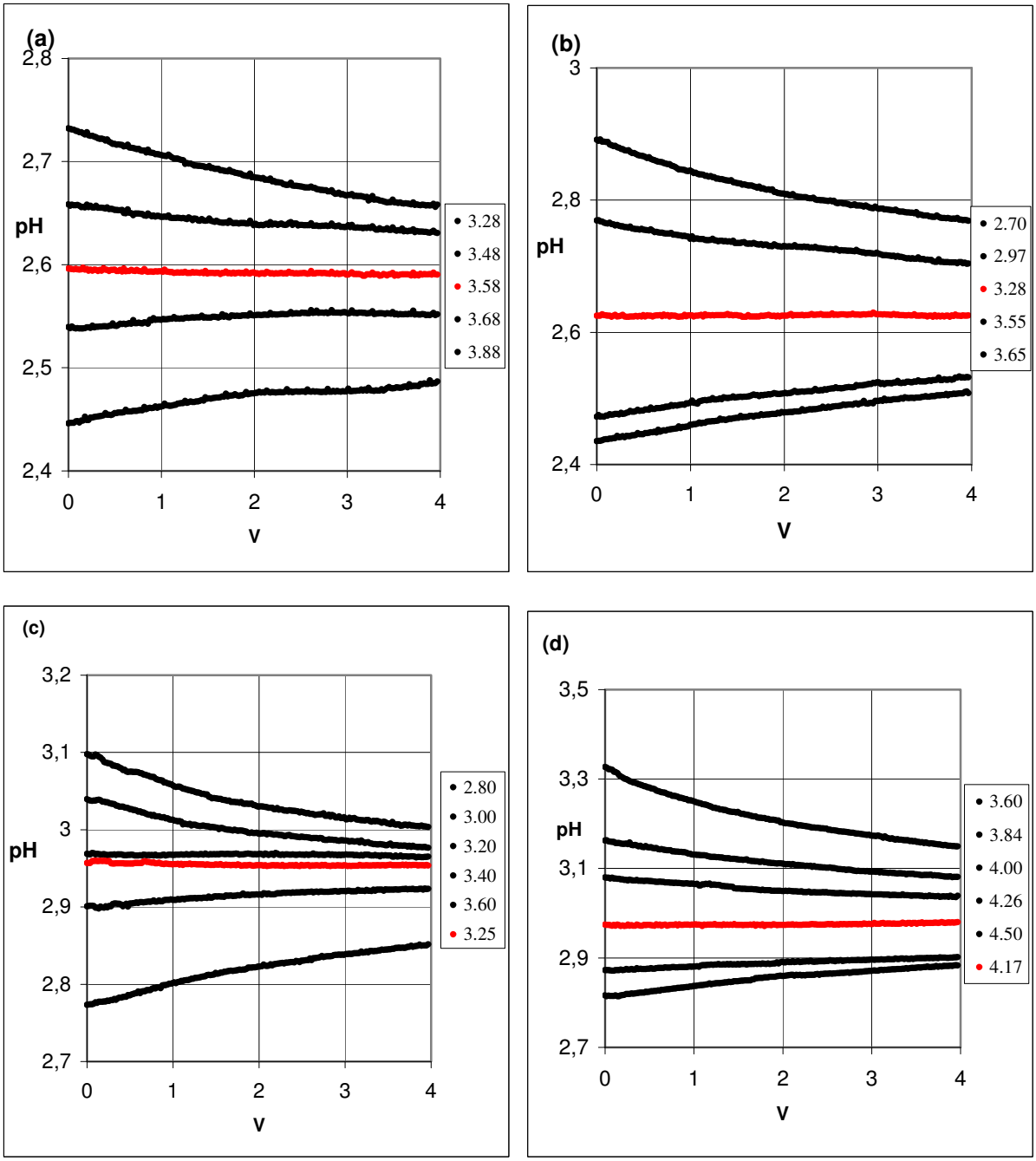
Metoda izohydryczna może być także rozszerzona na układy binarne, np. mieszaniny wody i rozpuszczalnika organicznego. W literaturze zaniedbywany jest często wpływ niewielkiej ilości rozpuszczalnika organicznego, który jest dodawany do roztworu wodnego (np. aby poprawić rozpuszczalność związku) na wyznaczaną wartość parametru kwasowości $pK_1(x)$ [243]. Proste, przedstawione poniżej testy, przeczą tej tendencji.

W pierwszej kolejności wykonano serię miareczkowań (n = 5 i miareczkowanie sprawdzające) dla kwasów migdałowego i salicylowego (Rys. 13.22). Kwas migdałowy miareczkowano w układzie, zawierającym metanol w ułamku molowym x_A = 0.049 (co stanowi 10% objętościowych MeOH) (Rys. 13.22 (a)), natomiast kwas salicylowy w obecności dwóch alkoholi: MeOH, x_A = 0.1 (tj. 20% objętościowych MeOH, Rys. 13.22(b)), oraz izopopropanolu, obecnego w układzie w ilości x_A = 0.055 (20% (V/V) i-PrOH, Rys. 13.11(c)) oraz x_A = 0.19 (50% (V/V) i-PrOH, Rys 13.22(d)).

Wyniki miareczkowań przedstawiono w Tabeli 13.15. Choć w literaturze najczęściej brak jest danych dla powyższych kwasów w układach binarnych, porównując uzyskane dane z wartościami odpowiednich kwasów w roztworach wodnych, można łatwo wywnioskować ze różnią się one - i to znacznie - od wartości pK_1 w roztworach wodnych. I tak, wartość $pK_1(x)$ dla kwasu migdałowego układzie binarnym, zawierającym x_A = 0.049 metanolu przekracza wartość, uzyskiwaną w roztworach wodnych o prawie 0.2 jednostki. W układzie o x_A = 0.1 alkoholu metylowego wartość $pK_1(x)$ kwasu salicylowego jest wyższa o ponad 0.25 jednostki; podobny wpływ rozpuszczalnika organicznego (wzrost $pK_1(x)$ o ok. 0.25 jednostki) wykazano w układzie binarnym, zawierającym x_A= 0.055 alkoholu izopropylowego.

Miareczkowania kwasu salicylowego w układach, zawierających x_A = 0.19 izopropanolu, wykazały znaczny wzrost $pK_1(x)$ tego związku: wartość parametru kwasowości wzrosła o prawie 1.2 jednostki, z $pK_1(0)$ = 2.97 – 3.0 do $pK_1(x)$ = 4.17.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys. 13.22. Zależność pH vs. V dla kwasów HL w obecności modyfikatora organicznego A: (a) MA, A = MeOH, x_A = 0.049; (b) SA, A = MeOH, x_A = 0.1; (c) SA, A = i-PrOH, x_A = 0.055; (d) SA, A = i-PrOH, x_A=0.19.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

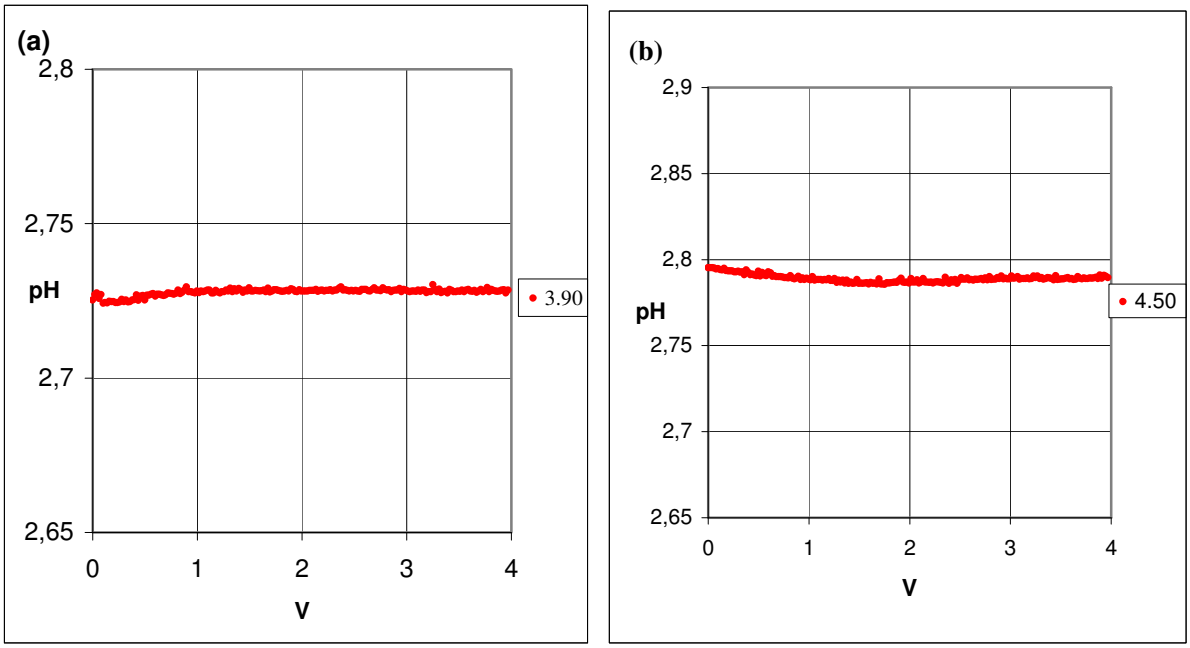
Tabela 13.15. Dane doświadczalne, zebrane dla kwasów, miareczkowanych w obecności rozpuszczalnika organicznego.

$pK_1^{\#}$	C	$C_0^{\#}$	a_i	b_i	$pK_1^{\#}$	C	$C_0^{\#}$	a_i	b_i
MA (H_2O + MeOH) x_A = 0.049					SA (H_2O + MeOH) x_A = 0.1				
3.28	0.002344	0.0128	2.654313	-0.00616	2.70	0.0217	0.004658	2.876458	-0.0297
3.48	0.002344	0.01899	2.654313	-0.00616	2.97	0.0217	0.006768	2.761303	-0.01477
3.58	0.002344	0.023233	2.594748	-0.00126	3.26	0.0217	0.0111	2.624895	0.000307
3.68	0.002344	0.02864	2.541764	0.003636	3.55	0.0217	0.01954	2.476839	0.014741
3.88	0.002344	0.044023	2.453295	0.008605	3.70	0.0217	0.0266885	2.439734	0.018442
3.64	0.002344	0,02642	2.56308	-0.00087	3.28	0.0217	0.0116	2.625	0.00031
b = –0.16918 + 0.04446· $pK_1^{\#}$; pK_1 = 3.64					b = –0.16118 + 0.04913 · $pK_1^{\#}$; pK_1 = 3.28				
SA (H_2O + i-PrOH) x_A = 0.055					SA (H_2O + i-PrOH) x_A = 0.19				
2.80	0.001025	0.00169	3.0830	–0.02269	3.60	0.0011	0.00592	3.2954	–0.04081
3.00	0.001025	0.00208	3.0304	–0.01513	3.84	0.0011	0.00949	3.1540	–0.02008
3.20	0.001025	0.00269	2.9684	–0.00049	4.00	0.0011	0.0132	3.0752	–0.0109
3.40	0.001025	0.00312	2.9026	0.00598	4.20	0.0011	0.02028	2.9520	0.00764
3.60	0.001025	0.00521	2.7798	0.01953	4.50	0.0011	0.03936	2.8187	0.01759
3.25	0.001025	0.00289	2.9570	–0.00111	4.17	0.0011	0.01895	2.9720	0.00142
b = –0.17142 +0.05277· $pK_1^{\#}$; pK_1 = 3.25					b = –0.27542 + 0.06607· $pK_1^{\#}$; pK_1 = 4.17				

Wykonano także pojedyncze miareczkowania dla słabych kwasów organicznych w układach binarnych; przeprowadzono je m.in. dla kwasu migdałowego z wyższym udziałem A = MeOH, a mianowicie x_A = 0.1 oraz x_A = 0.31 (20 i 50% (V/V), odpowiednio, Rys. 13.23). Wyniki miareczkowań wykonanych w tych układach można było porównać z wynikami uzyskanymi w metodzie z modyfikatorem; zestawiono je w Tabeli 13.16. Poza faktem, że wyższy udział metanolu znacznie wpływa na wartość stałej kwasowości kwasu migdałowego, wykazano bardzo dobrą zbieżność wyników, otrzymanych w obu metodach: wartość pK_1 dla x_A = 0.1 w metodzie z modyfikatorem wynosiła 3.79, natomiast w metodzie izohydrycznej: 3.90; różnica niewiele ponad 0.1 jednostki między wynikami może być uznana za stosunkowo niewielką. W przypadku dodatku do układu x_A = 0.31 różnica między wynikami, uzyskanymi w obu metodach jest jeszcze mniejsza i wynosi nieco ponad 0.02 jednostki; wartość $pK_1(x)$ uzyskana uprzednio w metodzie z modyfikatorem wynosiła $pK_1(x)$ = 4.48, natomiast wartość otrzymana w metodzie izohydrycznej: 4.505. Uzyskana wartość różni się jednak znacznie od wartości znalezionej w literaturze: 5.53 [158]. Jest to spowodowane techniką, w jakiej uzyskiwano obie wartości; wartość $pK_1(x)$ z przytoczonej

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

pracy E. Bosch i współpracowników [158] jest wartością uzyskaną teoretycznie i pochodzi z opracowanych przez autorów równań, dotyczących układów binarnych metanol-woda.



Rys. 13.23. Zależność pH vs. V dla MA w obecności modyfikatora organicznego A = MeOH: (a) x_A = 0.1 (b) x_A = 0.31.

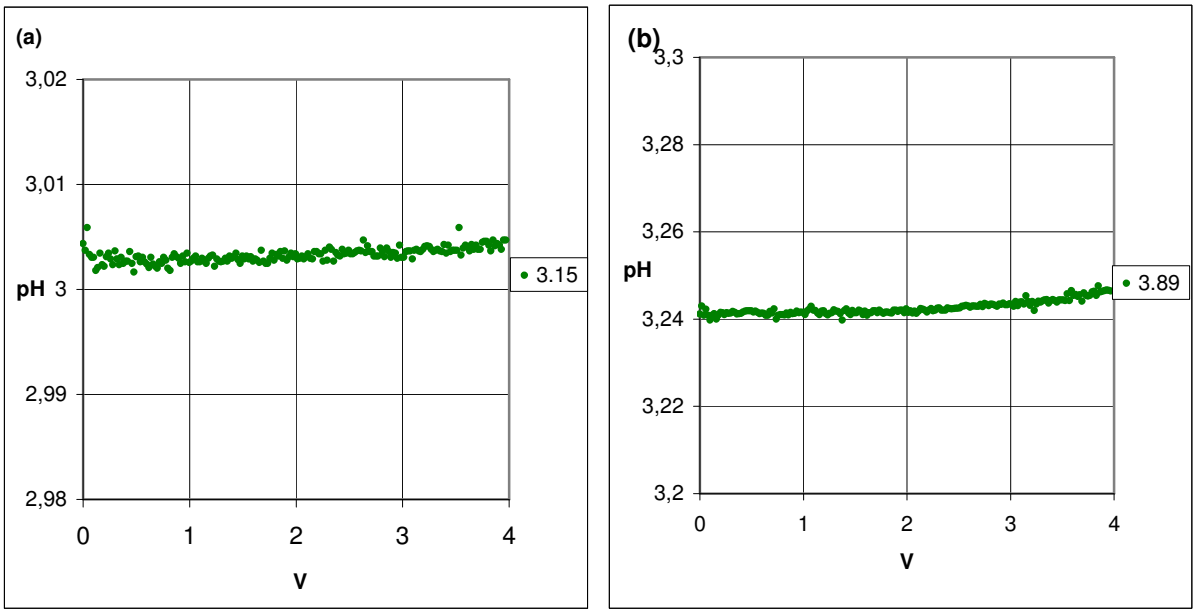
Pojedyncze miareczkowania wykonano także z udziałem modyfikatora organicznego, A = DMSO dla kwasu salicylowego w obecności x_A = 0.06 oraz x_A = 0.2 (20 i 50% objętościowych, odpowiednio; Rys. 13.24) oraz dla kwasu benzoesowego w obecności x_A = 0.06 (Rys. 13.25). Dane $pK_1(x)$, dla których wykonano miareczkowania testowe, zaczerpnięte zostały z wyników, pochodzących z metody z modyfikatorem. Uzyskana zgodność wyników dla obu badanych kwasów jest idealna (Tabela 13.16), co świadczy na korzyść poprawności obu wykorzystywanych metod.

Wyznaczone w metodzie izohydrycznej parametry kwasowości dla kwasu salicylowego w układzie binarnym woda-sulfotlenek dimetylu różnią się od wartości, znalezionych w literaturze [150]. Zarówno wartość $pK_1(x)$, uzyskana dla x_A = 0.06, jak i dla x_A = 0.2, są wyższe od analogicznych wartości wyznaczonych przez Ghariba i współpracowników; pierwsza z nich jest wyższa o ponad 0.2 jednostki, natomiast druga – o przeszło 0.7 jednostki (patrz Tabela 13.16). Przyczyną powyższych rozbieżności może być różnica w stosowanych metodach wyznaczania $pK_1(x)$: Gharib i współpracownicy wyznaczali parametry kwasowości metodą spektrofotometryczno–potencjometryczną, wykonując

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

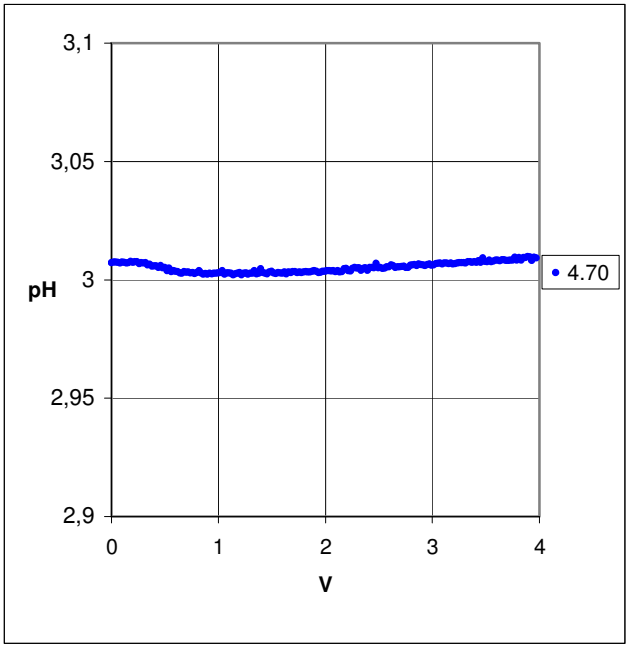
miareczkowania w obecności elektrolitu podstawowego – nadchloranu sodu w stężeniu 0.1 mol/L, obecnego w T i D. Jako titrand stosowano roztwór kwasu salicylowego, zawierający odpowiedni ułamek molowy A = DMSO, titrantem był natomiast wodorotlenek sodu o takim samym x_A; miareczkowania wykonywano więc punktowo, dla poszczególnych zawartości x_A, a nie w całym zakresie ułamka molowego DMSO. Parametry kwasowości wyznaczano na podstawie pomiarów: absorbancja vs. siła elektromotoryczna układu [150].

Co więcej, także wartości pK_{1W} zarówno cytowane, jak i wyznaczane w pracy [150], są niższe od wartości uzyskanych dla SA w badaniach wykonanych do niniejszej pracy doktorskiej (patrz Tabele 13.4 i 13.10). I tak, w pracy Ghariba i współprac. wyznaczona wartość stałej kwasowości w wodzie wynosi 2.85 [150], a wartości referencyjne, przytoczone przez autorów, to 2.81 [169] i 2.842 [349]. Są to dane, niższe o ok. 0.15 jednostki również od wartości, które najczęściej można znaleźć w literaturze i Internecie: 2.96 [158] lub 2.97 [312].



Rys. 13.24. Zależność pH vs. V dla SA w obecności modyfikatora organicznego A = DMSO: (a) $x_A = 0.06$, (b) $x_A = 0.2$.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys. 13.25. Zależność pH vs. V dla BA w obecności modyfikatora organicznego, A = DMSO, x_A = 0.06.

Tabela 13.16. Dane doświadczalne dotyczące układów binarnych, pochodzące z metody z modyfikatorem, metody izohydrycznej oraz zaczerpnięte z literatury.

HL	A (x_A)	C, mol/L	$C_{06}^{\#}$, mol/L	a_6	B_6	pK_1 [metoda izodydryczna]	pK_1 [poprzednie metody]	pK_1 [dane literaturowe]
MA	MeOH (0.1)	0.00142	0.01744	2.7905	–0.0007	3.90 ± 0.001	3.79	–
	MeOH (0.31)	0.00134	0.05774	2.7266	0.00062	4.50 ± 0.001	4.48	5.53 [158]
SA	i-PrOH (0.055)	0.00102	0.00288	2.9570	–0.0011	3.25 ± 0.002	-	-
	i-PrOH (0.19)	0.0011	0.0190	2.9720	0.0014	4.17 ± 0.003	-	-
	DMSO (0.06)	0.00091	0.00209	3.0025	0.0004	3.15 ± 0.001	3.15	2.906 [150]
	DMSO (0.2)	0.00132	0.01505	3.2403	0.0011	3.89 ± 0.001	3.90	3.159 [150]
BA	DMSO (0.06)	0.00091	0.04270	3.0033	0.0010	4.70 ± 0.002	4.70	–

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

13.7. Metoda oznaczania alkaliczności całkowitej (TAL) i węglanowej (CA)

13.7.1. Procedura pomiarowa

Miareczkowania pH-metryczne przeprowadzono w wykonanych we własnym zakresie termostatowanych naczynkach szklanych o pojemności 30 mL, zaopatrzonych w czujnik temperatury PT-1000, mieszadło magnetyczne firmy IKA oraz teflonowy element mieszający z rdzeniem magnetycznym. Miareczkowania wykonano przy użyciu mikrotitratora potencjometrycznego Cerko Lab System, zaopatrzonego w dozownik ze strzykawką (firma Hamilton, pojemność 5 mL) o wysokiej precyzji dozowania, zawór trójdrożny oraz szklaną elektrodę pH-metryczną (Hydromet, typ ERH-13-6). Kalibracje strzykawki i elektrody wykonywano zgodnie z procedurą, opisaną w sekcji 13.4.1.

Titrant (T) dodawano do V_0 = 4.00 mL titranda (D) z dozą titracji wynoszącą 0.01 mL oraz z pauzą 6-8 sekund. W każdym miareczkowaniu pH-metrycznym rejestrowano zbiór punktów doświadczalnych $\{(V_j, ph_j) | j = 1,..., N\}$.

Wszystkie roztwory przygotowywano przez rozpuszczenie odpowiednich ilości reagentów, tj. HCl, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ oraz NaOH (wyszczególnione w sekcji 13.1) w wodzie redestylowanej, o przewodnictwie nie przekraczającym 0.18 µS/m. Woda redestylowana była przygotowywana na bieżąco w celu uniknięcia absorpcji dwutlenku węgla i używana była do przygotowania zarówno roztworów podstawowych, jak i do wykonywania rozcieńczeń. Roztwór podstawowy kwasu solnego (HCl) jako T mianowano względem naważek Na_2CO_3, uzyskanego po wcześniejszym prażeniu (220°C, 5 godzin) zakupionego węglanu sodu. Roztwór NaOH mianowano względem kwaśnego ftalanu potasowego (cz.d.a., POCh, sekcja 13.1). Do miareczkowań, wykonywanych w binarnych układach rozpuszczalników stosowano alkohol metylowy (cz.d.a., wyszczególniony w sekcji 13.1).

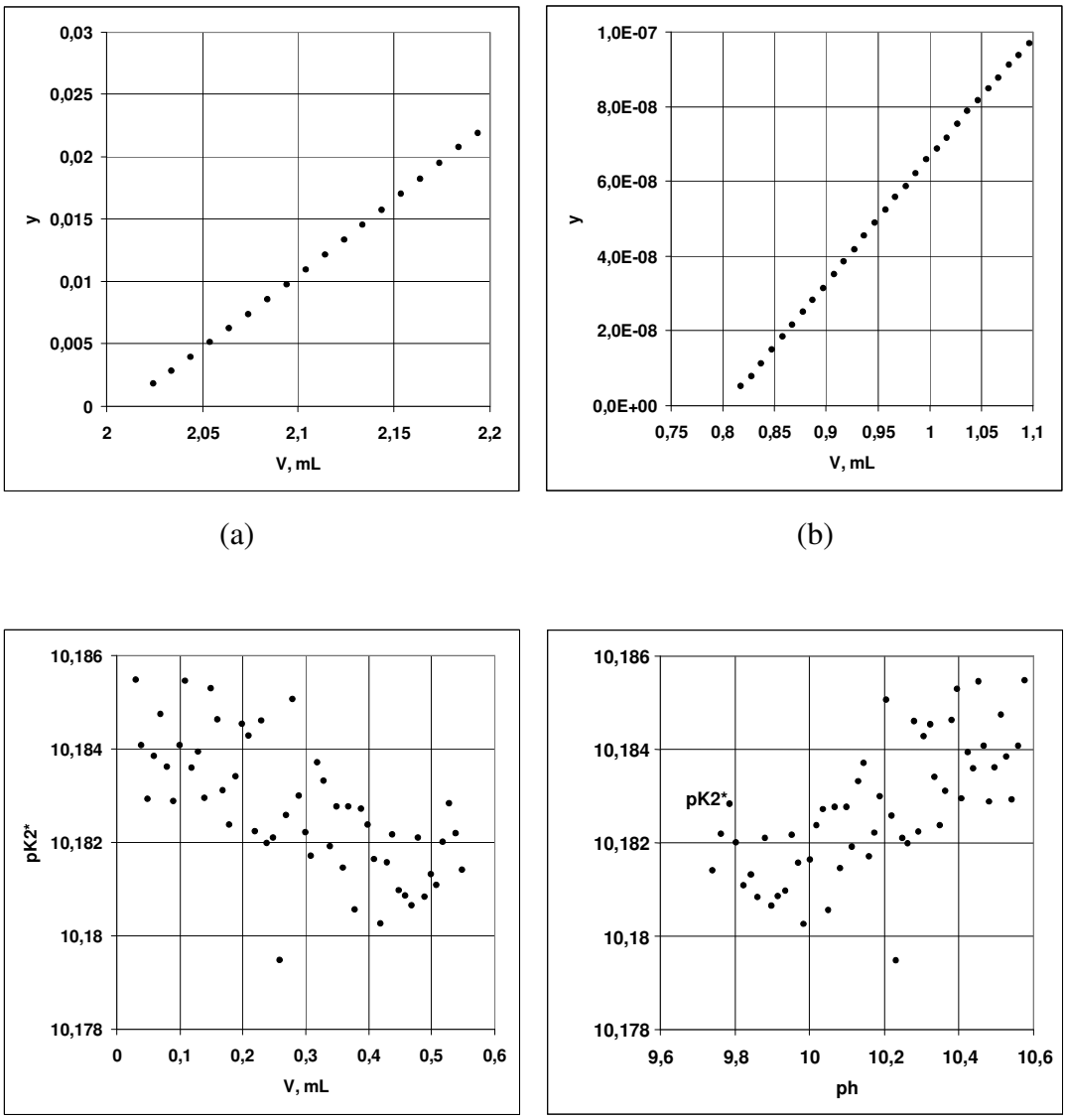
Roztwory podstawowe titranda D przygotowywano poprzez rozpuszczenie naważek Na_2CO_3 i $NaHCO_3$ w wodzie redestylowanej (Układ I), lub przez rozpuszczenie naważek Na_2CO_3 w mianowanym roztworze NaOH (Układ II). Stężenia HCl, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 i NaOH w odpowiednich roztworach wyszczególniono poniżej.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

13.7.2. Wyniki doświadczalne

W pierwszej kolejności wykonano miareczkowania Układów I i II za pomocą roztworów HCl (T) w celu sprawdzenia poprawności metody. Miareczkowanie w Układzie I wykonano dla wstępnie założonych objętości i stężeń: (V_0, C_{01}, C_{02}, C) = (4.000, 0.01012, 0.02011, 0.10078). W miareczkowaniach tych uzyskano następujące wartości objętości równowagowych: V_{eq1} = 0.01012·4/0.10078 = 0.4017; V_{eq2} = 2·0.02011·4/0.10078 = 1.5963. Wyniki przykładowych miareczkowań przedstawiono graficzne na Rys. 13.26. Dane, uzyskane dla V_d = 2.0122, V_c = 0.8017 (Rys. 13.26 (a), (b)) wykazały bardzo dobrą zgodność z wartościami oczekiwanymi: 1.9980 i 0.7982 (Tabela 13.17). Co więcej, w procedurze obliczeniowej uzyskano następujące wartości: γ = 0.9283 oraz pK_1^* = 6.379. Wartości pK_{2j}^*, obliczone na podstawie równania (36) (patrz Załącznik 5), przedstawiono na Rys. 13.26 ((c), (d)), w których V i ph są zmiennymi na osi odciętych, odpowiednio. Pewne rozbieżności w wartości V_{eq1} mogą wynikać z faktu, iż używany w doświadczeniach $NaHCO_3$ nie jest substancją wzorcową.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



(a) (b)

(c) (d)

Rys. 13.26. Wykresy, odpowiadające układom $NaHCO_3$ (C_1) + Na_2CO_3 (C_2): zależności y (Tabela 12.2, Układ I) vs. V w (a) przedziale d; (b) przedziale c; (c) pK_2^* vs. V, oraz (d) pK_2^* vs. ph.

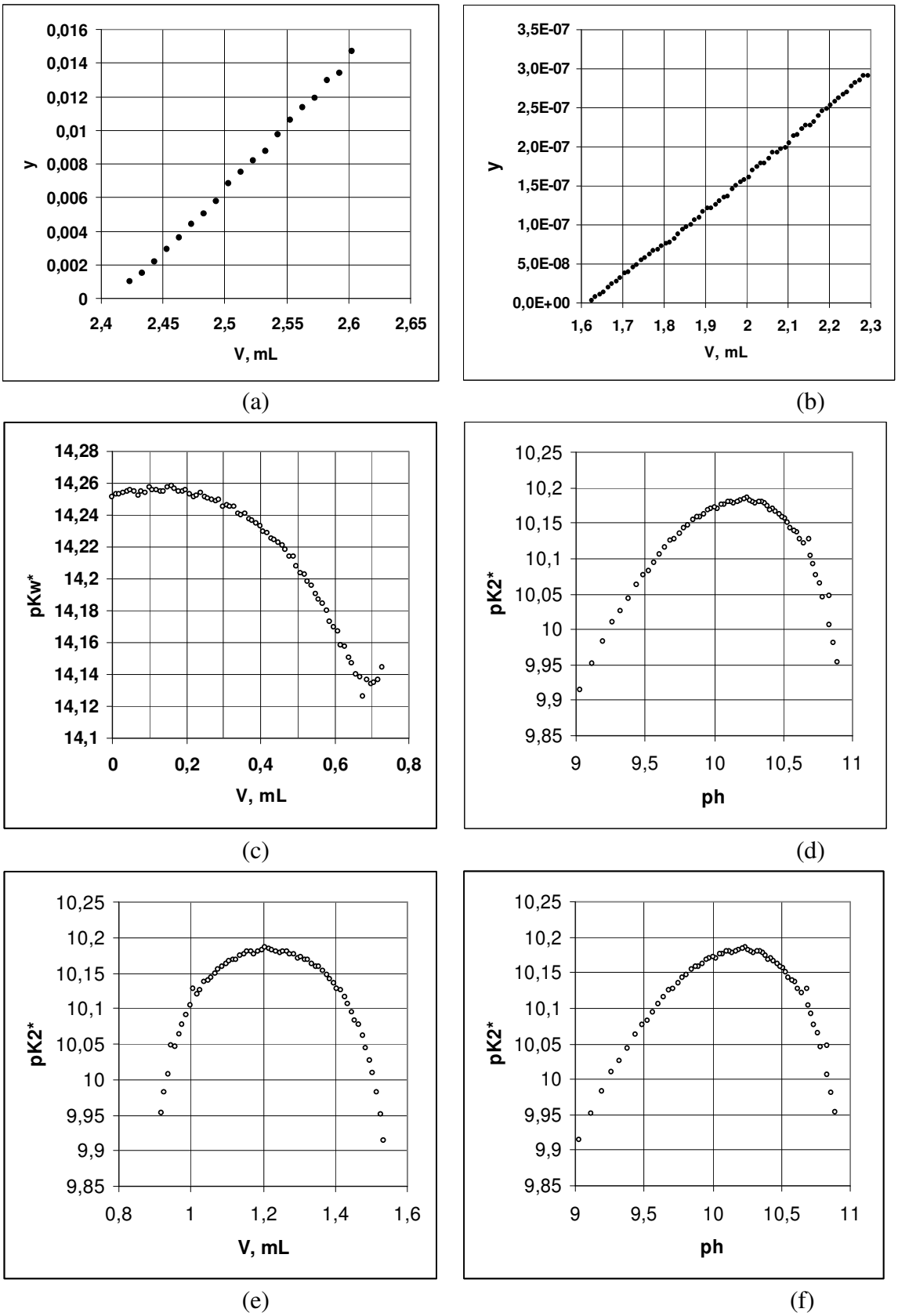
Tabela 13.17. Wyniki, uzyskane z miareczkowań wykonanych w Układzie I.

Nr	V_d	V_c	V_{eq1}	V_{eq2}	γ	pK_1^*	pK_1
1	2.0122	0.8017	0.4088	1.6034	0.928	6.379	6.351
2	2.0152	0.8043	0.4066	1.6086	0.874	6.427	6.369
3	2.0167	0.8046	0.4075	1.6092	0.891	6.453	6.403

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Miareczkowania w Układzie II wykonano dla wstępnie założonych wartości (V_0, C_{02}, C_b, C) = (4.000, 0.0200, 0.0209, 0.10078). Wyniki, uzyskane z trzykrotnie powtórzonych miareczkowań zebrano w Tabeli 13.18; wartości oczekiwane dla V_{eq2} oraz V_{eq3} wynoszą odpowiednio 2·0.0200·4/0.10078 = 1.5876 oraz 0.0209·4/0.10078 = 0.08295. Przykładowe dane przedstawiono na Rys. 13.27. Jak można zauważyć, suma $V_d = V_{eq2} + V_{eq3}$ wykazuje bardzo dobrą powtarzalność w kolejnych miareczkowaniach i pozostaje w dobrej zgodności z wartością oczekiwaną, wynoszącą 2.4171 (Rys. 13.27 a). Wartości V_{eq2} są nieco niższe niż 1.5876, natomiast wartości V_{eq3} są nieznacznie wyższe niż 0.08295. Powtarzalność wartości uzyskanych dla γ oraz pK_1^* jest niższa. Wartości pK_{Wj}^* (Rys. 13.27 c, d) oraz pK_{2j}^* (Rys. 13.27 e, f) zmieniają się regularnie (nie stochastycznie) wraz z kolejnymi punktami, chociaż zakres wartości pK, objętych punktami w pobliżu ph ≈ pK_2 = 10.1 [5] jest wąski (lecz obejmuje szerszy zakres pK niż na Rys. Rys. 13.26); podobnie pK_1^* (oraz wartości pK_1 = pK_1^* + logγ są bliskie wartości 6.3 [5]). Wartości pK_{Wj}^* są znacznie wyższe niż 14.0; może to być spowodowane nieliniową charakterystyką elektrody szklanej w środowisku o wysokiej alkaliczności. Niższe wartości pK_{Wj}^* przy niższym ph świadczą o poprawności tej opinii.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys. 13.27. Wykresy, odpowiadające układom Na_2CO_3 (C_2) + NaOH (C_b): zależności y (Tabela 12.2, Układ II) vs. V w (a) przedziale d; (b) przedziale c; (c) pK_W^* vs. V, (d) pK_W^* vs. ph, (e) pK_2^* vs. V oraz (f) pK_2^* vs. ph.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Tabela 13.18. Wyniki, uzyskane z miareczkowań, wykonanych w Układzie II.

Nr	$V_d = V_{eq2} + V_{eq3}$	V_{eq2}	V_{eq3}	γ	pK_1^*	pK_1
1	2.4096	1.5729	0.8367	0.8438	6.421	6.347
2	2.4105	1.5703	0.8402	0.7978	6.459	6.361
3	2.4123	1.5789	0.8334	0.7635	6.467	6.350

Dla Układu II może być również zastosowana inna opcja *a priori*; mianowicie, rozpocząć można od równania podanego w Tabeli 12.2. (Układ II) i znaleźć wartości V_a (= V_{eq3}) oraz K_W^* na podstawie punktów $\{(V_j^a, ph_j^a) | j = 1,...,N_a\}$. Wartość V_a jest następnie podstawiana do równania b w Tabeli 12.2 (Układ II), a wartości V_b (= $V_{eq2}/2 + V_{eq3}$) oraz K_2^* są wyznaczane na podstawie punktów $\{(V_j^b, ph_j^b) | j = 1,...,N_b\}$. Wartości V_{eq2} (= $2(V_b - V_a)$) oraz V_{eq3} można porównać z analogicznymi wartościami, uzyskanymi na podstawie punktów doświadczalnych w przedziałach d i c; jest to swojego rodzaju wewnętrzna walidacja otrzymanych wyników. Jednakże zaznaczyć należy, iż pomiary ph wykonywane przy wysokich wartościach ph mogą być obarczone błędem systematycznym, wynikającym z nieliniowości charakterystyki elektrody szklanej w środowisku alkalicznym. Błędy, związane z pomiarami ph w zakresie a wywierają wpływ na wartość V_a, która jest następnie stosowana w zależności $(V - V_a)\cdot 10^{ph}$ vs. V, odnoszącej się do przedziału b; niewłaściwie wyznaczone wartości V_a sprawiają, iż zależność ta jest nieliniowa. Dlatego korzystanie z punktów doświadczalnych z przedziału b (dla Układu I) lub z przedziałów a oraz b zalecane jest jedynie w przypadku, gdy wyznaczane są powiązane z nimi parametry równowagowe (patrz równania (36) – (42), Załącznik 5).

Tabela 13.19. Wartości V_{eq1}, V_{eq2}, γ, pK_1^* obliczone na podstawie równań z Tabeli 12.2, Układ I, nr d, c oraz dane doświadczalne cytowane w [350]; V_0 = 150 mL, C = 0.1 mol/L, ΔV = 0.2 mL.

Nr	Przedziały V		V_d	γ	V_c	pK_1^*	pK_1
	dla d	dla c					
1	<3.4, 5.0>	<0.2, 2.6>	3.509	0.863	0.121	6.066	6.002
2	<3.0, 5.0>	<0.2, 2.6>	3.312	0.711	0.023	6.160	6.012
3	<3.0, 5.0>	<0.2, 2.2>	3.312	0.711	0.079	6.132	5.983
4	<3.0, 5.0>	<0.2, 1.8>	3.312	0.771	0.125	6.102	5.954
5	<2.6, 5.0>	<0.2, 1.8>	3.081	0.577	0.092	6.174	5.935

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Poprawność metody, przedstawionej w niniejszej pracy, można również sprawdzić z użyciem danych doświadczalnych, które przedstawiono w pracy Dyrssena i Silléna [350]. W tym celu zastosować należy wzory z Tabeli 12.2, Układ I, nr c, d. W pracy [350] podano następujące wartości: V_d = 3.65 mL, V_c = 0.17 mL, pK_1 = 6.011; γ nie było tam wyznaczane. Jak wynika z Tabeli 13.18, wartości obliczonych parametrów zależą w dużej mierze od wyboru punktów, uwzględnianych w obliczeniach w przedziałach d oraz c. Rozbieżność ta, porównana z wynikami umieszczonymi w Tabelach 13.17 i 13.18, może wynikać z różnicy w ilości punktów uzyskanych w miareczkowaniach $\{(V_j, ph_j) | j = 1,...,N\}$: N = 26 w [350] oraz N w niniejszej pracy, która wynosi: 230 (dla Układu I) i 260 (dla Układu II).

Na podstawie wartości znanych dla V_d, znalezionych w przedziale d dla Układu I I Układu II (patrz Tabeli 12.2), obliczono także wartości zasadowości: A_I (Równanie (12.15)) oraz A_{II} (Równanie (12.16)). Odnosząc się do danych, zamieszczonych w Tabelach 13.17 i 13.18, uzyskano:

$A_I = 0.10078 \cdot 2.0122/4 = 0.0507$ (z Tabeli 13.17, nr 1),

$A_{II} = 0.10078 \cdot 2.4123/4 = 0.0608$ (z Tabeli 13.18, nr 3).

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

14. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Celem pracy było zaproponowanie nowych metod wyznaczania parametrów fizykochemicznych, a w szczególności parametrów kwasowości $pK_i(x)$ dla licznej grupy słabych kwasów organicznych – monoprotonowych i poliprotonowych w układach binarnych, roztworach wodnych i w rozpuszczalnikach organicznych. W rezultacie przeprowadzonych badań określono warunki wyznaczania tych parametrów metodą miareczkowania pH-metrycznego, opartą na wzajemnych miareczkowaniach badanego kwasu H_nL w układzie par roztworów: titranda (D) i titranta (T), różniących się tylko rozpuszczalnikiem, w nieobecności lub w obecności modyfikatora pH w D i T. Użycie modyfikatora pH pozwoliło na wyznaczanie parametrów kwasowości dla kolejnych stopni dysocjacji kwasu poliprotonowego. W nieobecności modyfikatora pH było możliwe wyznaczenie wartości pK_1 dla kwasów monoprotonowych lub kwasów poliprotonowych, traktowanych jako kwasy *quasi*-monoprotonowe; dla niektórych z rozważanych N-kwasów wyznaczano wartości pK_2.

W pracy podjęto również inne zagadnienia, z których każde jest nowatorską propozycją na tle dotychczasowych rozwiązań. I tak, zaproponowano tzw. metodę izohydryczną, sformalizowaną po raz pierwszy przez Michałowskiego [3] i zaadaptowaną jako oryginalna, czuła metoda wyznaczania stałych równowagi w roztworach wodnych, a także w binarnych układach rozpuszczalników [4]. Innymi zagadnieniami podjętymi w pracy są nowe, oryginalne rozwiązania matematyczne dotyczące alkaliczności węglanowej (*Carbonate Alkalinity*, CA) i alkaliczności całkowitej (*Total ALkalinity*, TAL), oparte na formalizmie zaproponowanym przez Michałowskiego w pracach [5, 6]. Wspólnym mianownikiem badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy jest wyznaczanie stałych kwasowości lub parametrów kwasowości dla składników obecnych w rozważanych układach.

Realizacja postawionych zadań badawczych pozwoliła na sformułowanie szeregu wniosków i spostrzeżeń, dotyczących poszczególnych zakresów badań.

1. Ad. metody miareczkowań naprzemiennych bez modyfikatora pH:

- Zaproponowana metoda miareczkowań naprzemiennych pozwoliła na wyznaczenie zależności $pK_1 = pK_1(x)$ dla parametrów kwasowości słabych kwasów mono- i poliprotonowych w układach binarnych, oraz stałych kwasowości pK_{1W}, pK_{1A} i pK_{1B} w czystych rozpuszczalnikach: w wodzie (W) oraz w rozpuszczalnikach organicznych A i B;
- Zarówno parametry, jak i stałe kwasowości wyznaczono w specyficznych, ściśle określonych w niniejszej metodzie warunkach, tj. bez dodatku elektrolitu podstawowego, zapewniającego stałą wartość mocy jonowej układu D + T;

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

- nieregularne przebiegi krzywych miareczkowania oraz rozproszenie punktów doświadczalnych dla x = 1 oraz w jego bliskim sąsiedztwie mogą wynikać z silnych oddziaływań, takich jak koniugacja czy solwatacja cząsteczek, a także innych, wynikających z niezwykle silnych interakcji solut-solut, solut-solwent oraz wzajemnych oddziaływań układu rozpuszczalników (np. wiązania wodorowe);
- Zastosowane funkcje aproksymacyjne zapewniają powtarzalne wyniki dla $pK_{1A} = pK_1(1)$ oraz $pK_{1B} = pK_1(1)$ także wówczas, gdy wątpliwe punkty (V_j, pH_j) z bezpośredniego sąsiedztwa x = 1 są włączone w zestaw punktów uwzględnianych w obliczeniach;
- Modelowanie wyników miareczkowań naprzemiennych bez modyfikatora pH jest nowym oryginalnym rozwiązaniem, pozwalającym na wyznaczanie parametrów kwasowości $pK_1(x)$ w całym lub niemal całym zakresie ułamka molowego x, a więc daje nowy wymiar (jest nim zmienna x) względem dotychczasowej wiedzy o układach binarnych;
- Metoda charakteryzuje się rozbudowanym systemem walidacji wewnętrznej, polegającym na:
    - zastosowaniu trzech par roztworów (tzw. triady) w układach binarnych rozpuszczalników: W + B, W + A i A + B, które to rozwiązanie pozwala na porównanie i zweryfikowanie wyznaczonych wartości pK_{1W}, pK_{1A} oraz pK_{1B};
    - zastosowaniu punktu przecięcia krzywych wzajemnego miareczkowania pH(V) jako kryterium odwracalności wskazań stosowanych układów pomiarowych;
    - nakładaniu wspólnych odcinków zależności funkcyjnych $pK_1(x)$, przekształconych z punktów $\{(V_j, pH_j) \mid j=1,\ldots,N\}$, uzyskanych z krzywych miareczkowania potencjometrycznego;
- Dzięki zastosowaniu metody wewnętrznej walidacji stwierdzono bardzo dobrą powtarzalność wyznaczonych wartości stałych kwasowości badanych kwasów zarówno w roztworach wodnych, jak i rozpuszczalnikach organicznych;
- Wyznaczone wartości pK_{1W} wykazują bardzo dobrą, a w niektórych przypadkach doskonałą zgodność z danymi, cytowanymi w literaturze i Internecie;
- Metoda pozwala na wyznaczenie stałych kwasowości w czystych rozpuszczalnikach organicznych, które to dane w literaturze światowej są niepełne, a często obarczone dużymi błędami;

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

- Metoda może mieć szerokie spektrum zastosowań, np. w metodach separacyjnych, takich jak RP-HPLC (zwłaszcza w elucji gradientowej), IC i CZE, a także w technikach analizy spektralnej, jak UV-VIS i ^{1}H NMR;
- Dzięki wysokiej precyzji i wiarogodności (system wewnętrznej walidacji) oraz łatwości i prostocie wykonania metoda może być zastosowana w każdym laboratorium badawczym;

2. Ad. metody miareczkowań naprzemiennych z modyfikatorem pH:

- Metoda jest rozszerzeniem metody miareczkowań wzajemnych bez modyfikatora; dzięki zastosowaniu modyfikatora pH daje ona możliwość sformułowania zależności parametrów kwasowości $pK_i = pK_i(x)$ dla kolejnych stopni dysocjacji słabego kwasu H_nL;
- Sprawdzono wpływ rodzaju stosowanego modyfikatora Z na badane układy wodno-organiczne; wykazano, że:
    - wyznaczenie $pK_1(x)$ powiodło się w przypadku wszystkich badanych kwasów organicznych z wyjątkiem pochodnych heterocyklicznych, tj. kwasów PY-2-CA, PY-3-CA i PY-4-CA. Wyznaczenie stałej kwasowości pK_1 dla pochodnych pirydyny okazało się niemożliwe ze względu na nieliniowość odpowiedzi elektrody szklanej w środowiskach o niskich wartościach pH (0 – 2); z powodzeniem wyznaczono natomiast parametry kwasowości grupy karboksylowej tych związków, tj. $pK_2(x)$ pochodnych heterocyklicznych zarówno w wodzie, jak i rozpuszczalnikach organicznych A i B;
    - przy oznaczaniu wartości $pK_2(x)$, dodatek NaOH do niektórych roztworów badanych kwasów w rozpuszczalnikach organicznych A i B powodował wytrącanie się soli sodowych niektórych kwasów z tych roztworów; problem ten w niektórych przypadkach rozwiązano przez zastosowanie KOH lub NH_3, których sole wykazywały większą rozpuszczalność w rozważanych układach;
    - w przypadku wyznaczania parametrów $pK_2(x)$ oraz $pK_3(x)$, w układach, w których zastosowanie KOH lub NH_3 nie rozwiązało problemu pojawiającego się osadu, do roztworów w A i B konieczne było dodanie określonej ilości wody, dzięki obecności której osady nie wytrącały się. I

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

tak, dla kwasu malonowego wyznaczono wartość pK_{2A} w układzie W + A, w układzie W + B natomiast wyznaczono wartość pK_{2B} przy 30% (v/v) udziale wody w układzie, tj dla x_B= 0.36. Dla kwasu cytrynowego pK_{3A} w układzie W + A wyznaczono z dodatkiem NH_3, natomiast wyznaczenie pK_{3B} okazało się niemożliwe niezależnie od rodzaju zastosowanego modyfikatora; np. wartość pK_{3B} wyznaczono jedynie dla x_B = 0.484 i 0.346 z zastosowaniem NH_3 i NaOH, odpowiednio;

- Krzywe doświadczalne, uzyskane w metodzie z modyfikatorem, wykazują zdecydowanie różne przebiegi od krzywych uzyskanych w metodzie bez modyfikatora; zależności pH vs. V stają się monotoniczne i tracą swoje charakterystyczne maksima; wyjątkiem jest kwas PY-3-CA, dla którego krzywe miareczkowania pH vs. V przebiegają przez minimum;
- Dla wzorca, za który przyjęto kwas benzoesowy, wykonano miareczkowania w układzie triad dla wszystkich trzech stosowanych modyfikatorów pH: NaOH, KOH i NH_3. Uzyskane wyniki wykazują bardzo dobrą zbieżność, a także zgodność z danymi literaturowymi, co potwierdza poprawność zaproponowanej nowej metody badawczej wyznaczania parametrów kwasowości;
- Wartości pK_{iW}, uzyskane dzięki metodzie z modyfikatorem, wykazują idealną lub bardzo dobrą zgodność z danymi literaturowymi, znanymi dla roztworów wodnych;
- Wartości stałych kwasowości kwasów w roztworach wodnych, wyznaczane w metodach z modyfikatorem i bez modyfikatora pH są spójne (pokrywają się w zakresie błędu analitycznego);
- Wartości pK_{iA} oraz pK_{iB} , otrzymane w metodach z modyfikatorem i bez modyfikatora pH, wykazują pewne różnice, zwłaszcza w przypadku B = DMSO. Może to być spowodowane różnymi warunkami, w jakich je wyznaczono: metoda bez modyfikatora pozwala na wyznaczenie parametrów i stałych kwasowości w najbardziej „naturalnych" warunkach, w których badane kwasy pozostają pod silnym wpływem oddziaływań solut-solwent, solut-solut i solwent-solwent. Zastosowanie dodatku silnej zasady w metodzie z modyfikatorem może natomiast wywoływać inne zjawiska w roztworach badanych, np. solwatacja silnych kationów Na^{+1}, K^{+1} czy NH_4^{+1} lub transfer protonu pomiędzy cząsteczkami wody i rozpuszczalników organicznych. Obserwowane zjawiska stanowić mogą oddzielny problem badawczy.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

3. Ad. metody miareczkowań naprzemiennych z modyfikatorem pH:

- Metoda izohydryczna jest nową, niezwykle czułą metodą, przydatną do badania równowag kwasowo-zasadowych w roztworach wodnych i układach binarnych rozpuszczalników;
- Metoda ta umożliwia wyznaczanie stałych kwasowości słabych kwasów organicznych w warunkach stałej mocy jonowej (I) i temperatury (*T*);
- Metoda ta daje także możliwość szybkiej i prostej walidacji, tj. sprawdzenia poprawności wartości stałej kwasowości, znalezionej np. w literaturze lub Internecie na podstawie pojedynczego miareczkowania pH-metrycznego;
- Możliwe jest rozszerzenie metody izohydrycznej na układy binarne; daje ona wówczas możliwość wyznaczenia wartości parametrów kwasowości przy określonej wartości ułamku molowego rozpuszczalnika organicznego;
- Metodę tę można także zastosować dla układów o określonej mocy jonowej, uzyskanej przez dodanie do D i T elektrolitu podstawowego;
- Wartości pK_{1W} wyznaczone przy zastosowaniu metody izohydrycznej wykazują bardzo dobrą lub idealną zgodność z wartościami, znalezionymi w literaturze i/lub Internecie;
- Metoda izohydryczna pozwoliła także na zweryfikowanie wartości pK_{1W}, uzyskanych w metodach z modyfikatorem i bez modyfikatora pH; wyniki uzyskane przy zastosowaniu powyższych metod wykazały bardzo dobrą zbieżność;
- Sprawdzono także wpływ szeregu soli nieorganicznych na wyznaczane w poprzednich metodach wartości pK_{1W}; wykazano m.in. że dodatek KCl i KNO_3 nie zmienia wartości pK_1 badanego kwasu. Dodatek $MgCl_2$ spowodował spadek wyznaczanej uprzednio wartości pK_{1W}, w przypadku dodatku NaCl natomiast zauważono odwrotną zależność;
- Wyniki miareczkowań wykonanych metodą izohydryczną w obecności modyfikatora organicznego potwierdziły wartości parametrów kwasowości $pK_1(x)$, wyznaczone uprzednio w metodzie bez modyfikatora; zgodność wyników, otrzymanych w obu metodach jest bardzo dobra;

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

- Miareczkowania wykonane w obecności modyfikatora organicznego potwierdziły jego wpływ na wartość pK_{1W} badanego kwasu.

4. Ad. nowatorskiej metody oznaczania alkaliczności całkowitej (TAL) i węglanowej (CA):

- Metoda ta umożliwiła obliczenie objętości równowagowych V_{eqi} w badanych układach;
- Metoda ta daje możliwość obliczenia wartości współczynnika aktywności (γ) jonów wodorowych, co jest jedną z głównych nowości tej metody;
- Dzięki pomiarom aktywności jonów wodorowych w układzie obliczono parametry fizykochemicznych badanych układów, a mianowicie wartości hybrydowych stałych dysocjacji K_1^* i K_2^* dla kwasu węglowego, a także hybrydowej wartości K_W^* dla iloczynu jonowego wody;
- Na podstawie hybrydowych stałych dysocjacji wyznaczono kolejnych stałych dysocjacji kwasu węglowego (K_1 i K_2), a także iloczynu jonowego wody (K_W);
- CA i TAL umożliwiają wyznaczanie analogicznych parametrów w binarnych układach rozpuszczalników;
- Możliwe jest przeniesienie zaproponowanych modeli na układy nie-węglanowe oraz układy rzeczywiste, np. wody naturalne, napoje gazowane, układy biologiczne.

Do realizacji powyższych celów wymienionych w punktach 1 – 4 zaproponowano nowatorskie rozwiązania doświadczalne oraz oryginalne modele matematyczne.

Przedstawione w pracy badania pH-metryczne i ich wyniki sugerują zasadność ich kontynuacji i pozwalają sądzić, że powyższe metody dotyczące układów binarnych można przenieść i rozszerzyć na inne techniki analityczne, np. konduktometrię, spektrofotometrię czy metody separacyjne.

BPK BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

15. Piśmiennictwo cytowane

[1] T. Michałowski, B. Pilarski, A. Dobkowska, J. Młodzianowski, *Wiad. Chem.* **54** (2010) 124.

[2] B. Pilarski, A. Dobkowska, H. Foks, T. Michałowski, *Talanta* **80**(3) (2010) 1073.

[3] T. Michałowski, B. Pilarski, A.G. Asuero, A. Dobkowska, *Talanta* **82**(5) (2010) 1965.

[4] T. Michałowski, B. Pilarski, A.G. Asuero, A. Dobkowska, S. Wybraniec, *Talanta* **86** (2011) 447, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914011007867.

[5] A.G. Asuero, T. Michałowski, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **41** (2011) 151.

[6] T. Michałowski, A.G. Asuero, *Crit. Rev. Anal. Chem.* przyjęte do druku.

[7] T. Michałowski, B. Pilarski, A.G. Asuero, A. Dobkowska, M. Lewandowska, Compact Approach to Carbonate Alkalinity and Total Alkalinity, w druku.

[8] T. Michałowski, A. Lesiak, Euroanalysis VIII, Book of Abstracts, PJ 35, PM 10, Edinburgh 1993.

[9] T. Michałowski, *J. Chem. Educ*. **71** (1994) 560.

[10] T. Michałowski, A. Lesiak, *J. Chem. Educ*. **71** (1994) 632.

[11] T. Michałowski, A. Lesiak, *Chem. Anal*. (*Warsaw*) **39** (1994) 623.

[12] T. Michałowski, http://www.chemia.uj.edu.pl/~ictchem/book/31_k8_5_mich4_1_tmichalowski_m.pdf (s. 162).

[13] T. Michałowski, A. Pietrzyk, *Chemometrics: Methods and Applications* (ed. D. Zuba, A. Parczewski), Kraków 2006, 415.

[14] T. Michałowski, A. Pietrzyk, *Wiad. Chem*. **61** (2007) 625.

[15] T. Michałowski, *Crit. Rev. Anal. Chem*. **40** (2010) 2.

[16] T. Michałowski, Application of GATES and MATLAB for Resolution of Equilibrium, Metastable and Non-Equilibrium Electrolytic Systems, Chapter 1 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.

[17] T. Michałowski, *Obliczenia w chemii analitycznej z elementami programowania komputerowego*, Wyd. PK, Kraków 2001, http://www.biblos.pk.edu.pl/bcr&id=1762&ps=-12&dir=MD.MichalowskiT.ObliczeniaChemii.html.

[18] T. Michałowski, N. Wajda, D. Janecki, *Chem. Anal.* (*Warsaw*) **41** (1996) 667.

[19] T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Ponikvar-Svet, M. Rymanowski, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **40** (2010) 17.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

[20] T. Michałowski, *Chem. Anal.* **26** (1981) 799.

[21] T. Michałowski, *Orbita* **3** (1999) 174; *idem. ibid*. **5** (1999) 309.

[22] T. Michałowski, Generalized Electron Balance (GEB) as the Law of Matter Conservation for Electrolytic Redox Systems, w druku.

[23] S. Trasatti, *Pure Appl. Chem.* **58(70)** (1986) 955.

[24] D. Tsiplakides, C.G. Vayenas, *Solid State Ionics* **152-153** (2002) 625.

[25] D. Tsiplakides, C.G. Vayenas, Electrode work function and absolute potential scale in solid state electrochemistry, in: C. Comninellis, M. Doyle, J. Winnick, Energy and electrochemical processes for a cleaner environment, Electrochemical Society Proceedings, Inc. 2011, s. 206.

[26] http://old.iupac.org/publications/books/rbook/Red_Book_2005.pdf (s. 59).

[27] T. Michałowski, M. Toporek, M. Ślusarska, *Chemometrics: methods and applications*, s. 427, Zakopane 2003.

[28] T. Michałowski, R. Stępak, *Anal. Chim. Acta* **172** (1985) 207.

[29] P. Kościelniak, T. Michałowski, *Chem. Anal.* **31** (1986) 665.

[30] T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, *J. Elementology* **10**(4) (2005) 78.

[31] T. Michałowski, A. Pietrzyk, *Talanta* **68** (2006) 594.

[32] A. Pietrzyk, T. Michałowski, in: *Chemometrics: Methods and Applications* (ed. D. Zuba, A. Parczewski), Kraków 2006, s. 423.

[33] T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, *Czas. Techn.* **z. 1 Ch/2007**, 97.

[34] A. Pietrzyk, T. Michałowski, UJ Kraków, 2007, s. 137.
http://www.chemia.uj.edu.pl/~ictchem/book/28_k8_2_mich3_1_tmichalowski_m.pdf .

[35] T. Michałowski, A. Pietrzyk, *Chem. Anal*. (*Warsaw*) **53** (2008) 33.

[36] T. Michałowski, M. Toporek, M. Borzęcka, A. Pietrzyk, *J. Elementology* **10**(4) (2005) 89.

[37] T. Michałowski, M. Borzęcka, M. Toporek, S. Wybraniec, P. Maciukiewicz, A. Pietrzyk, *Chem. Anal.* (*Warsaw*) **54** (2009) 1203.

[38] T. Michałowski, A.G. Asuero, Thermodynamic modelling of dolomite behavior in aqueous media, *J. Chem. Thermodynamics*, w druku.

[39] T. Michałowski, *J. Chem. Educ.* **79** (2002) 1267.

[40] MINUIT, http://seal.web.cern.ch/seal/documents/minuit/mntutorial.pdf

[41] T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, *Chem. Anal.* (*Warsaw*) **53** (2008) 743; w nim: http://www.chemia.pk.edu.pl/~michalot.

[42] T. Michałowski, A. Rokosz, E. Wójcik, *Chem. Anal.* **25** (1980) 499.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

[43] T. Michałowski, A. Rokosz, E. Wójcik, *Chem. Anal.* **25** (1980) 563.
[44] T. Michałowski, A. Rokosz, E. Wójcik, *Chem. Anal.* **26** (1981) 605.
[45] M. Rymanowski, praca doktorska (2007) http://suw.biblos.pk.edu.pl/resourceDetails&rId=3409; http://suw.biblos.pk.edu.pl/resources/i3/i4/i0/i9/r3409/RymanowskiM_ModelowanieMatematyczne.pdf .
[46] T. Michałowski, A.G. Asuero, M. Ponikvar-Svet, M. Toporek, A. Pietrzyk, M. Rymanowski, *J. Solution Chem.* w druku; programy te są zawarte w plikach: http://www.chemia.pk.edu.pl/~michalot/LIEBIG_DENIGES_FILE_3_COMPUTER_PROGRAM.doc; http://www.chemia.pk.edu.pl/~michalot/LIEBIG_DENIGES_FILE_2_MANUAL.doc; . http://www.farmacia.us.es/analisis/pHStat.exe .
[47] T. Michałowski, M. Ponikvar-Svet, A.G. Asuero, K. Kupiec, Thermodynamic and kinetic effects involved with pH titration of As(III) with iodine in a buffered malonate system, *J. Solution Chem.* w druku.
[48] T. Michałowski, *Chem. Anal.* **27** (1982) 39.
[49] T.P. Dirkse, T. Michałowski, H. Akaiwa, F. Izumi, Copper, Silver, Gold and Zinc, Cadmium, Mercury Oxides and Hydroxides, Vol. 23 of Solubility Data Series (Ed. A.S. Kertes), Pergamon Press, Oxford, 1986 ; http://www.worldcat.org/title/copper-silver-gold-and-zinc-cadmium-mercury-oxides-and-hydroxides/oclc/12945958 .
[50] T. Michałowski, D. Janecki, W. Lechowicz, M. Meus, *Chem. Anal. (Warsaw)* **41** (1996) 687.
[51] T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, *J. Chem. Educ.* **82** (2005) 470.
[52] T. Michałowski, M. Rymanowski, M. Toporek, *Czas. Techn.* **z.1-Ch/2004** (101) 85.
[53] T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, *Talanta* **65** (2005) 1241.
[54] T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, *J. Chem. Educ.* **84** (2007) 142.
[55] T. Michałowski, M. Rymanowski, M. Toporek, A. Pietrzyk, UJ Kraków, 2007 http://www.chemia.uj.edu.pl/~ictchem/book/29_k8_3_mich2_1_tmichalowski_m.pdf (s. 147).
[56] T. Michałowski, *Chem. Anal.* **28** (1983) 313.
[57] T. Michałowski, A. Rokosz, A. Tomsia, *Analyst* **112** (1987) 1739.
[58] T. Michałowski, *Analyst* **113** (1988) 833.
[59] T. Michałowski, A. Rokosz, E. Negrusz-Szczęsna, *Analyst* **113** (1988) 969.
[60] T. Michałowski, A. Rokosz, P. Kościelniak, J.M. Łagan, J. Mrozek, *Analyst* **114** (1989) 1689.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

[61] T. Michałowski, *Chem. Anal. (Warsaw)* **35** (1990) 375.

[62] T. Michałowski, *Talanta* **39** (1992) 1127.

[63] T. Michałowski, E. Gibas, *Talanta* **41** (1994) 1311.

[64] T. Michałowski, A. Rokosz, M. Zachara, *Chem. Anal. (Warsaw)* **39** (1994) 217.

[65] T. Michałowski, A. Rokosz, E. Gibas, *Zeszyty Nauk. UJ.* **37** (1995) 143.

[66] J. Kallrath, On Rational Function Techniques and Padé Approximants (2002) http://www.astro.ufl.edu/~kallrath/files/pade.pdf .

[67] D. Janecki, K. Doktór, T. Michałowski, *Talanta* **48** (1999) 1191; *idem. ibid.* **49** (1999) 943.

[68] D. Janecki, T. Michałowski, *Chem. Anal. (Warsaw)* **44** (1999) 611.

[69] D. Janecki, K. Styszko-Grochowiak, T. Michałowski, *Talanta* **49** (1999) 555.

[70] D. Janecki, T. Michałowski, M. Zieliński, *Chem. Anal.* (*Warsaw*) **45** (2000) 659.

[71] T. Michałowski, *Zesz. Nauk. UJ, Pr. Chem.* **32** (1989) 15.

[72] T. Michałowski, *Nowe koncepcje analizy stężonych roztworów elektrolitów metodą potencjometrycznego miareczkowania w układach kwasowo-zasadowych*, Rozprawy habilitacyjne, nr 165, Kraków 1989 ISBN 83-233-0315-0.

[73] T. Michałowski, *Talanta* **46** (1989) 875.

[74] T. Michałowski, *J. Chem. Educ.* **65** (1986) 181.

[75] T. Michałowski, A. Baterowicz, A. Madej, J. Kochana, *Anal. Chim. Acta* **442** (2001) 287

[76] T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, *Chemometrics: methods and applications*, Zakopane 2003, s. 436.

[77] T. Michałowski, K. Kupiec, M. Rymanowski, *Anal. Chim. Acta* **606** (2008) 172.

[78] M. Ponikvar, T. Michałowski, K. Kupiec, S. Wybraniec, M. Rymanowski, *Anal. Chim. Acta* **628** (2008) 181.

[79]T. Michałowski, B. Pilarski, M. Ponikvar-Svet, A.G. Asuero, A. Kukwa, J. Młodzianowski, *Talanta* **83** (2011) 1530.

[80] 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 .

[81] B. Nemzer, Z. Pietrzkowski, A. Spórna, P. Stalica, W. Thresher, T. Michałowski, S. Wybraniec, *Food Chemistry* **127** (2011) 42.

[82] S. Wybraniec, T. Michałowski, *J. Agric. Food Chem.* **59** (2011) 9612.

[83] S. Wybraniec, P. Stalica, A. Spórna, B. Nemzer, Z. Pietrzkowski, T. Michałowski, *J. Agric. Food Chem.* **59**(22) (2011) 12163.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

[84] J. Fan, J. Wang, C. Ye, *Talanta* **46** (1998) 1285.

[85] B. Pilarski – informacja własna.

[86] T. Michałowski – informacja własna.

[87] E. Casassas, G. Fonrodona, A. de Juan, *Inorg. Chim. Acta* **187** (1991) 187.

[88] K. Remerle, J.B.F.N. Engberts, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 5449.

[89] S.M. Chiacchiera, R.I. Cattana, J.O. Singh, J.D. Anunziata, J.J Silber, *J. Phys. Org. Chem.* **2** (1989) 631.

[90] E. Bosch, G. Fonrodona. C. Rafols, M. Roses, *Anal. Chim. Acta* **335** (1996) 291.

[91] E. Bosch, G. Fonrodona. C. Rafols, M. Roses, *Anal. Chim. Acta* **349** (1997) 367.

[92] K. Izutsu, *Electrochemistry in non-aqueous solutions*, Viley-VCH Verlag GmbH&Co, 2002.

[93] G. Scatchard, C.L. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 1278.

[94] R. Nieto, M. C. González, F. Herrero, *Am. J. Phys.* **67** (1999) 1096.

[95] M.M.H. Bhuiyan, M.H. Uddin, *J. Mol. Liq.* **138** (2008) 139.

[96] N.A. Gokcen, *J. Chim. Phys.* **94** (1997) 817.

[97] O. Redlich, A.T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* **40** (1948) 341.

[98] B.M.S. Santos, A.G.M. Ferreira, I.M.A. Fonseca, *Fluid Phase Equilibria,* **208** (2003) 1.

[99] J.D. Gomes de Oliveira, J.C.R. Reis, *Thermochim. Acta* **468** (2008) 119.

[100] J.A. Barker, *Aust. J. Chem.* **6** (1953) 207.

[101] K.C. Singh, K.C. Kalra, S. Maken, V. Gupta, *Thermochim. Acta* **275** (1996) 51.

[102] D.M. Myers, R.L. Scott, *Ind. Eng. Chem.* **55** (1963) 43.

[103] S.N. Batchelor, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 615.

[104] J.L. de Grazia, T.W. Randolph, J.A. O'Brien, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 1674.

[105] C. Carlier, T.W. Randolph, *A. I. Ch. E. J.* **39** (1993) 876.

[106] J. Zhang, J.L. Fulton, R.D. Smith, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 12331.

[107] Y.-P. Sun, C.E. Bunker, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 2430.

[108] Y.-P. Sun, C.E. Bunker, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 13778.

[109] Ch. Reichardt, *Chem. Rev.* **94** (1994) 2319.

[110] E. Buncel, S. Rajagopal, *Acc. Chem. Res.* **23**(7) (1990) 226.

[111] L.S. Prabhumirashi, D.K.N. Kutty, A.S. Bhide, *Spectrochim. Acta A* **39** (1983) 663.

[112] P. Suppan, *Chem. Phys. Lett.* **94** (1983) 272.

[113] B.R. Gayathri, J.R. Mannekutla, S.R. Inamdar, *J. Mol. Struct.* **889** (2008) 383.

[114] V. Sasirekha, V. Ramakrishna, *Spectrochim. Acta A* **70** (2008) 626.

[115] R.W. Taft, M.J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2286.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

[116] R.W. Taft, M.J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 377.

[117] M.J. Kamlet, J.L. Abboud, R.W. Taft, *J. Am. Chem. Soc*. **99** (1977) 6027.

[118] M.J. Kamlet, J.L.M. Abboud, R.W. Taft, R.W. Taft (ed.), Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 13, Interscience, New York 1981.

[119] E. Casassa, G. Fonrodona, A. de Juan, *J. Solution Chem.* **21**(2) (1992) 147.

[120] K. Dimroth, C.A. Reichardt, *Anal. Chem.* **215** (1966) 344.

[121] C. Reichardt, Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, VCH Weinheim, 1988.

[122] http://goldbook.iupac.org/ .

[123] J. Barbosa, I. Marqués, G. Fonrodona, D. Barron, R. Bergés, *Anal. Chim. Acta* **347** (1997) 385.

[124] E.R. Malinowski, Factor Analysis in Chemistry, 2nd Ed., Wiley, Interscience, New York, 1991.

[125] A. Maitra, S. Baghi, *J. Mol. Liq.* **137** (2008) 131.

[126] http://en.wikipedia.org/wiki/Hildebrand_solubility_parameter .

[127] D. Banerjee, A.K. Laha, S. Baghi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*. **85** (1995) 153.

[128] M. Józefowicz, J.R. Heldt, *Chem. Phys.* **284** (2003) 105.

[129] A. Senol, *Fluid Phase Equil.* **227** (2005) 87.

[130] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **106** (1975) 1235.

[131] V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions,* Plenum Press, New York, 1978.

[132] V. Gutmann, E. Vychere, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **2** (1966) 257.

[133] A.G. González, M.A. Herrador, A. G. Asuero, *Anal. Chim. Acta* **281**(1) (1993) 179.

[134] R. G. Pearsons, *J. Am. Chem. Soc.* **85** *(*1963) 3533.

[135] Y. J. Marcus, *Phys. Chem.* **91** (1987) 4422.

[136] I.M. Kolthoff, *Anal. Chem.* **46** (1974) 1992.

[137] I. Nowak, I. Binkowska, M. Stańczyk-Dunaj, A. Jarczewski, *Wiad. Chem.* **62**(1-2) (2008) 67.

[138] D.A. Skoog, D. M. West, F.J. Holler, S. R. Crouch, Podstawy chemii analitycznej, PWN Warszawa 2007.

[139] L.Z. Benet, J.E. Goyan, *J. Pharm. Sci.* **56** (1967) 665.

[140] A. Fini, P. De Maria, A. Guarnieri, L. Varoli, *J. Pharm. Sci.* **76** (1987) 48.

[141] A. Avdeef, J.E.A. Comer, S.J. Thomson, *Anal. Chem.* **65** (1993) 42.

[142] K. Takacs-Novak, K.J. Box, A. Avdeef, *Int. J. Pharm*. **151** (1997) 235.

BPK BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

[143] A.G. González, M.A. Herrador, *Anal. Chim. Acta* **356** (1997) 253.

[144] A. Avdeef, K.J. Box, J.E. Comer, M. Gilges, M. Hadley, C. Hibbert, W. Patterson, K.Y. Tam, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **20** (1999) 631.

[145] J. L. Beltrán, N. Sanli, G. Fonrodona, D. Barrón, G. Özkanb, J. Barbosa, *Anal. Chim. Acta* **484** (2003) 253.

[146] A. Luzar, J. Stefan, *J. Mol. Liq.* **46** (1990) 221.

[147] J. Catalan, D. Dıaz, F. Garcıa-Blanco, *J. Org. Chem.* **66** (2001) 5846.

[148] C.F. Poole, S.K. Poole, *Chromatography Today, Elsevier*, Amsterdam 1991.

[149] R. L. Mancera, M. Chalaris, K. Refsonc, J. Samios, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004) 94.

[150] A. Farajtabar, F. Gharib, *Monatsh. Chem.* **141** (2010) 381.

[151] Y. Marcus, *Chem. Soc. Rev.* **22** (1993) 409.

[152] E.D. Katz, K.Ogan, R.P.W. Scott, *J. Chromatogr.* **352** (1986) 67.

[153] E.D. Katz, C.H. Lochmüller, R.P.W. Scott, *Anal. Chem.* **61** (1989) 349.

[154] M.K. Alam, J.B. Callis, *Anal. Chem.* **66** (1994) 602.

[155] Z. Zhao, E.R. Malinowski, *Anal. Chem.* **71** (1999) 2293.

[156] S. Nigam, A. de Juan, R.J. Stubbs, S.C. Rutan, *Anal. Chem.* **72** (2000) 1956.

[157] M. Mizutani, *Z. Phys. Chem.* **116** (1925) 327.

[158] F. Rived, I. Canals, E. Bosch, M. Roses, *Anal. Chim. Acta* **439** (2001) 315.

[159] J.E. Hardcastle, R. Vermillion-Salsbury, K. Zhao, I. Jano, *J. Chromatogr. A* **763** (1997) 199.

[160] T. Hanai, K. Koizumi, T. Kinoshita, R. Arora, F. Ahmed, *J. Chromatogr. A* **762** (1997) 55.

[161] E. Bosch, C. Ráfols, M. Rosés, *Anal. Chim. Acta* **302** (1995) 109.

[162] C. Ráfols, M. Rosés, E. Bosch, *Anal. Chim. Acta* **350** (1997) 249.

[163] A. Jouyban, H.-K. Chan, B.J. Clark, W.E. Acree, *Int. J. Pharmaceutics* **246** (2002) 135.

[164] http://seacoast.sunderland.ac.uk/~hs0acu/BIO213/kd.htm .

[165] J. Barbosa, R. Bergés, I. Toro, V. Sanz-Nebot, *Talanta* **44** (1994) 1271.

[166] J. Barbosa, D. Barrón, R. Bergés, V. Sanz-Nebot, I. Toro, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93** (1997) 1915.

[167] J. Barbosa, R. Bergés, V. Sanz-Nebot, I. Toro, *Anal. Chim. Acta* **389** (1999) 43.

[168] A. Albert, E.P. Serjeant, *The Determination of Ionization Constants*, Chapman & Hall, New York 1984.

BPK BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

[169] Martell, A.E.; Motekaitis, R.J. (1992). *Determination and Use of Stability Constants*. Wiley, Chapter 4: Experimental Procedure for Potentiometric pH Measurement of Metal Complex Equilibria.

[170] K.J. Box, G. Völgyi, R. Ruiz, J.E. Comer, K. Takács-Novák, E. Bosch, C. Ràfols, M. Rosés, *Helv. Chim. Acta* **90** (8) (2007) 1538.

[171] J. Fan, X. Shen, J.Wang, *Anal. Chim. Acta* **364** (1998) 275.

[172] J. Fan, X. Shen, J.Wang, *Talanta* **49** (1999) 843.

[173] J. Ghasemi, A. Niazi, M. Kubista, *Anal. Chim. Acta* **455** (2002) 335.

[174] N.M. Ballach, E.B. Robertson, M.D. Sokołowska, *J. Chem. Soc., Faraday Transactions I* **66** (1970) 2622.

[175] R.G. Bates, Z. Pawlak, *J. Solution Chem.* **5** (1976) 213.

[176] C.H. Rochester, D.N. Wilson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **72** (1976) 2930.

[177] B. Leśniewski, Z. Pawlak, B. Przybyszewski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **80** (1984) 1769.

[178] A. Jouyban, S. Soltani, H.-K. Chan,W.E. Acree, *Thermochim. Acta* **428** (2005) 119.

[179] A. Jouyban, W.E. Acree Jr., *J. Pharm. Pharmaceut. Sci.* **9** (2006) 262.

[180] Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995, 2000, Wyd. II, praca zbiorowa pod redakcją W. Zielińskiego i A. Rajcy.

[181] T. Michałowski, S. Wybraniec, M. Ponikvar, *Chem. Anal. (Warsaw)* **53** (2008) 737.

[182] M. Perez-Urquiza, J.L. Beltrán, *J. Chromatogr. A.* **917** (2001) 331.

[183] E. Jimenez-Lozano, I. Marques, D. Barron, J.L. Beltrán, J. Barbosa, *Anal. Chim. Acta* **464** (2002) 37.

[184] T. Michałowski, A. Baterowicz, A. Wójtowicz, *Talanta* **52** (2000) 337.

[185] N.U. Perisic, A.A. Muk, V.D. Canic, *Anal. Chem.* **45** (1973) 798.

[186] L.P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **50** (1928) 2666.

[187] A.V. Zinchuk, B.C. Hancock, E.Y. Shalaev, R.D. Reddy, R. Govindarajan, E. Novak, *Europ. J. Pharm. Biopharm.* **61** (2005) 158.

[188] A.G. Asuero, M.J. Navas, D. Rosales, *Talanta* **31**(3) (1984) 233.

[189] A.G. Asuero, M.J. Navas, J.L. Jiminez-Trillo, *Talanta* **33**(2) (1986) 195.

[190] A.G. Asuero, J.L. Jimenez-Trillo, M.J. Navas, *Talanta* **33**(6) (1986) 531.

[191] A. G. Asuero, J. L. Jimenez-Trillo, M. J. Navas, *Talanta* **33**(11) (1986) 929.

[192] A. G. Asuero, G. Gonzalez, F. de Pablos, J. L. Gomez Ariza, *Talanta* **33**(7) (1988) 531.

[193] Y.-J. Seok, K.-S. Yang, S.-O. Kang, *Anal. Chim. Acta* **306** (1995) 351.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

[194] T. Michałowski, M. Toporek, K. Kokurewicz, *Czas. Techn.* **z.1-Ch/2004** (101) 85.

[195] R.M. Fuoss, T. Shedlovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 1496.

[196] A. Apelblat, *J. Mol. Liq.* **95** (2002) 99.

[197] U. Muinasmaa, C. Rafols, E. Bosch, M. Roses, *Anal. Chim. Acta* **340** (1997) 133.

[198] P. Valkó, S. Vajda, *Advanced Scientific Computing in BASIC with Aplications in Chemistry, Biology and Pharmacology*, Elsevier, Amsterdam, 1989.

[199] J. Barbosa, D. Barrón, E. Jiménez-Lozano, V. Sanz-Nebot, *Anal. Chim. Acta* **437** (2001) 309.

[200] G.M McLaughlin, K.W. Anderson, D.K. Hauffe, *High-Performance Capillary Electrophoresis*, Khaledi MG (ed.) Wiley, New York, 1998; s. 637.

[201] R. Weinberger, *Practical Capillary Electrophoresis*, Wyd. II, New York, Academic Press, 2000.

[202] L. Geiser, Y. Henchoz, A. Galland, P.-A. Carrupt, J.-L.Veuthey, *J. Separ. Sci.* **28**(17) (2005) 2374.

[203] K. Včeláková, I. Zusková, E. Kenndler, B. Gaš, *Electrophpresis, Special Issue: Fundamentals of Electrophoresis* **25**(2) (2004) 309.

[204] Y. Henchoz, J. Schappler, L. Geiser, J. Prat, P.-A. Carrupt, J.-L. Veuthey, *Analyt. Bioanalyt. Chem.* **389**(6) (2007) 1869.

[205] J. Barbosa, R. Bergés, V. Sanz-Nebot, *J. Chromatogr. A* **719** (1996) 27.

[206] I. Canals, E. Bosch, M. Rosés, *Anal. Chim. Acta* **458** (2002) 355.

[207] J.A. Cleveland, M.H. Benko, S.J. Gluck, Y.M. Walbroehl, *J. Chromatogr. A* **652** (1993) 301.

[208] S.J. Glück, J.A. Cleveland, *J. Chromatogr. A* **680** (1994) 49.

[209] G.A. Caliaro, C.A. Herbots, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **26** (2001) 427.

[210] D. Koval, V. Kasicka, J. Jiracek, M. Collinsova, T.A. Garrow, *J. Chromatogr. B* **770** (2002) 145.

[211] J. Cai, J.T. Smith, Z.E. Rasi, *J. High Resolut. Chromatogr.* **15** (1992) 30.

[212] A. Jouyban-Gharamaleki, M.G. Khaledi, B.J. Clark, *J. Chromatogr. A* **868** (2000) 277.

[213] D. Barrón, E. Jiménez-Lozano, J. Barbosa, *Anal. Chim. Acta* **415** (2000) 83.

[214] H. Wan, A. Holmén, M. Någård, W. Lindberg, *J. Chromatogr. A* **979** (2002) 369.

[215] J. Barbosa, I. Toro, V. Sanz-Nebot, *J. Chromatogr.* **823** (1998) 497.

[216] J. Barbosa, R. Bergés, V. Sanz-Nebot, *J. Chromatogr.* **823** (1998) 411.

[217] S. Hakkinen, S. Kareniampi, H. Mykkanen, I. Heinonen, A. Torronen, *Eur. Food Res. Technol.* **212** (2000) 75.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

[218] F.Z. Erdemgil, S. Şanli, N. Şanli, G. Özkan, J. Barbosa, J. Guiteras, J.L. Beltrán, *Talanta* **72** (2007) 489.

[219] V. Sanz-Nebot, I. Toro, J. Barbosa, *J. Chromatogr. A* **933** (2001) 45.

[220] S. Babić, A.J.M. Horvat, D. Mutavdžić Pavlović, M. Kaštelan-Macan, *Trends in Anal. Chem*. **26**(11) (2007) 1043.

[221] R.M. Lopes Marques, P.J. Schoenmakers, *J. Chromatogr.* **592** (1992) 157.

[222] P.J. Schoenmakers, R. Tijssen, *J. Chromatogr.* **656** (1993) 577.

[223] J.A. Lewis, D.C. Lommen, W.D. Raddatz, J.W. Dolan, L.R. Snyder, I. Molnár, *J. Chromatogr.* **592** (1992) 183.

[224] J.A. Lewis, J.W. Dolan, L.R. Snyder, I. Molnár, *J. Chromatogr*. **592** (1992) 197.

[225] C. Horváth, W. Melander, I. Molnár, *Anal. Chem.* **49** (1977) 142.

[226] E. Bosch, P. Bou, H. Allemann, M. Rosés, *Anal. Chem.* **68** (1996) 3651.

[227] M. Rosés, I. Canals, H. Allemann, K. Siigur, E. Bosch, *Anal. Chem.* **68** (1996) 4094.

[228] E. Bosch, S. Espinosa, M. Rosés, *J. Chromatogr. A* **824** (1998) 137.

[229] M. Rosés, D. Bolliet, C.F. Poole, *J. Chromatogr. A* **829** (1998) 29.

[230] I. Canals, J.A. Portal, E. Bosch, M. Rosés, *Anal. Chem.* **72** (2000) 1802.

[231] K.M. Biswas, B.C. Castle, B.A. Olsen, D.S. Risley, M.J. Skibic, J. Michael, P.B. Wright, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **49** (2009) 692.

[232] S. Wybraniec, Y. Mizrahi, *J. Chromatogr. A* **1029** (2004) 97.

[233] S. Wybraniec, *J. Chromatogr. A* **1127** (2006) 70.

[234] L. R. Snyder, J. W. Dolan, *J. Chromatogr. A* **721** (1996) 3.

[235] L. R. Snyder, J. W. Dolan, *Adv. Chromatogr.* **38** (1998) 115.

[236] M. Bartolini, C. Bertucci, R. Gotti, V. Tumiatti, A. Cavalli, M. Recanatini, V. Andrisano, *J. Chromat.* **958**(3) (2002) 556.

[237] P.C. Chiang PC, Y. Hu, *Comb. Chem. High Throughput Screen.* **12**(3) (2009) 250 http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19275530 .

[238] R. Kaliszan *et al*., 2001 IUPAC, *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 1465.

[239] R. Kaliszan, P. Haber, T. Bączek, D. Siluk, K. Valko, *J. Chromatogr. A* **965** (2002) 117.

[240] P. Wiczling, M.J. Markuszewski, R. Kaliszan, *Anal. Chem.* **76**(11) (2004) 3069.

[241] R. Kaliszan, P. Wiczling, M.J. Markuszewski, *J. Chromatogr. A* **1060** (2004) 165.

[242] P. Wiczling, P. Kawczak, A. Nasal, R. Kaliszan, *Anal. Chem.* **78** (2006) 239.

[243] P. Wiczling, M. Waszczuk-Jankowska, M.J. Markuszewski, R. Kaliszan, *J. Chromatogr. A* **1214** (2008) 109.

[244] C.A. Lucy, *J. Chromatogr. A* **739** (1996) 3.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

[245] C. Sarzanini, *J. Chromatogr. A* **956** (2002) 3.

[246] M. Peters, L. Siegfried, T. A. Kaden, *J. Chem. Soc.* **10** (1999) 1603.

[247] Z. Szakács, M. Kraszni, B. Noszál, *Anal. Bioanal. Chem.* **378** (2004) 1428.

[248] Z. Szakács, G. Hägele, R. Tyka, *Anal. Chim. Acta* **522** (2004) 247.

[249] Z. Szakács, G. Hägele, *Talanta* **62** (2004) 819.

[250] K. Popov, H. Rönkkömäki, L. Lajunen, *Pure Appl. Chem.* **78**(3) (2006) 663.

[251] S.S. Kurek, B.J. Laskowska, A. Stokłosa, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 2306.

[252] D.D. Perrin, B. Dempsey, E.P. Serjeant, pK_a Prediction for organic Acids and Bases, Chapman and Hall, New York 1981.

[253] M.J. Citra, *Chemosphere* **38** (1999) 191.

[254] L.P. Hammett, *J. Chem. Phys.* **4** (1936) 613.

[255] L. Hammett, Physical Organic Chemistry. Reaction Rates, Equilibria and Mechanisms, 2nd ed., McGraw-Hill, New York 1970.

[256] J.C. Shelley, A. Cholleti, L.L. Frye, J.R. Greenwood, M.R. Timlin, M. Uchimaya, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **25** (2007) 681.

[257] S.H. Hilal, Y. El-Shabrawy, L.A. Carreira, S.W. Karickhoff, S.S. Toubar, M. Rizk, *Talanta* **43** (1996) 607.

[258] M.J.S. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York 1969.

[259] R. Sindreu, M.L. Moyá, F.S. Burgos, A.G. Gonzalez, *J. Solution Chem.* **25** (1996) 289.

[260] L. Sooväli, I. Kaljurand, A. Kütt, I. Leito, *Anal. Chim. Acta* **566** (2006) 290.

[261]http://tera.chem.ut.ee/~ivo/HA_UT/ .

[262] S. Nag, D. Datta, *Indian J. Chem.* **46** (2007) 1263.

[263] V. Evagelou, A. Tsantili-Kakoulidou, M. Koupparis, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **31** (2003) 1119.

[264] M. Andrasi, P. Buglyo, L. Zekany, A. Gaspar, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **44** (2007) 1040.

[265] G. Völgyi, R. Ruiz, K. Box, J. Comer, E. Bosch, K. Takács-Novák, *Anal. Chim. Acta* **583** (2007) 418.

[266] R.I. Allen, K.J. Box, J.E.A. Comer, C. Peake, K.Y. Tam, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **17** (1998) 699.

[267] A. Avdeef, *Anal. Chim. Acta* **148** (1983) 237.

[268] K. Y. Tam, T. N. Krisztina, *Anal. Chim. Acta* **434** (2001)157.

[269] Şanli, N. Şanli, G. Alsancak, *Acta Chim. Slov.* **57** (2001) 980.

[270] L. Narasimham, V. D. Barhate, *Eur. J. Biochem.* **2**(1) (2011) 36.

BPK BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

[271] M. Roses, M. J. Bonet, E. Bosch, *Anal. Chim. Act*a **333** (1996) 241.

[272] H. Sjöberg, K. Karami, P. Beronius, L.-O. Sundelöf, *Int. J. Pharm.* **141** (1996) 63.

[273] D.R. Lide (Eds.) CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2007, 87th ed., Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2007. Available from: http://www.hbcpnetbase.com.

[274] http://en.wikipedia.org/wiki/Henderson%E2%80%93Hasselbalch_equation .

[275] W.D. Bancroft, *J. Phys. Chem.* **4** (1900) 274.

[276] G. Carpeni, *Can. J. Chem.* **46** (1968) 1787.

[277] W.A.E. McBryde, *Can. J. Chem.* **47** (1969) 691.

[278] S. Arrhenius, *Z. Physik. Chem.* **2** (1888) 284.

[279] S. Arrhenius, *Philos. Mag. Ser.* **5**(27) (1889) 287.

[280] S.P.L. Sorensen, *Biochem. Z.* **21** (131) (1909) 201.

[281] J.N. Butler, Ionic Equilibrium. A Mathematical Approach, Addison-Wesley, Reading, MA, 1964, s. 141.

[282] R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.* **582** (2005) 21.

[283] B.H. Van Der Schoot, P. Bergveld, *Anal. Chim. Acta* **233** (1990) 49.

[284] G. Kolossvary, *Process Biochem.* **31** (1996) 595.

[285] W. Wesołowski: Obliczenia chemiczne. W: *Biochemia : skrypt dla studentów wydziału lekarskiego*. Jan Gmiński (red.). Katowice; Mysłowice: "Ewitar" Witold Okas, 2003, s. 12.

[286] F. Kokot, J. Tatoń: Zaburzenia przemiany materii. W: *Choroby wewnętrzne : podręcznik akademicki*. Franciszek Kokot (red.). Wyd. 8, T. 2. Warszawa: Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 2004, s. 1223.

[287] L. Chatten (Ed.), Pharmaceutical Chemistry, vol. 1. Theory and Application, Edward Arnold, London, 1966, s. 127.

[288] T. Michalowski, A.G. Asuero, Formulation of the system of isohydric solutions, w druku (JASMI).

[289] J. Inczédy, Analytical Applications of Complex Equilibria, Horwood, Chichester, 1976.

[290] A. Sayago, M. Boccio, A.G. Asuero, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **34**(3) (2004) 39.

[291] A.G. Asuero, A. Sayago, A. Gonzalez, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **36** (2006) 41.

[292] http://en.wikipedia.org/wiki/Benzoic_acid.

[293] R. Hassa, J. Mrzigod, J. Nowakowski (red.): *Podręczny słownik chemiczny*. Wyd. I. Katowice: Videograf II, 2002.

[294] R.C. Tung, W.F. Bergfeld, A. T. Vidimos, B. K. Remzi, *Am. J. Clin. Dermatol.* **1**(2) (2000) 81.

[295] E.J. Van Scott, C.M. Ditre, R.J. Yu, *Clin. Dermatol.* **14**(2) (1996) 217.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

[296] C. M. Ditre, T. D. Griffin, G. F. Murphy, H. Sueki, B. Telegan, W. C. Johnson, R. J. Yu, E. J. Van Scott, *J. Am. Acad. Dermatol*. **34**(2) (1996) 187.

[297] E. J. Van Scott, R. J. Yu, *Arch. Dermatol.* **110**(4) (1874) 586.

[298] E. J. Van Scott, R. J. Yu, *J. Am. Acad. Dermatol.* **11**(5) (1984) 867.

[299] W. P. Smith, *Int. J. Cosmetic Sci.* **18**(2) (1996) 75.

[300] C. P. Clark, *Clin. Plast. Surg.* **23**(1) (1996) 49.

[301] M. E. K. Kraeling, R. L. Bronaugh, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **48** (1997) 187.

[302] E. J. Van Scott, R. J. Yu, *Cutis.* **43**(3) (1989) 222.

[303] R.J. Yu, E.J. Van Scott, *J. Cosmet. Dermatol.* **3**(2) (2004) 76.

[304] P.L. Putten, *Antonie van Leeuwenhoek* **45**(4) (1979) 622.

[305] P. A. Mackowiak, *Clin. Infect. Dis.* **31** (2000) 154.

[306] http://en.wikipedia.org/wiki/Salicylic_acid .

[307] P.E. Grimes, *Dermatol. Surg.* **25**(1) (1999) 1999.

[308] A. Al-Bawab, S. E. Friberg, *Int. J. Cosmetic Sci.* **26**(3) (2004) 139.

[309] http://pl.wikipedia.org/wiki/Witamina_PP.

[310] http://en.wikipedia.org/wiki/Fumaric_acid.

[311] http://research.chem.psu.edu/brpgroup/pKa_compilation.pdf.

[312] http://www.drugbank.ca/drugs/DB00936.

[313] L.G. Sillen, A.E. Martel, *Stability constants of metal-ion complexes,* Spec. publ. 17. London, Great Britain: The Chemical Society; 1986.

[314] M.R.Wright, An Introduction to Aqueous Electrolyte Solutions, 1st Edition, Wiley, 2007.

[315] M.S.K. Niazi, J. Mollin, S. Ghosh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60** (1987) 2605.

[316] J.I. Partanen, P.M. Juusola, P.O. Minkkinen, *J. Sol. Chem.* **30** (2001) 443.

[317] http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=243#x27.

[318] K. Kashiwagi, R. Sugise, T. Shimakawa, T. Matuura, M. Shirai, *J. Mol. Catal. A Chem.* **264** (2007) 9.

[319] R.M. Kettler, D.J. Wesolowski, D.A. Palmer, *J. Sol. Chem.* **24** (1995) 385.

[320] K. Sarmini, E. Kenndler, *J. Biochem. Biophys. Methods* **38** (1999) 123.

[321] http://en.wikipedia.org/wiki/Malonic_acid.

[322] R.P. Bell, P. de Paria, *Trans. Faraday Soc.* **66** (1970) 930.

[323] J.P. Guthrie, *Can. J. Chem.* **57** (1979) 1177.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

[324] B.A. Ingelse, J.C. Reijenga, H.A. Claessens, F. Everaerts, M. Flieger, *J. High Resolut. Chromatogr.* **19** (1996) 225.

[325] J. Bjerrum et. al., Stability Constants, *Chemical Society,* London 1958.

[326] R. Yanping, M. Qinglan, Z.L.L. Yu, W. Liufang, *Polyhedron* **14** (1995) 2979.

[327] J.J. Klingenberg, D.S. Knecht, A.E. Harrington, R.L. Meyer, *J. Chem. Eng. Data* **23**(261) (1978) 327.

[328] http://www.zirchrom.com/organic.htm.

[329] http://en.wikipedia.org/wiki/Maleic_acid.

[330] http://en.wikipedia.org/wiki/Tartaric_acid.

[331] C.A. Appleby, B.A. Wittenberg, J.B. Wittenberg, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **70**(2) (1973) 564.

[332] J.-C. Halle, J. Lelievre, F. Terrier, *Can. J. Chem.* **74** (1996) 613.

[333] http://ajpcell.physiology.org/content/293/6/C1773.full.

[334] http://en.wikipedia.org/wiki/Phthalic_acid.

[335] http://en.wikipedia.org/wiki/Citric_acid.

[336] http://en.wikipedia.org/wiki/Chloroacetic_acid.

[337] http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/acidity2.htm.

[338] http://en.wikipedia.org/wiki/Glycolic acid.

[339] S. Yunhai, S. Houyong, L. Deming, L. Qinghua, Ch. Dexing, Z. Yongchuan, *Sep. Purif. Technol.* **49** (2006) 20.

[340] http://en.wikipedia.org/wiki/Acid_dissociation_constant.

[341] R.-S. Juang, R.-T. Wu, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **66** (1999) 160.

[342] J. Inczedy, Complexation Equilibria in Analytical Chemistry, Scientific Publishers, Warsaw, Poland, 1979.

[343] F.H. MacDougall, M. Allen, *J. Phys. Chem.* **46** (1942) 730.

[344] M. Perakyla, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999) 5643.

[345] http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pim352.htm.

[346] B.A. Dawa, J.A. Gowlan, *Can. J. Chem.* **56** (1978) 2567.

[347] J.M. Hornback, Organic Chemistry, Wydanie 2, Thomson Brooks/Cole, Australia, 200.

[348] http://www.nucelle.com/pdf/article.pdf.

[349] R. Tauler, I. Marques, E. Casassas, *J. Chemometr.* **12** (1998) 55.

[350] D. Dyrssen, L.G. Sillén, *Tellus* **19** (1967) 113.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

16. SPIS DOROBKU NAUKOWEGO

16.1. Publikacje

1. T. Michałowski, B. Pilarski, A. Dobkowska, J. Młodzianowski, *Wiad. Chem.* **54** (2010) 124.

2. B. Pilarski, A. Dobkowska, H. Foks, T. Michałowski, *Talanta* **80**(3) (2010) 1073.

3. T. Michałowski, B. Pilarski, A.G. Asuero, A. Dobkowska, *Talanta* **82**(5) (2010) 1965.

4. T. Michałowski, B. Pilarski, A.G. Asuero, A. Dobkowska, S. Wybraniec**,** *Talanta* **86** (2011) 447, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914011007867.

Publikacje wysłane do druku

5. T. Michałowski, B. Pilarski, A.G. Asuero, A. Dobkowska, M. Lewandowska, Compact Approach to Carbonate Alkalinity and Total Alkalinity

16.2. Wystąpienia konferencyjne

1. K. Mędrzycka, S. Pastewski, **A. Dobkowska**, Micellar solubilization of mineral and synthetic oils in nonionic surfactant solutions w: SURUZ 2007 : International Scientific Conference "Surfactants and Dispersed Systems in Theory and Practice" proceedings, Książ, 22-24 maja, 2007 .

52. Zjazd PTCh i SITPChem, Łódź, 12-16 września 2009

2. T. Michałowski, B. Pilarski, **A. Dobkowska**, J. Młodzianowski, Modelowanie matematyczne i badania fizykochemiczne równowag kwasowo-zasadowych w rozpuszczalnikach binarnych, wykład (T.M) SL-07-03.

3. A. Dobkowska, B. Pilarski, H. Foks, T. Michałowski, Wyznaczanie równowag kwasowo-zasadowych w układach binarnych, **OC-07-06 prezentacja ustna (A.D.)**.

4. B. Pilarski, **A. Dobkowska**, H. Foks, T. Michałowski, Acid-base properties of pyridine and pyrazine carboxylic acids in binary-solvent systems, poster PC-07-33.

5. T. Michałowski, **A. Dobkowska**, Uogólniony równoważnik chemiczny a równoważnik chemiczny, poster PC-05-55.

6. T. Michałowski, M. Ponikvar-Svet, K. Kupiec, **A. Dobkowska**, A. Spórna, A. Kojta, A comparative study on the modified Gran methods, poster PC-07-29.

7. T. Michałowski, M. Ponikvar-Svet, K. Kupiec, A. Kojta, Paweł Stalica, **A. Dobkowska**, Applicability of the modified Gran methods for calibration of redox electrodes purpose, poster PC-07-28.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

8. B. Pilarski, **A. Dobkowska**, T. Michałowski, A. Kojta, Badania równowag kwasowo-zasadowych hydroksykwasów o znaczeniu farmaceutycznym w układach z rozpuszczalnikami binarnymi, poster PC-07-34.

9. T. Michałowski, B. Pilarski, M. Ponikvar-Svet, A. Kojta, **A. Dobkowska**, Badania układów redoksowych typu Biełousowa-Żabotyńskiego (B-Z) i Briggsa-Rauschera (B-R) w aspekcie analitycznym, poster PC-07-27.

VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej, Kraków, 4-9 lipca 2010

10. T. Michałowski, B. Pilarski, **A. Dobkowska**, J. Młodzianowski, *Modelowanie matematyczne i badania fizykochemiczne równowag kwasowo-zasadowych w binarnych układach rozpuszczalników,* **KA-6, prezentacja ustna (A.D.)**.

11. T. Michałowski, A. Spórna, **A. Dobkowska**, P. Stalica, *Określanie warunków stałości pH przy mieszaniu dwóch układów kwasowo-zasadowych*, poster PA-2.

12. T. Michałowski, Bogusław Pilarski, **A. Dobkowska**, Badania trwałości kompleksów w układach binarnych wodno-organicznych (część 1), poster PA-3.

13. T. Michałowski, Bogusław Pilarski, **A. Dobkowska**, Badania trwałości kompleksów w układach binarnych wodno-organicznych (część 2), poster PA-4.

14. T. Michałowski, B. Pilarski, **A. Dobkowska**, M. Toporek, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, S. Wybraniec, A. Spórna, P. Stalica, *Symulacja komputerowa złożonych procedur analitycznych na przykładzie optymalizacji warunków miareczkowania pH-statycznego*, poster PE-4.

53. Zjazd PTCh i SITPChem, „Życie to chemia", Gliwice, 14-19 września 2010

15. T. Michałowski, B. Pilarski, **A. Dobkowska**, *Badania układów elektrolitycznych z rozpuszczalnikami binarnymi*, wykład (TM) S07_WS_2.

16. A. Dobkowska, T. Michałowski, B. Pilarski, S. Wybraniec, A. Spórna, P. Stalica, *Nowa metoda wyznaczania oraz walidacji stałych dysocjacji kwasów,* **S05_KS7**, **prezentacja ustna (A.D.)**.

17. A. Dobkowska, T. Michałowski, B. Pilarski, A. Kukwa, A. Spórna, S. Wybraniec, P. Stalica, *Dalsze modyfikacje metod Grana w zastosowaniu do kalibracji elektrod wskaźnikowych*, poster S05_P36.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

17. ZAŁĄCZNIKI

17.1. Spis załączników

Załącznik 1: T. Michałowski, B. Pilarski, A. Dobkowska, J. Młodzianowski, Modelowanie matematyczne i badania fizykochemiczne równowag kwasowo-zasadowych w układach binarnych rozpuszczalników, *Wiad. Chem*. **54** (2010) 124.

Załącznik 2: B. Pilarski, A. Dobkowska, H. Foks, T. Michałowski, Modelling of acid-base equilibria in binary-solvent systems: A comparative study, *Talanta* **80**(3) (2010) 1073.

Załącznik 3: T. Michałowski, B. Pilarski, A.G. Asuero, A. Dobkowska, A new sensitive method of dissociation constans determination based on the isohydric solutions principle, *Talanta* **82**(5) (2010) 1965.

Załącznik 4: T. Michałowski, B. Pilarski, A.G. Asuero, A. Dobkowska, S. Wybraniec**,** Determination of dissociation parameters of weak acids in different media according to the isohydric method, *Talanta* **86** (2011) 447.

Załącznik 5: T. Michałowski, B. Pilarski, A.G. Asuero, A. Dobkowska, M. Lewandowska, Compact Approach to Carbonate Alkalinity and Total Alkalinity, w druku.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ