



POLITECHNIKA KRAKOWSKA
im. Tadeusza Kościuszki
WYDZIAŁ INŻYNIERII I TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

PRACA DOKTORSKA

mgr Maciej Rymanowski

Modelowanie matematyczne i badanie złożonych układów analitycznych

Praca została wykonana
w Zakładzie Chemii Analitycznej
Instytutu Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechniki Krakowskiej

**Promotor pracy:
dr hab. Tadeusz Michałowski, prof. PK**

Kraków 2007



Dziękuję przede wszystkim mojemu promotorowi Panu prof. Tadeuszowi Michałowskiemu, za troskliwą opiekę, cierpliwość, wyrozumiałość, cenne rady i wskazówki.

Serdeczne podziękowania składam Panu mgr Marcinowi Toporkowi, z którym miałem przyjemność przez długi czas współpracować, za wartościowe dyskusje i nieocenioną pomoc.

Dziękuję wszystkim pracownikom Zakładu Chemii Analitycznej Politechniki Krakowskiej.

Gorące i serdecznie podziękowania składam moim ukochanym rodzicom, siostram, a także Panu Władysławowi Wiąckowi.

Za okazaną pomoc pragnę z całego serca podziękować Kierownikowi Internatu Technikum Kolejowego Panu mgr inż. Andrzejowi Mołoko, a także Grzegorzowi Woźnemu oraz wszystkim moim przyjaciołom i znajomym poznanym w trakcie studiów.

Za udzieloną pomoc i wyrozumiałość dziękuję Panu kom. Markowi Rychelowi, Panu Jerzemu Sołtysowi oraz wykładowcom i słuchaczom II Kompanii kursu KP VII/06 Szkoły Policji w Pile.

Chciałbym w tym miejscu podziękować także mojej nauczycielce z SP Borowa pani mgr inż. Jadwidze Dybie, której solidna praca i olbrzymie zaangażowanie spowodowały, że rozpoczęła się moja przygoda z chemią.

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

Maciej Rymanowski

SPIS TREŚCI

I. CZĘŚĆ PRZEGLĄDOWA

1. WSTĘP	3
2. PRZEDMIOT I CEL PRACY	7
3. METODOLOGIA PROWADZONYCH BADAŃ.....	10
4. MODELOWANIE MATEMATYCZNE.....	11
4.1. Pojęcie modelu	11
4.2. Istota modelowania matematycznego	12
4.3. Etapy modelowania matematycznego	15
4.3.1. Sformułowanie celów modelowania	16
4.3.2. Wybór kategorii modelu i określenie jego struktury	16
4.3.3. Identyfikacja modelu.....	16
4.3.4. Algorytmizacja obliczeń	17
4.3.5. Weryfikacja modelu	18
4.4. Budowa modeli matematycznych na podstawie praw zachowania.....	19
5. SYMULACJA KOMPUTEROWA	21
6. KOMPUTERY I PROGRAMY STOSOWANE W PRACY	23
7. OPTYMALIZACJA.....	25
7.1. Ogólna charakterystyka zadań optymalizacji parametrycznej	25
7.2. Biblioteka procedur <i>Optimization Toolbox</i>	26
7.3. Metoda najmniejszych kwadratów (MNK).....	27
8. RÓWNOWAGI W ROZTWORACH WODNYCH.....	29
8.1. Wprowadzenie.....	29
8.2. Parametry fizykochemiczne w układach równowagowych	30
9. METODY OBLICZANIA STĘŻEŃ RÓWNOWAGOWYCH W UKŁADACH ELEKTROLITYCZNYCH	34
9.1. Metody wykorzystujące wyłącznie zależności funkcyjne.....	34
9.2. Metody wykorzystujące wspomaganie komputerowe	39
9.3. Uogólniona metoda bilansowania układów elektrolitycznych Michałowskiego – <i>Generalised Approach to Electrolytic Systems (GATES)</i>	39
10. POTENCJOMETRIA I ELEKTRODY JONOSELEKTYWNE	45
10.1. Zasada i podział metod potencjometrycznych.....	45
10.2. Elektrody stosowane w pomiarach potencjometrycznych.....	45
11. MIARECZKOWANIE POTENCJOMETRYCZNE.....	47
11.1. Krzywe miareczkowania potencjometrycznego	47
11.2. Warunki miareczkowań potencjometrycznych.....	48
11.3. Klasyfikacja metod opracowywania wyników pomiarowych	49
11.4. Metody graficzne	49
11.5. Metody numeryczne I	50
11.6. Metody numeryczne II.....	50

11.6.1. Metoda Grana I i II oraz zmodyfikowana metoda Grana I.....	50
11.6.1.1. Metoda Grana II.....	51
11.6.1.2. Przybliżenia funkcji $\ln(1+x)$	56
11.6.1.3. Oryginalna i zmodyfikowana metoda Grana I.....	62
11.6.2. Miareczkowanie pH–statyczne	64

II. BADANIA SYMULACYJNE

12. OPIS ZAPROJEKTOWANYCH PROGRAMÓW I SCHEMAT PROWADZONYCH OBLICZEŃ.....	67
13. SYMULACJA PROCESU MIARECZKOWANIA REDOKS	83
14. METODA GRANA II W WERSJI UPROSZCZONEJ.....	93
15. METODA GRANA II W WERSJI PEŁNEJ.....	139
16. METODA GRANA I W WERSJI UPROSZCZONEJ	173
17. METODA GRANA I W WERSJI PEŁNEJ	208
18. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	239
19. LITERATURA	245
20. SPIS DOROBKU NAUKOWEGO	252
20.1. Publikacje	252
20.2. Wystąpienia konferencyjne	253
21. ZAŁĄCZNIKI	256
21.1. Programy	256
21.2. Publikacje	290

I. CZĘŚĆ PRZEGLĄDOWA

1. WSTĘP

Termodynamiczny opis układów elektrolitycznych i obliczenia związane z wyznaczaniem stężeń różnych form pozostających ze sobą w stanie równowagi są szeroko stosowane w różnych zagadnieniach chemicznych takich jak: selektywne kompleksowanie anionów lub kationów metali; chemia bionieorganiczna; kataliza; zastosowania kliniczne; tworzenie kompleksów mieszanych i makrocyklicznych; badania związane z technikami NMR i inne [1–3].

Obecny poziom rozwoju techniki komputerowej stwarza określone możliwości jej zastosowania. Wzrasta też liczba problemów, możliwych do pełnego opisania tylko dzięki zastosowaniu nowych algorytmów i wydajnych metod obliczeniowych. Do takich ważnych zagadnień należą problemy związane z równowagami w wodnych roztworach elektrolitów. Najnowocześniejsze metody chemometryczne wykorzystujące termodynamiczny opis tych układów i analizę równowagową, polegają na układaniu bilansów, przy wykorzystaniu całej dostępnej wiedzy fizykochemicznej o badanym układzie i rozwiązywaniu powstałych w ten sposób układów równań z wykorzystaniem iteracyjnych programów komputerowych. To całościowe podejście do tego zagadnienia umożliwia przeprowadzenie kompletnej analizy specjacyjnej, czyli określenie zawartości poszczególnych form obecnych w roztworze. Pozwala to m.in. śledzić zmiany stężeń tych form w trakcie miareczkowania i ułatwia wyjaśnianie procesów zachodzących w układzie. Analiza specjacyjną daje też możliwość oceny efektywności (wydajności) reakcji chemicznych.

Sformułowana przez Michałowskiego uogólniona metoda bilansowania układów elektrolitycznych – *Generalised Approach to Electrolytic Systems (GATES)* [4–15] umożliwia szczegółowy opis każdego układu elektrolitycznego, o dowolnym stopniu złożoności z wykorzystaniem całej dostępnej wiedzy fizykochemicznej dotyczącej danego układu. Układ nieredokсовy opisuje się za pomocą bilansu ładunkowego i bilansów stężeniowych. Opis układu redokсового wymaga uwzględnienia, obok bilansu ładunkowego i bilansów stężeniowych, także uogólnionego bilansu elektronowego, w wersji podanej przez Michałowskiego [16,17]. Odpowiednio dobrany (pełny) zestaw bilansów pozwala na formułowanie poprawnych i pełnych zależności funkcyjnych (modelowanie matematyczne) dotyczących analizowanego problemu.

Badania wykorzystujące analizę równowagową i oparte na metodologii opracowanej przez Michałowskiego były stosowane w zagadnieniach dotyczących miareczkowań potencjometrycznych [14], oznaczeń spektrofotometrycznych [19–20], opisu układów redoksowych [17,21], wyznaczania stałych równowagi [11,22], w badaniach związanych z rozpuszczalnością substancji w układach wielofazowych [23,24], a także w oznaczeniach wykonywanych przy zastosowaniu metod Grana [25,26]. Jednak obszary ich możliwych zastosowań są o wiele bardziej rozległe [1].

Bilanse tworzą w ogólnym przypadku układ nieliniowych równań algebraicznych, które rozwiązywane są za pomocą iteracyjnych programów komputerowych. Do obliczeń można wykorzystywać zasadniczo dowolny program optymalizujący taki układ równań.

W pracy doktorskiej, programy realizujące obliczenia związane w analizą równowagową były początkowo przygotowywane w środowisku FORTRAN, z wykorzystaniem biblioteki MINUIT [27]. W dalszym etapie opracowano programy w nowocześniejszym i powszechnie dziś stosowanym w pracach naukowo–badawczych środowisku obliczeniowym MATLAB. Dzięki dostępowi do wydajnych algorytmów obliczeniowych i mechanizmów analizy wyników środowisko to umożliwia szybkie i efektywne przeprowadzanie bardzo złożonych obliczeń [28–36].

Podstawowa konstrukcja zaprojektowanych programów dostosowuje się do konkretnych układów elektrolitycznych; ogólny schemat algorytmiczny pozostaje zasadniczo niezmienny. Przygotowane programy realizują zautomatyzowany proces analityczny, połączony z wizualizacją wyników. Przykłady wykorzystywanych programów zamieszczono w załącznikach do pracy doktorskiej. Są one również dostępne w wersji elektronicznej [37].

Z przeglądu danych literaturowych wynika, że – jak dotąd – za wyjątkiem grupy prof. Michałowskiego – nikt nie opracował i nie dysponuje wystarczająco rozwiniętym aparatem teoretycznym (GATES) oraz odpowiednio zaprojektowanymi programami komputerowymi umożliwiającymi prowadzenie badań dotyczących symulacji układów elektrolitycznych, w których mogą zachodzić równocześnie wszystkie cztery podstawowe typy reakcji chemicznych. Szczegółowe wyniki analizy takich złożonych układów elektrolitycznych przedstawiono w niniejszej pracy.

W klasycznym układzie pracy doktorskiej wyróżniane są dwie główne części: część teoretyczna i część doświadczalna. Układ niniejszej rozprawy odbiega w dużym stopniu od tego standardu. Podaje dwa zasadnicze powody stanowiące uzasadnienie tego stanu rzeczy. Po pierwsze, niniejsza praca doktorska ma w swoich założeniach charakter teoretyczno–

symulacyjny, w związku z tym brak jest w niej typowej części doświadczalnej. Praca ta jest również wielowątkowa, w ramach niniejszej rozprawy pracowano nad kilkoma zagadnieniami, główne z nich to: symulacja przebiegu miareczkowania klasycznego (patrz Załącznik 9), oraz pH–statycznego (patrz Załączniki 6, 8) w różnych typach układów analitycznych, badanie oznaczeń przeprowadzanych z wykorzystaniem metod Grana w różnych układach analitycznych (Załącznik 7). Zagadnieniami tymi zajmowano się na przestrzeni kilku lat studiów związanych z przygotowaniem materiału do niniejszej rozprawy doktorskiej. Stąd też są one opracowane w różnym stopniu, co wpływa na sposób ich prezentacji w obrębie niniejszej rozprawy doktorskiej. I tak, zagadnienia związane z symulacją miareczkowania klasycznego i pH–statycznego zostały już obszernie i szczegółowo opracowane i stały się przedmiotem kilku wydanych publikacji i wystąpień konferencyjnych. (patrz Załączniki 6, 8–9 oraz Rozdział 20). Podobnie sytuacja przedstawia się w przypadku zagadnień związanych z wykorzystaniem metod Grana w różnych układach analitycznych, głównie nieredoksowych. Zagadnieniom tym została poświęcona przeglądowa praca [26] (patrz Załącznik 7). Najnowsze w stosunku do pozostałych problemów są zagadnienia związane z wykorzystaniem różnych wariantów metod Grana w układach redoksowych. Zagadnienia te są powiązane ze sobą w różny sposób i na różnych płaszczyznach. Pozornie może wydawać się, że niektóre z nich mogą stanowić odrębną całość. Czynnikiem, który zespala je wszystkie razem jest wykorzystywana przy ich opracowywaniu uogólniona metoda opracowania układów elektrolitycznych wg Michałowskiego (GATES). Podobnie częścią łączącą wszystkie wspomniane wyżej zagadnienia jest sposób rozwiązywania sformułowanych na podstawie GATES problemów wymagający stosowania iteracyjnych programów komputerowych. Zasady działania tych programów są w przypadku wszystkich wymienionych wyżej zagadnień bardzo zbliżone do siebie. (patrz Załączniki 1–5).

Niniejsza rozprawa doktorska składa się z dwóch części, nazwanych przeglądową i symulacyjną. Podział ten jest jednak umowny. Zagadnienia związane z wykorzystaniem metod Grana w różnych układach, głównie nieredoksowych, jak również zagadnienia związane z miareczkowaniem pH–statycznym, mimo iż oparte na symulacji, zostały przesunięte do części opisowej i przedstawione w sposób ogólny. Są one jednak omówione dokładnie w opublikowanych już pracach dołączonych do rozprawy doktorskiej.

W części symulacyjnej skupiono się na opisie badań związanych z wykorzystaniem różnych wariantów metody Grana w wybranych układach redoks. W obliczeniach tych wykorzystano po raz pierwszy środowisko obliczeniowe MATLAB. Autor wyszedł więc

z założenia, że praca doktorska, chociaż z założenia teoretyczna, powinna być nie tylko suchym opisem otrzymanych wyników, lecz także powinna mieć także charakter użytkowo–narzędziowy. Dlatego też zdecydowano się na szczegółowe przedstawienie zagadnień związanych z badaniami symulacyjnymi bazującymi zarówno na uogólnionej metodzie bilansowania układów elektrolitycznych Michałowskiego (GATES), jak i jej zastosowaniu w modelowaniu matematycznym oznaczeń wykonywanych metodą Grana.

Dokładnie potraktowano problemy związane z przygotowaniem i działaniem odpowiednich skryptów MATLAB–a, a także opisano odpowiednie fragmenty kodu sterujące poszczególnymi zadaniami obliczeniowymi. Rozwiązania kolejnych szczegółowych zagadnień, jako że zostały one opracowane przez autora, który nie jest informatykiem, być może nie są optymalne z punktu widzenia struktury programu i czasu obliczeń, jednak umożliwiają pełną realizację postawionych celów symulacyjnych. Do pracy dołączono kilka skryptów. Pierwsze z nich, to trzy bardzo proste przykłady napisane w różnych programach, które pomogą czytelnikowi nie zaznajomionemu wcześniej z prowadzeniem odnośnych obliczeń, na szybkie zapoznanie się z cyklicznymi obliczeniami realizowanymi w procesie symulacji miareczkowania. Pozwala to na zaadaptowanie opracowanych skryptów do własnych celów zarówno badawczych, jak i dydaktycznych. Dwa kolejne, trzyczęściowe załączniki są przykładami bardziej zaawansowanego i rozbudowanego zastosowania programów realizujących obliczenia według tych samych, wypracowanych zasad. W części tej przedstawiono kolejno wyniki przeprowadzonej systematycznej analizy możliwości wykorzystania czterech opracowanych w ramach rozprawy doktorskiej wariantów metod Grana, dla dwu rozważanych szczegółowo układów. Rozpatrzono łącznie dwanaście przypadków i przeprowadzono w sumie ponad 30 000 cykli obliczeniowych. (patrz Rys. 12.1).

2. PRZEDMIOT I CEL PRACY

Punktem wyjścia do modelowania matematycznego i badania złożonych układów elektrolitycznych jest opracowana przez Michałowskiego uogólniona metoda bilansowania układów elektrolitycznych (GATES), której szerszy opis przedstawiono w Rozdziale 9. U podstaw tej metody leży sformułowanie odpowiedniego zestawu bilansów dla analizowanego układu, zgodnie z wypracowanymi dla tej metody regułami ich tworzenia. Bilanse z matematycznego punktu widzenia stanowią układ nieliniowych równań algebraicznych. Otrzymane równania bilansowe w zależności od rozważanego problemu i stopnia złożoności układu, można wykorzystywać w dwojaki sposób:

1. Tworzenie odpowiednich kombinacji liniowych otrzymanych równań bilansowych i ich ewentualne dalsze przekształcenia (*modelowanie matematyczne*),.
2. Rozwiązanie utworzonego układu równań bilansów z wykorzystaniem metod optymalizacyjnych, które umożliwiają symulację (*badanie*) procesów zachodzących podczas miareczkowania.

Oba te warianty odnoszące się do równań bilansowych stosowano w problemach rozpatrywanych w pracy doktorskiej. Pierwszy z nich umożliwia m.in. wyprowadzanie równań metod Grana I i II w różnych typach układów analitycznych. Szeroki opis tych zagadnień przedstawiono w pracy [26] (patrz Załącznik 7). Drugi ze sposobów wykorzystania równań bilansowych stosowano przede wszystkim w zagadnieniach dotyczących substancji zachowujących się jak nietypowe kwasy lub zasady Brönsteda [38] (patrz Załącznik 9) oraz problemach dotyczących miareczkowania pH–statycznego [39, 40] (patrz Załączniki 6 i 8).

Z uwagi, na fakt, że wyżej wymienione zagadnienia zostały opracowane i są przedmiotem wydanych już publikacji, w celu uniknięcia podwójnego nakładu pracy, w tekście rozprawy doktorskiej zdecydowano się jedynie na krótki opis sygnalizujący poruszane w załączonych pracach problemy badawcze. W zamian za to do rozprawy dołączono wydrukowane teksty wydanych publikacji, zawierające pełny opis wyżej wymienionych zagadnień.

Niemal we wszystkich zagadnieniach, których traktują załączone prace (patrz Załączniki 6–9) stosowano alternatywnie jeden z dwu wymienionych sposobów podejścia do zestawu bilansów, sformułowanego zgodnie z regułami GATES. Główną część rozprawy doktorskiej poświęcono natomiast najpóźniej opracowanym zagadnieniom związanym z modelowaniem oznaczeń przy wykorzystaniu zmodyfikowanych (poprzez zastosowanie

przybliżenia Michałowskiego) metod Grana I i II w układach redoksowych. Wyniki całości przeprowadzonych obliczeń dotyczących tych zagadnień nie zostały jeszcze opublikowane. W problemach tych rozwiązywano odpowiedni układ bilansów z wykorzystaniem metod optymalizacyjnych, co pozwalało na symulację przebiegu miareczkowania redoks, a ponadto na podstawie zestawu wybranych bilansów wyprowadzono równania zmodyfikowanych metod Grana I i II. Wyniki otrzymane w pierwszym etapie stanowiły więc podstawę dopasowania krzywej odpowiedniego modelu funkcji Grana I lub Grana II. Zagadnienia te stanowią, zatem pierwszy rozbudowany przykład podwójnego zastosowania uogólnionej metody bilansowania układów elektrolitycznym Michałowskiego (GATES). (*modelowanie matematyczne i badanie*).

Wyjaśnienia wymaga również użycie w tytule rozprawy określenia „*złożone układy elektrolityczne*” tak, aby czytający niniejszą rozprawę nie odnieśli wrażenia, że jest to nadużycie. Rozpatrywanych w ramach pracy doktorskiej roztworów elektrolitów nie sposób nawet porównywać z takimi złożonymi układami jak chociażby płyny ustrojowe organizmu czy wody powierzchniowe. Biorąc jednak pod uwagę złożoność układów jakie udało się do tej pory opisać dzięki uogólnionej metodzie bilansowania układów elektrolitycznych Michałowskiego (GATES) oraz możliwości jej dalszego wykorzystania, na tle możliwości i rozwiązań stosowanych do tej pory przez autorów w renomowanych czasopismach międzynarodowych, określenie to jest w przekonaniu autora ze wszech miar poprawne i w pełni uzasadnione (szerszy opis tych problemów zawarto w Rozdziale 9).

W odniesieniu do problemów związanych z wykorzystaniem metod Grana w układach redoksowych zasadniczym celem badań było:

1. Opracowanie odpowiednich programów komputerowych zawierających algorytmy umożliwiające symulacje izotermicznych procesów quasistatycznych zachodzących w układach, w których przeprowadzana jest analiza miareczkowa. Programy takie, umożliwiające przeprowadzanie cyklicznych obliczeń z jednoczesną wizualizacją otrzymywanych wyników, mogłyby zastąpić programy pisane dotąd w języku FORTRAN.
2. Rozszerzenie metod Grana na wybrane układy redoksowe, przy zastosowaniu opracowanej wcześniej metodologii badań opartej na analizie równowagowej. Składało się na to:
 - Wyprowadzenie różnych wariantów zmodyfikowanych metod Grana I i II.

- Opracowanie programów umożliwiających nie tylko pełne odtworzenie procesu miareczkowania redoks, ale także odtworzenie całego procesu oznaczania metodami Grana z wykorzystaniem opracowanych równań (patrz Rys. 12.1);
- Modyfikacja opracowanych programów tak, aby możliwa była symulacja szeregu równoległych miareczkowań (patrz Rys. 12.2)
- Sprawdzenie oddziaływań wybranych czynników mogących wpływać na wyniki oznaczeń;
- Porównanie opracowanych wariantów metod Grana oraz konfrontacja z danymi literaturowymi.

Wykorzystywana w ramach pracy doktorskiej metoda pozwala na symulacje procesów, w których zachodzą jednocześnie wszystkie cztery podstawowe typy reakcji analitycznych. Możliwe jest to dzięki opracowanemu przez Michałowskiego pojęciu uogólnionego bilansu elektronowego [16,17,41], który stanowił brakujące ogniwo, wymagane do pełnego termodynamicznego opisu układów elektrolitycznych.

Obliczenia oparte na wykorzystaniu uogólnionej metody Michałowskiego (GATES) są bardzo użyteczne także przy modelowaniu oznaczeń metodami Grana (optymalizacja a priori). Ich wykorzystanie pozwala na sformułowanie odpowiednich równań opisujących wszystkie dotychczasowe zastosowania tych metod w różnych typach układów [26]. W układach redoks metody Grana są rzadko stosowane. Poza [25], można wskazać jedynie kilka prac, w których próbowano wykorzystać metodę Grana II z użyciem algorytmów, obejmujących jedynie składniki wchodzące w skład zapisu równania reakcji, a zatem nie uwzględniające całej złożoności układu tj. wpływu innych składników, np. czynników kompleksujących. Na bazie uogólnionego modelu wprowadzono i szczegółowo przetestowano zmodyfikowane (poprawione) równania dla metod Grana (I i II) w rozważanych, typowych układach redoksowych.

3. METODOLOGIA PROWADZONYCH BADAŃ

Ogólnie rzecz biorąc na przeprowadzone badania składa się:

- **Modelowanie komputerowe** – oparte na układzie bilansów, stanowiących nieliniowy układ równań algebraicznych. Powstały układ równań rozwiązywany jest z wykorzystaniem odpowiednich procedur (algorytmów) optymalizacyjnych. Wymaga to napisania odpowiedniego programu komputerowego. Początkowo zadania to realizowano przy wykorzystaniu fortranowskiej procedury MINUIT (*Function Minimization and Error Analysis*) wykorzystującej algorytm Levenberga–Marquadta. Następny etap stanowiło zaadaptowanie powszechnie stosowanego w obliczeniach naukowo–technicznych środowiska MATLAB (*Optimization Toolbox*), wykorzystującego algorytm „*trust region*”–zmodyfikowany algorytm Levenberga–Marquadta. Możliwe jest również wykorzystanie innych programów takich jak: MAPLE i MATHEMATICA. Jako przykłady, w załącznikach dodano programy służące do symulacji miareczkowania roztworu HCl za pomocą roztworu NaOH opracowane w tych dwu programach (patrz Załącznik 1–2). W obliczeniach prowadzonych w ramach pracy doktorskiej preferowany jest MATLAB, między innymi z powodu przyjaznego dla użytkownika interfejsu oraz bardzo rozbudowanych możliwości graficznych. Zasadniczo możliwe jest zastosowanie dowolnego programu optymalizującego nieliniowy układ równań algebraicznych.
- **Modelowanie matematyczne** – odpowiednio dobrany zestaw bilansów pozwala na formułowanie poprawnych i pełnych zależności funkcyjnych dotyczących analizowanych problemów. Ma to szczególne znaczenie przy formułowaniu modeli dotyczących zastosowania metod Grana. Wszystkie praktycznie wykorzystywane zależności dotyczące tych zagadnień mogą być w prosty i przejrzysty sposób wyprowadzone w oparciu o uogólnioną metodę bilansowania układów elektrolitycznych (GATES).
- **Obróbka otrzymanyh wyników** – wyniki przeprowadzonych obliczeń są zapisywane jako wykresy lub w plikach tekstowych i mogą być wykorzystywane przez powszechnie stosowane programy użytkowe tj. Excel, Word.

Modelowania matematyczne w połączeniu z symulacją komputerową stanowi potężne narzędzie w badaniach szeregu procesów zachodzących w warunkach równowagowych. Dane uzyskiwane w ten sposób stanowią źródło cennych informacji, a ich porównywanie z wynikami doświadczalnymi pozwala na formułowanie wniosków dotyczących natury przebiegających procesów [23, 24, 38, 41].

4. MODELOWANIE MATEMATYCZNE

4.1. Pojęcie modelu

Model jest pojęciem bardzo ogólnym, używanym często w różnych dziedzinach, ale w sposób dalece niejednoznaczny. Aby uniknąć niejednoznaczności przyjmujemy, że model oznacza reprezentację badanego obiektu w postaci innej niż ta, w której występuje on w rzeczywistości. W nauce model jest rozumiany zazwyczaj jako umyślnie i celowo uproszczona reprezentacja rzeczywistości. Stanowi on pewien substrat rzeczywistości i ujmuje tylko jej część. Jest pozbawiony wielu szczegółów i cech nieistotnych z punktu widzenia celów modelowania.

Ludzkość od zarania swych dziejów operowała modelami, jako środkiem uogólnień i tworzenia pojęć abstrakcyjnych. Na przykład, kamienne megality w Stonehenge tworzą model Systemu Słonecznego. Umożliwił on dawnym mieszkańcom doliny Salisbury obserwację zjawisk astronomicznych, wyznaczanie pór roku, programowanie obrzędów, a nawet przewidywanie zaćmień Słońca – wszystko to z fantastyczną, jak na ówczesne czasy (ok. 2000 lat przed naszą erą), dokładnością. Mitologia, systemy filozoficzne i teorie naukowe reprezentują różne typy modeli. Kultura jest zbiorem modeli zachowań i sposobów myślenia. Pismo i zasady gramatyki są modelami języka [42].

Celem tworzenia wszelkich modeli jest dążenie do zrozumienia otaczającej nas rzeczywistości, a także do uzyskania pomocy w uporaniu się z jej niezwykle złożonością. Stosując modele obserwujemy i sprawdzamy, jakie prawa rządzą zjawiskami. Jeśli rozumiemy te prawa, to możemy przewidzieć przebieg zjawisk w przyszłości i w innych warunkach.

Można bez przesady twierdzić, że kształtowanie się umiejętności tworzenia modeli – począwszy od malowideł skalnych i budowli megalitycznych do modeli komputerowych symulujących np. złożone procesy fizyczne czy ekonomiczne – ilustruje rozwój cywilizacji. W rozwoju historycznym zastosowanie modeli jako narzędzia badawczego charakteryzowało się wzrastającym poziomem ich abstrakcji, prowadzącym od modeli fizycznych do modeli symbolicznych, jakimi są modele matematyczne [42].

Zarówno używane dawniej maszyny analogowe jak i komputery współczesnej generacji wymagają sformułowania zadania modelowania w postaci relacji matematyczno–logicznych, a więc tego, co nazywamy modelem matematycznym. Model taki charakteryzuje się najwyższym stopniem abstrakcji i umożliwia operowanie symbolami oraz wyciąganie wniosków jakościowych. Natomiast model matematyczny w postaci

przygotowanej do obliczeń, czyli „strawnej” dla komputera, musi być określony do końca przez podanie liczbowych wartości parametrów, kształtu charakterystyk nieliniowych, warunków ubocznych. Również wyniki uzyskiwane za pomocą tych narzędzi mają charakter ilościowy. Inną sprawą jest to, że i w tym przypadku działa dialektyczna zasada: „ilość przechodzi w jakość”, wyrażając się tym, że duża liczba wyników numerycznych może umożliwić wyciąganie wniosków jakościowych. Model matematyczny służy do określenia sformalizowanej reprezentacji rzeczywistości.

Modelem matematycznym będziemy nazywać zbiór symboli i relacji matematycznych oraz bezwzględnie ścisłych zasad operowania nimi, przy czym zawarte w modelu symbole i relacje mają interpretację odnoszącą się do konkretnych elementów modelowanego wycinka rzeczywistości. Zbiór symboli i relacji matematycznych – to twór abstrakcyjny; czynnikiem przekształcającym go w model matematyczny jest ich interpretacja [42].

4.2. Istota modelowania matematycznego

Obszar zastosowań matematyki rozszerza się w sposób lawinowy. Sprzyja temu głównie rozwój komputerów, których zastosowanie dawno przekroczyło progi pracowni naukowych i uczelni oraz objęło przemysł, usługi, gospodarstwa domowe. Komputery stosowane są wszędzie tam, gdzie mamy do czynienia ze zjawiskami, które dają się skwantyfikować: od budżetów domowych do spraw związanych z zarządzaniem gospodarkami narodowymi. Od kilku dziesięcioleci obserwujemy wkraczanie komputerów również do nauk humanistycznych i społecznych, które dawniej wydawały się dalekie od możliwości stosowania w nich metod numerycznych [42].

Dziś można śmiało stwierdzić, że w każdej dziedzinie nauki matematyka wzbogaca arsenał narzędzi badawczych, umożliwia weryfikacje pewnych hipotez czy teorii, odsłania nowe horyzonty. Szczególna rola przypada tu statystyce matematycznej, która może być stosowana wszędzie tam, gdzie występuje wielokrotna powtarzalność obserwacji. Dodajmy, że stosowanie metod matematycznych oraz komputerów do obliczeń numerycznych pozwala badaczowi poświęcić więcej czasu i wysiłku intelektualnego na formułowanie hipotez, wyciąganie wniosków i syntezę wyników, a więc na rzeczywistą pracę naukową [42].

Jak już wspomniano, modelowanie matematyczne jest dziedziną, której zadaniem jest opis rzeczywistości w pewnym specyficznym języku, a mianowicie w języku matematyki i logiki formalnej. Ta dziedzina różni się więc od wielu innych – takich, które

wyróżniają pewien obszar rzeczywistości i do tego zakresu ograniczają swoje zainteresowania. Modelowanie matematyczne nie formułuje takich ograniczeń. Jest to dziedzina interdyscyplinarna, która dąży do możliwie szerokiej ekspansji [42].

Na czym wobec tego polega podstawowa zaleta modelowania matematycznego? Otóż, wyobraźmy sobie, że w umyśle badacza powstał pewien pogląd ukształtowany na podstawie jego doznań zmysłowych, intuicji, doświadczenia. Następnym etapem procesu intelektualnego jest rozumowanie, prowadzące do określonych wniosków. Jeśli rozumowanie to prowadzone jest również w umyśle, lub ogólniej – bez zastosowania metod matematycznie ścisłych – a doprowadza do wniosków, które nie znajdują potwierdzenia w konfrontacji z rzeczywistością, badacz ów nie jest w stanie stwierdzić, co jest przyczyną niepowodzenia: błędne lub niewystarczająco dokładne założenia początkowe, czy też błędy w rozumowaniu [42]. Natomiast przy traktowaniu problemu zgodnie z regułami matematyki i logiki formalnej wnioski będą zgodne z rzeczywistością, jeśli tylko sformułowanie wyjściowe było poprawne i wystarczająco dokładne z punktu widzenia założonego celu. Stwierdzenie to jest wprawdzie empiryczne, jednak potwierdza go cały dotychczasowy rozwój nauki. Można zastanowić się, dlaczego tak się dzieje, to znaczy, dlaczego stosując się do reguł matematyki otrzymujemy zawsze wyniki, które rzeczywistość potwierdza, czyli dlaczego jak stwierdza Leibniz: na całym świecie wszystko przebiega matematycznie. Matematyczność natury należy do najbardziej zastanawiających tajemnic przyrody. Najprostsze wytłumaczenie brzmi następująco: matematyka, która jest nauką o poprawności myślenia, jest przecież tworem umysłu ludzkiego – rozumu. Powstał on i rozwinął się w kontakcie z rzeczywistością i nie mógłby przetrwać w procesie ewolucji, gdyby generowany przezeń proces myślenia był sprzeczny z prawami natury [42].

Z innymi wymaganiami mamy do czynienia w modelowaniu matematycznym. Jest to dziedzina, której zadaniem jest opis rzeczywistości. Oznacza to, że jedynym kryterium prawdy obowiązującym w tej dziedzinie, jest zgodność wyników z rzeczywistością tj. doświadczeniem. Oczywiście, rozwiązanie zadania modelowania będzie spełniało kryterium zgodności jedynie wtedy, gdy sformułowania początkowe będą racjonalne. Samo operowanie wzorami matematycznymi, nawet w sposób całkowicie poprawny, ani na jotę nie zbliży nas do sensownego wyniku, jeśli w założeniach wyjściowych, czyli w samym sformułowaniu zadania, zawarte były hipotezy fałszywe. Toteż na etapie formułowania zadania powinna być głównie skupiona uwaga badacza – specjalisty. Bez głębokiej intuicji, zrozumienia zjawiska, z którymi ma się do czynienia, precyzyjnego

sformułowania zadania, które należy rozwiązać – nie otrzyma się, w wyniku modelowania matematycznego, nic rozsądnego, nawet stosując najbardziej wyrafinowany aparat matematyczny i najsprawniejsze komputery. Przetwarzanie wzorów, choćby najwymyślniejszymi metodami może być równie jałowe jak żonglowanie słowami.

Proces tworzenia modelu matematycznego rozpoczyna się od pewnych koncepcji, mniej lub bardziej sprecyzowanych, odnoszących się do badanego wycinka rzeczywistości. Następnie definiuje się zasady przyporządkowania cech zjawiska rzeczywistego – obiektom matematycznym i formułuje relacje między obiektami [42 – 44].

Poprawnie sformułowany model matematyczny musi spełniać określone warunki. Podstawowym jest warunek istnienia jednoznacznie określonych równań składających się na ten model. Dotyczy to w szczególności modeli w postaci równań algebraicznych (dla układów statycznych) i modeli, w skład których wchodzi równania różniczkowe (w układach dynamicznych). Równania algebraiczne, opisujące ilościowo dany układ, nazywamy równaniami stanu. W szczególności, równaniami stanu dla elektrolitycznych układów nieredoksowych są bilanse ładunkowy i stężeniowe; dla elektrolitycznych układów redoksowych obok bilansu ładunkowego i bilansów stężeniowych dodatkowym równaniem stanu jest bilans elektronowy [16, 17, 41]

Postępowanie, którego celem jest ułożenie równań wyjścia można podzielić na kilka etapów, a mianowicie:

- ułożenie równań stanu (równań bilansowych),
- określenie zmiennych stanu,
- określenie wielkości wyjściowych,
- ułożenie równań wyjścia.

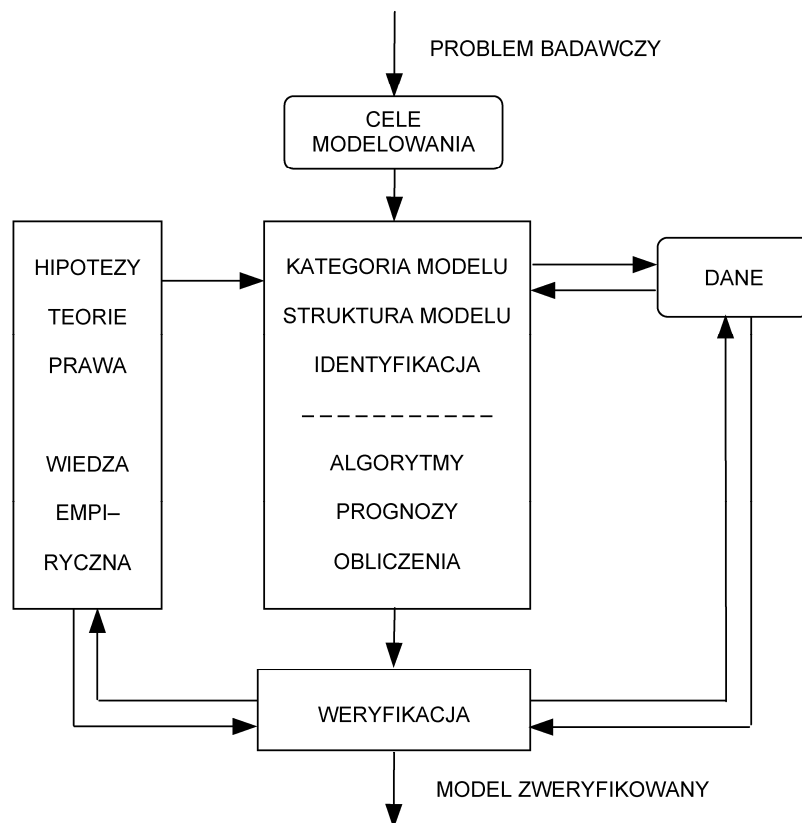
Wybór zmiennych stanu nie jest jednoznaczny. Określenie poszczególnych, niezależnych zmiennych modelu wynika w znacznej mierze od jego przeznaczenia, możliwości pomiarowych, czy też wygody obliczeń.

4.3. Etapy modelowania matematycznego

W procesie rozwiązywania zadań za pomocą modelowania matematycznego można rozróżnić kilka podstawowych etapów, a mianowicie:

- sformułowanie celów modelowania,
- wybór kategorii modelu i określenie jego struktury,
- identyfikacja modelu,
- algorytmizacja obliczeń,
- weryfikacja obliczeń

Oczywiście, wymienione etapy nie mogą być traktowane niezależnie. Na przykład, przy tworzeniu struktury modelu należy pamiętać o dostępności danych doświadczalnych i możliwościach pomiarowych, jak również zdawać sobie sprawę z ograniczonej algorytmów obliczeniowych. Tak, więc proces budowy modelu matematycznego ma charakter iteracyjny. Na przykład, stwierdzenie po jakimś etapie, niezgodności wyników z danymi doświadczalnymi lub z możliwościami obliczeniowymi, wymaga powrotu do odpowiedniego etapu wcześniejszego i modyfikacji jego założeń we właściwym kierunku. Iteracyjne sprzężenia między poszczególnymi etapami budowy modelu matematycznego ilustruje Rys. 4.1.



Rys. 4.1. Etapy budowy modelu matematycznego [42]

4.3.1. Sformułowanie celów modelowania

Modelowanie jest zawsze procesem ukierunkowanym celowo. Oznacza to, że trzeba zawsze tworzyć modele dla konkretnych systemów zjawisk i, co najważniejsze, do konkretnych zastosowań. W badaniach systemowych, podstawowym celem modelowania jest tworzenie narzędzi, pozwalających przewidywać, co stanie się z badanym systemem w warunkach innych, niż aktualnie istniejące. Nie mając modelu, należałoby wykonywać eksperymenty na systemie rzeczywistym, co na ogół nie jest możliwe lub bardzo czasochłonne. Wynika stąd, w szczególności, że podstawowe znaczenie mają modele, za pomocą których badamy zachowanie się systemów jeszcze nieistniejących, lub systemów, które mają działać w przyszłości w różnorodnych, zmieniających się warunkach [42].

4.3.2. Wybór kategorii modelu i budowa jego struktury

Etap ten polega na przetworzeniu całej, istotnej z punktu widzenia celów modelowania, wiedzy o systemie w zbiór niesprzecznych relacji matematyczno–logicznych. Jest to, więc etap modelowania właściwego. Modele matematyczne systemów, muszą przede wszystkim spełniać następujące wymagania:

- zgodność z modelowanym systemem w zakresie interesujących nas zależności,
- łatwość użytkowania zgodnie z przeznaczeniem

Wymagania te są wzajemnie sprzeczne. Zbytne uproszczenie modelu może dać zniekształcony pogląd na rzeczywistość i prowadzić do fałszywych wniosków. Model zbyt skomplikowany, nie spełniający drugiego wymagania, może okazać się bezużyteczny. Wybór modelu jest więc wynikiem kompromisu, zależnego od przeznaczenia modelu i środków, którymi dysponujemy. W związku z tym, mówi się obrazowo o wąskiej ścieżce między bagnem komplikacji i przepaściami uproszczeń.

Inne zagadnienie, związane z wymaganiem zgodności modelu z systemem, które należy na wstępie rozwiązać, to problem istotności. Chodzi o to, że wstępne koncepcje budowy modelu matematycznego powinny zawierać zbiór hipotez wyróżniających to, co jest istotne do celów modelowania i powinno znaleźć odbicie w modelu, od tego, co należy odrzucić [42].

4.3.3. Identyfikacja modelu

Z reguły, wiedza teoretyczna o systemie nie wystarcza do nadania modelowi postaci, umożliwiającej dokonywanie konkretnych obliczeń. Najczęściej nie są znane

wartości liczbowe niektórych współczynników – parametrów modelu. Oceny statystyczne (estymatory) tych wartości należy wyznaczyć drogą odpowiedniego przetworzenia danych doświadczalnych. Zadanie to nazywa się identyfikacją parametrów modelu, lub krócej – identyfikacją modelu. Rozróżnia się identyfikację bierną i czynną.

Identyfikacja bierna polega na gromadzeniu danych doświadczalnych podczas normalnej pracy systemu, a następnie – drogą ich statystycznego opracowania – wyznaczeniu postaci oraz parametrów modelu.

Identyfikacja czynna polega na odpowiednim zaplanowaniu i przeprowadzeniu eksperymentu, którego wyniki służą do określenia modelu. Identyfikacja czynna jest bardziej kosztowna i trudniejsza do przeprowadzenia niż bierna [42].

4.3.4. Algorytmizacja obliczeń

Do najbardziej uniwersalnych zadań, z którymi spotykamy się przy zastosowaniu modeli matematycznych, należą: rozwiązywanie równań oraz nierówności tworzących model oraz rozwiązywanie zadań optymalizacyjnych.

Model ma służyć, na przykład, do wyznaczenia niektórych zmiennych, podczas gdy innym zmiennym modelu narzucamy wartości przez nas zadane lub zmierzone. Jeżeli model jest układem m równań zawierających n zmiennych ($m \leq n$) to, na ogół, możemy za jego pomocą określić wartości wybranych m zmiennych (zmiennych zależnych), gdy wprowadzimy do tego układu zadane wartości pozostałych $n-m$ zmiennych (zmiennych niezależnych). Proces wyznaczania zmiennych zależnych nazywamy rozwiązaniem równań modelowych.

Wśród metod rozwiązywania równań modelowych można wyróżnić:

- rozwiązanie analityczne
- rozwiązanie numeryczne
- rozwiązanie przez symulację.

Przez rozwiązanie analityczne rozumiemy obliczenia w przypadku, gdy jesteśmy w stanie przedstawić rozwiązanie w postaci jawnej, np. $y = u^3$, gdzie u jest zmienną niezależną.

Przez rozwiązanie numeryczne rozumiemy przypadek, gdy nie istnieje praktycznie dogodna możliwość znalezienia rozwiązania na drodze analitycznej w postaci jawnej, jak w przypadku poprzednim. Oznacza to, że wartości zmiennych zależnych mogą być określone tylko za pomocą odpowiedniego algorytmu, czyli procedury numerycznej. Algorytm rozwiązywania jest często realizowany przez program komputerowy. Mówimy

wówczas, niezbyt ściśle, o modelu komputerowym. Nieścisłość polega na tym, że model jest w istocie rzeczy w obu przypadkach analityczny, tylko rozwiązanie w przypadku drugim nie jest wyznaczane analitycznie [42].

Rozwiązywanie przez symulację ma tę cechę charakterystyczną, że zmiennymi niezależnymi modelu są zmienne odpowiadające wielkościom wejściowym systemu rzeczywistego. Dzięki temu dokonywany w komputerze „eksperyment” odpowiada ściśle – pod względem strukturalnym – eksperymentowi na systemie rzeczywistym. Model symulacyjny staje się szczególnie pożyteczny wówczas, gdy chcemy, na przykład, określić skutki (czyli wyjścia) różnych scenariuszy decyzyjnych (czyli wejść systemu). Typowe dla modeli symulacyjnych jest wielokrotne ich użytkowanie dla różnych zestawów wielkości wejściowych. Modele przystosowane do badania przez symulację mają jeszcze jedną zaletę. Ich zmiennymi niezależnymi są wejścia, a zależnymi – wyjścia. Można, przeto budować model symulacyjny złożonego systemu przez odpowiednie łączenie modeli podsystemów, przy czym struktura połączeń w modelu systemu będzie taka sama, jak struktura połączeń w systemie rzeczywistym. Wewnątrz modelu symulacyjnego będzie oczywiście zawarta odpowiednia procedura numeryczna, jeśli jest to model komputerowy [42].

4.3.5. Weryfikacja modelu

Przez weryfikację modelu rozumie się porównanie wyników modelowania z zachowaniem się systemu rzeczywistego, z punktu widzenia zgodności z wiedzą teoretyczną oraz z badaniami doświadczalnymi.

Etap weryfikacji jest integralnie związany z każdym z poprzednich etapów budowy modelu, a więc powinien odbywać się nie tylko po zakończeniu całej pracy, ale we wszystkich fazach tworzenia modelu. Zasadniczą sprawą jest tu problem kryteriów, na których bazie można ocenić, czy warunki zgodności są spełnione, czy też nie. Można wyróżnić dwie grupy takich kryteriów: kryteria wewnętrzne i kryteria zewnętrzne.

Kryteria wewnętrzne dotyczą wewnętrznych cech modelu. Należą do nich: zgodność formalna, zapewniająca brak sprzeczności koncepcyjnych, logicznych, matematycznych oraz zgodność algorytmiczna, zapewniająca pełne dookreślenie matematyczne relacji tworzących model, umożliwiające efektywne wykonywanie obliczeń czy też symulacji komputerowej z wymaganą dokładnością.

Kryteria zewnętrzne dotyczą celów modelowania i zgodności modelowanych zjawisk z teorią i z danymi doświadczalnymi.

Model wyraża nie wszystkie, lecz jedynie istotne cechy systemu, przy czym to, co jest uznane za istotne, zależy od celów modelowania. Poza tym, na ogół nie znamy dokładnie wszystkich wejść systemu. Uwzględniamy jedynie to, co najważniejsze, podczas gdy otoczenie oddziałuje na system w sposób znacznie bardziej złożony [42–44]

4.4 Budowa modeli matematycznych na podstawie praw zachowania

Równania bilansowe

Są dwie drogi tworzenia równań bilansowych:

- analityczna, wynikająca z ugruntowanej wiedzy teoretycznej o modelowanym zjawisku,
- empiryczna, poprzez zależności korelacyjne.

Stosowanie zależności empirycznych wynika z konieczności - a więc albo z braku odpowiedniej teorii, albo z jej zbytniego skomplikowania, co utrudnia (uniemożliwia) jej praktyczną użyteczność. Na przykład, brak ogólnej teorii przepływu cieczy ściśliwych powoduje, że do opisu zjawisk hydrodynamicznych stosuje się modele empiryczne.

W dalszym ciągu zajmiemy się tworzeniem relacji równościowych na drodze analitycznej, przez wykorzystanie praw zachowania.

Układanie relacji bilansowych polega na bezpośrednim lub pośrednim bilansowaniu wybranych wielkości fizycznych, podlegających prawom zachowania lub innym podstawowym prawom fizyki.

W systemach, w których mamy do czynienia z wielkościami materialnymi, bilansowaniu podlegają najczęściej wielkości, które podporządkowane są (bezpośrednio lub pośrednio) prawom zachowania masy, energii i ładunku. Stosowanie określonych zasad wymaga głębokiej znajomości modelowanych zjawisk.

Powszechność praw zachowania, na których opiera się fizyka klasyczna, jest podstawą formułowania analogii między różnorodnymi zjawiskami. Mimo ograniczonego zakresu wszelkich analogii, mają one olbrzymie znaczenie przy modelowaniu matematycznym. Na tej podstawie można, bowiem przenosić do innych dziedzin wiedzę z dziedzin dobrze znanych i bardziej podatnych do analizy i eksperymentu [45].

Dynamika i bezwładność systemów

Z określonym zachowaniem się systemu w czasie wiąże się pojęcie jego dynamiki. To szczególne zachowanie się polega na tym, że na wielkości wyjściowe $y(t)$

w bieżącej chwili czasu t ma wpływ przebieg wielkości wejściowych w chwilach wcześniejszych, $t' < t$. System niejako "pamięta" to, co się działo wcześniej z jego wielkościami wejściowymi. Ze względu na tę cechę, systemy dynamiczne określa się czasem jako "systemy z pamięcią".

Opóźnienie czasowe (tzw. opóźnienie czyste) τ charakteryzuje się tym, że wielkość wyjściowa w chwili t jest funkcją wielkości wejściowej w chwili $t - \tau$, gdzie τ – czas opóźnienia [45].

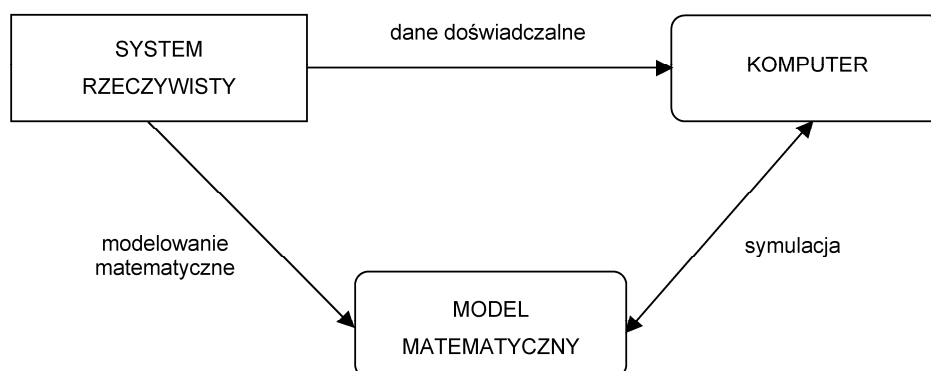
Modele dynamiczne

Każdy system rzeczywisty jest systemem dynamicznym. Jeśli do celów modelowania interesują nas jedynie pewne stany równowagi, w których dany system się znajduje lub, gdy stan ten może być osiągnięty w systemie pod pewnymi warunkami – to można zadowolić się jego modelem statycznym.

Cechą charakterystyczną modeli dynamicznych jest to, że uwzględniają one opóźnienia czasowe, wynikłe z ograniczonej szybkości przemieszczania się zaburzeń w przestrzeni. W modelach, w których uwzględniamy opóźnienia a nie uwzględniamy właściwości akumulacyjnych stwierdzamy, że reakcja (y) systemu w chwili t jest skutkiem oddziaływania wejściowego, które nastąpiło odpowiednio wcześniej, w chwili $t - \tau$, co zapisujemy zależnością $y(t) = f(x(t - \tau))$. Niekiedy jednak przesunięcie czasowe między chwilą zadziałania bodźca a chwilą rejestracji skutku jego działania w układzie równowagowym wynika z okresu adaptacji czujnika (receptora) do zmienionych warunków w układzie. Na przykład, elektroda szklana przystosowuje się każdorazowo do stanu równowagi spowodowanego dodatkiem kolejnych porcji titranta, np. roztworu zasady dodawanej do roztworu kwasu. Rozważane miareczkowanie (prowadzone w warunkach izotermicznych) można więc uważać za proces kwazystatyczny, złożony z kolejno następujących po sobie stanów równowagi.

5. SYMULACJA KOMPUTEROWA

Tworzenie struktury i identyfikacja parametrów modelu dotyczy relacji między systemem rzeczywistym a jego modelem matematycznym. Natomiast symulacja komputerowa dotyczy relacji między modelem a komputerem. W ogólnym ujęciu celem symulacji komputerowej jest uzyskanie informacji, za pośrednictwem komputera, o przewidywanym zachowaniu się symulowanego systemu.



Rys. 5.1. Schemat symulacji komputerowej

Prowadzenie badań symulacyjnych z użyciem komputera wymaga przyjęcia pewnej metodyki postępowania. Schematyczne ujęcie tej metodyki przedstawia Rys. 5.1

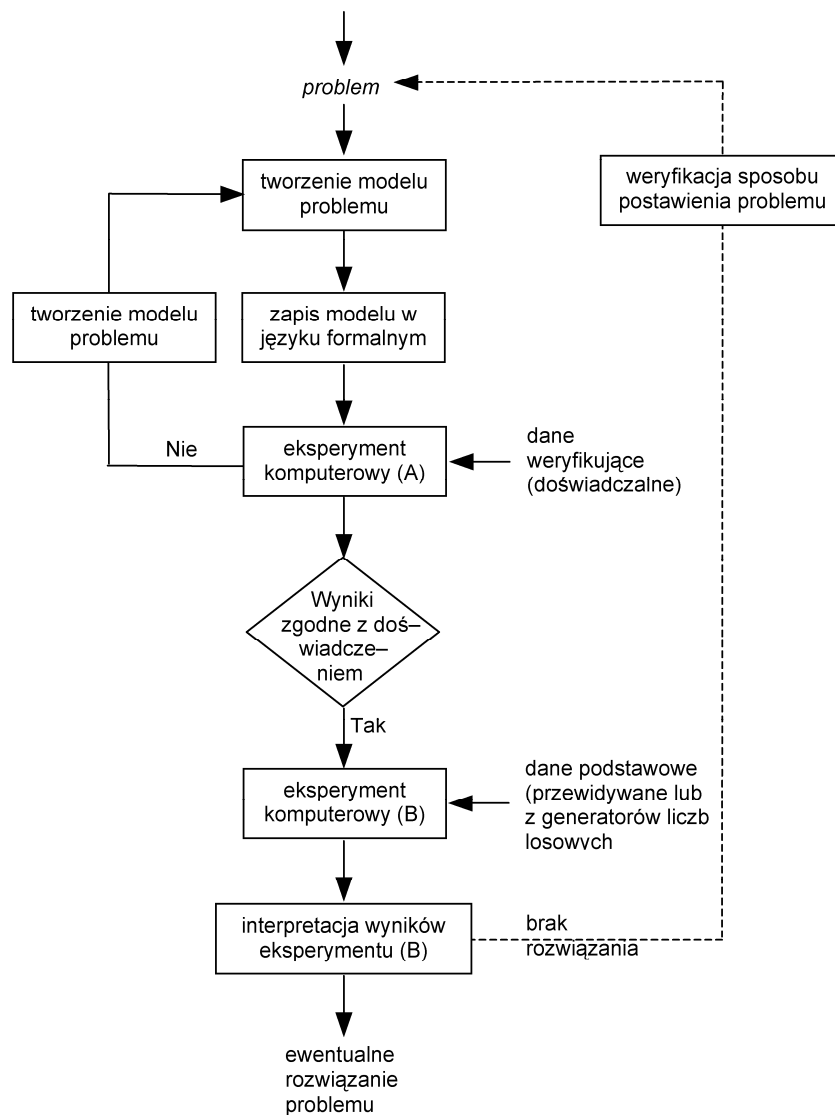
Matematyczny model systemu można traktować jako zbiór instrukcji niezbędnych do dokonywania odpowiednich obliczeń. Aby takie obliczenia mogły być zrealizowane, konieczne jest spełnienie dwóch warunków: zbiór instrukcji powinien być niesprzeczny oraz w pełni określony matematycznie. Tym, kto dokonuje wymaganych obliczeń, może być specjalista, który model zbudował, jeśli jest w stanie samodzielnie rozwiązać równania i nierówności algebraiczne, różniczkowe lub inne, czy też zadania optymalizacyjne. Jednak w nietrywialnych zadaniach jest to komputer, który wykonuje odpowiednio zakodowane instrukcje. Tak więc, w naszym rozumieniu, komputer generuje wyniki numeryczne przy zasilaniu go właściwymi danymi i instrukcjami. Opracowanie takich instrukcji jest programowaniem komputerowym.

Za komplikację modelu matematycznego płaci się na ogół uproszczeniami w dokładności obliczeń, gdyż w przeciwnym przypadku koszty i czasochłonność obliczeń mogą być nadmierne. Niestety w praktyce trudno jest przewidzieć, w jakim stopniu uproszczenia poczynione w modelu lub przy symulacji, wpływają na dokładność wyników.

Błędne wyniki mogą być również skutkiem przyczyn subiektywnych. Mogą się pojawiać na skutek błędów popełnionych przy opracowaniu programów komputerowych, które to czynności dokonuje na ogół człowiek – istota omylna.

Błędy mogą się również pojawiać na skutek przeceniania dokładności, z jaką dokonuje obliczenia użytkowany komputer. Mogą one powstać np. przy odejmowaniu dużych, ale bliskich sobie liczb, lub przy dzieleniu przez siebie liczb bardzo małych.

Schemat przykładowej organizacji obliczeń z wykorzystaniem komputera przedstawiono na Rys. 5.2.



Rys. 5.2. Schematyczne przedstawienie przykładowej organizacji obliczeń z użyciem komputera [42,46]

6. WYKORZYSTYWANE KOMPUTERY I PROGRAMY

Obliczenia wykonywane w ramach pracy doktorskiej prowadzone były w Akademickim Centrum Komputerowym CYFRONET AGH na komputerach:

- SGI 2800 (Grizzly)
- Sun Fire 6800 (Saturn)

W początkowej fazie pracy obliczenia wykonywano z wykorzystaniem biblioteki MINUIT [27], która wymagała programów napisanych w języku FORTRAN 77. W dalszych etapach badań do obliczeń wykorzystywano przede wszystkim:

- MATLAB 6.5.1 i MATLAB 7.0

sporadycznie:

- MAPLE 9.0
- MATHEMATICA 5.1 (patrz Załącznik 1–2)



(a)



(b)

Rys. 6.1. Zdjęcia komputerów: SGI 2800 (Grizzly) (a) oraz Sun Fire 6800 (Saturn) (b) [47]

MATLAB jest uniwersalnym językiem programowania wysokiego poziomu. Wyparł on w znacznym stopniu z obliczeń naukowo-technicznych języki uniwersalne (FORTRAN, C, C++, PASCAL), ograniczając ich zasadniczą rolę do funkcji oprogramowania narzędziowego. Pakiet MATLAB jest w swym założeniu, narzędziem komputerowego wspomaganie analizy i projektowania układów automatycznej regulacji. W związku z tym, z punktu widzenia postaci modeli matematycznych, MATLAB nastawiony jest na procedury algebry macierzowej. Procedury te, a także dalsze rozszerzenia, dostępne są dla

użytkownika poprzez aktywny interfejs w postaci prostego języka poleceń. Język MATLAB-a nie ma statycznych deklaracji typów i definicji zmiennych. Ma natomiast polecenia tworzące zmienne dynamiczne, które są przechowywane w przestrzeni roboczej i dostępne poprzez nazwę. Podstawową strukturą danych w MATLAB-ie jest macierz rzeczywista lub zespolona. Operatory arytmetyczne, zdefiniowane dla zmiennych macierzowych, są implementowane w postaci efektywnych algorytmów. Cechami języka są: oszczędność i prostota składni, obecność struktur typowych dla języka C i istnienie dużego zbioru funkcji standardowych. Zasadniczą zaletą MATLAB-a jest możliwość dokonywania bardzo szybkich i dokładnych obliczeń.

Istotną cechą pakietu jest możliwość wizualizacji danych numerycznych w postaci wykresów dwu- i trójwymiarowych. MATLAB ma możliwość dołączania własnych fragmentów kodu źródłowego tzw. m-plików, które z punktu widzenia interpretera MATLAB-a stają się nowym poleceniem. Tworzenie m-plików umożliwia elastyczne kształtowanie środowiska programowego użytkownika, w sposób odpowiadający wymaganiom tematyki jego badań modelowych. MATLAB ma duże możliwości przetwarzania i prezentacji wyników symulacji [48–51].

7. OPTIMALIZACJA

Ciąg instrukcji tworzących procedurę optymalizacyjną, ujętą w program obliczeniowy, jest zwykle złożony i niezrozumiały dla zwykłego użytkownika, kontaktującego się z tym programem przez instrukcje wejścia – wyjścia. Dlatego też w pracy ograniczono się jedynie do krótkiego i pobieżnego opisu wykorzystywanych procedur optymalizacyjnych i uwzględniono jedynie funkcje i algorytmy wykorzystywane w programie MATLAB. Opis algorytmów wykorzystywanych w programie MINUIT jest szczegółowo opisany w [27].

7.1. Ogólna charakterystyka zadań optymalizacji parametrycznej

Zagadnienie optymalizacji polega na znajdowaniu najlepszego, względem ustalonego kryterium, rozwiązania należącego do zbioru rozwiązań dopuszczalnych. Zadania optymalizacji można, więc sprowadzić do poszukiwania elementów zbioru rozwiązań dopuszczalnych, dla których opisana na tym zbiorze funkcja, reprezentująca kryterium, przyjmuje wartości ekstremalne. Konieczność rozwiązywania takich zadań pojawia się w bardzo wielu dziedzinach nauki.

Praktyczne rozwiązanie wielu problemów wymaga znalezienia wartości parametrów, dla których pewne wskaźniki osiągają minimum lub maksimum. Często dążymy do minimalizacji błędu, strat czy też maksymalizacji zysku. Istnieje również cała grupa zadań, które można rozwiązywać, sprowadzając je do postaci zadań optymalizacji. Dobrym przykładem jest tu rozwiązywanie równań nieliniowych. Zadania optymalizacji noszą również nazwę zadań programowania matematycznego.

Zadanie minimalizacji wyrażenia algebraicznego $f(x)$ zapisuje się w postaci:

$$\min_x f(x)$$

a maksymalizacji jako:

$$\max_x f(x)$$

Dziedziną funkcji $y = f(x)$ jest pewien podzbiór przestrzeni R^n , do którego należy ograniczyć poszukiwania. Zadanie minimalizacji z ograniczeniami wygląda następująco:

$$\min f(x) \quad \min_{x \in X_0} f(x)$$

$$X_0 = \{x: g_i(x) \leq 0, i = 1, \dots, m\}$$

Zbiór wszystkich punktów spełniających ograniczenia jest zwany zbiorem dopuszczalnych rozwiązań postawionego zadania. Rozwiązanie zadania optymalizacji z ograniczeniami stanowi punkt zbioru rozwiązań dopuszczalnych, w których wyrażenie algebraiczne $f(x)$ przyjmuje wartość minimalną (maksymalną) spośród wartości przyjmowanych w tym zbiorze. Funkcje g_i nazywane są funkcjami ograniczeń lub po prostu ograniczeniami. Ograniczenie g_i jest aktywne w punkcie p , jeżeli

$$g_i(p) = 0 \quad (7.1)$$

Jeżeli funkcje ograniczeń zostaną sformułowane w sposób prawidłowy to zbiór punktów, w których istnieją ograniczenia aktywne stanowi brzeg zbioru rozwiązań dopuszczalnych. Zadania optymalizacji dzieli się ze względu na postać funkcji celu i funkcji ograniczeń. Istnieją cztery podstawowe grupy zadań optymalizacji [52]:

- zadania programowania liniowego
- zadania programowania kwadratowego
- zadania programowania nieliniowego bez ograniczeń
- zadania programowania nieliniowego z ograniczeniami

Zadania zostały tu wymienione w kolejności rosnącej ogólności. Z każdą z wymienionych grup związana jest grupa metod (algorytmów) poszukiwania rozwiązań. W zadaniach programowania nieliniowego nie narzuca się żadnych ograniczeń na postać funkcji celu i funkcji ograniczeń. Zadania programowania liniowego i kwadratowego charakteryzują się szczególną postacią tych funkcji. Funkcje zawarte w pakiecie MATLAB Optimization Toolbox dokonują minimalizacji podanych funkcji celu [50,52].

7.2. Biblioteka procedur Optimization Toolbox

Oprogramowanie algorytmów optymalizacyjnych w MATLAB-ie zawarte jest w przyborniku optymalizacyjnym – Optimization Toolbox. Zawartość pakietu Optimization Toolbox można umownie podzielić na dwie podstawowe grupy: zagadnienia małej i średniej skali oraz zagadnienia dużego wymiaru. W podobny sposób można podzielić metody i algorytmy rozwiązywanych zadań.

Podstawowymi metodami rozwiązywania zadań bez ograniczeń są metody simpleksów Nelder-Meada oraz metody quasi-newtonowskie. Do rozwiązywania zadań z ograniczeniami, parametryzowanymi służą algorytmy programowania kwadratowego. Zagadnienia sprowadzające się do zadań nieliniowych najmniejszych kwadratów rozwiązuje się przy zastosowaniu algorytmu Newtona-Raphsona lub Levenberga-Marquardta.

Zbiór programów w postaci m–plików funkcyjnych obejmuje: programowanie liniowe i kwadratowe, optymalizację funkcji nieliniowych z ograniczeniami i bez ograniczeń, minimalizację najmniejszych kwadratów, rozwiązywanie optymalizacyjne układu równań nieliniowych, optymalizację wielokryterialną i wiele innych.

Oprogramowanie optymalizacyjne obejmuje szereg algorytmów uważanych w teorii optymalizacji za skuteczne, w tym metodę simpleksów, metodę zmiennej metryki, metodę Gaussa-Newtona z regularyzacją Levenberga–Marquardta, programowanie kwadratowe sekwencyjne, itp. Współpraca tych algorytmów z minimalizacją kierunkową wykorzystującą interpolację i ekstrapolację drugiego i trzeciego rzędu, czyni z nich skuteczny instrument obliczeniowy w zadaniach projektowania i analizy obiektów inżynierskich.

Większość metod pakietu Optimization Toolbox pozwala na modyfikację takich parametrów wykorzystywanych algorytmów, jak wymagana dokładność obliczeń czy dopuszczalna liczba iteracji. Większość funkcji pozwala także na uzyskanie, oprócz położenia poszukiwanego optimum, także innych informacji na temat przeprowadzanego procesu optymalizacji [50, 52].

7.3. Metoda najmniejszych kwadratów MNK

Istnieje wiele problemów (np. dopasowanie parametrów i trajektorii), których rozwiązanie wymaga minimalizacji wskaźnika mającego postać sumy kwadratów pewnych funkcji nieliniowych. Do rozwiązania zadania o takiej postaci można oczywiście zastosować zwykłe metody optymalizacji nieliniowej, wykorzystując specyficzną strukturę zadania opracowano gamę metod o większej efektywności. Należą one do grupy metod określania kierunków poprawy.

Problem minimalizacji najmniejszych kwadratów polegający na zminimalizowaniu sumy składników kwadratowych i może być zapisany w postaci ogólnej

$$\min \sum_i [f_i(x)]^2$$

w której $f_i(x)$ oznacza funkcję w ogólności nieliniową względem x . Rozwiązanie tego problemu optymalizacyjnego osiągnięto w MATLAB-ie przy zastosowaniu algorytmu Gaussa-Newtona lub metody z regularyzacją Levenberga-Marquardta.

Metoda Gaussa-Newtona wykorzystuje specyficzną postać hesjanu (symetryczna macierz drugich pochodnych funkcji) i wektora gradientu (macierz pochodnych) funkcji

celu do utworzenia liniowego zadania najmniejszych kwadratów. Rozwiązanie tego zadania przyjmowane jest jako kierunek poprawy.

W metodzie Levenberga-Marquardta kierunek poprawy jest otrzymywany w rezultacie rozwiązania układu równań liniowych. W zależności od wartości parametru układu, uzyskuje się kierunki zbliżone do kierunku Gaussa-Newtona lub do kierunku najszybszego spadku.

Poniżej przedstawiono krótki opis dwu funkcji, które były wykorzystywane w drugiej części pracy

Funkcja *fsolve*

Funkcja *fsolve* zwraca rozwiązanie układu nieliniowych równań:

$$F(x) = 0 \quad (7.2)$$

w których $F(x) = [F_1(x), F_2(x), \dots, F_N(x)]^T$ jest zwykle wektorem. Rozwiązanie problemu następuje przez zastosowanie metody optymalizacji najmniejszych kwadratów dostosowanej do wyżej wymienionej postaci. Wybór metody następuje za pomocą wektora *options*. Może to być metoda regularyzacji Levenberga-Marquardta lub metoda Gaussa-Newtona.

Funkcja *lsqcurvefit*

Rozwiązanie zadania dopasowania parametrów w Optimization Toolbox bazuje na MNK tj. na znalezieniu minimum wyrażenia algebraicznego:

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n [F(a, xdata_i) - ydata_i]^2$$

przy $lb \leq a \leq ub$ (lb i ub oznaczają odpowiednio wektory wartości ograniczeń: dolnego i górnego dla wartości odpowiednich parametrów) dla wszystkich wartości wektora parametrów a . Funkcja *lsqcurvefit* zwraca rezultat rozwiązania zadania aproksymacji (nieliniowe dopasowanie do zadanej krzywej) dla eksperymentalnych danych: $xdata$, $ydata$ [50, 52].

8. RÓWNOWAGI W ROZTWORACH WODNYCH

8.1. Wprowadzenie

Nauka o równowagach chemicznych wywiera wielostronny wpływ na nauki chemiczne i biologiczne, poczynając od umożliwienia chemikowi przygotowania buforu o odpowiednim pH i sile jonowej, a kończąc na podsunięciu mu nowych koncepcji, gdy chodzi o wyjaśnienie działania nerwu, błon komórkowych, roli mikroelementów czy wzrostu muszli. Znajomość stężeń równowagowych ma zasadnicze znaczenie dla interpretacji wielu aspektów zachowania się roztworu, np. jego właściwości spektroskopowych i termochemicznych. Znajomość ta ułatwia również opracowanie nowych metod rozdzielczych i analitycznych i umożliwia przewidywanie pH, przy którym występuje maksymalne rozdzielenie dwóch kompleksów [53]. Również oceanografowie [54–57] zainteresowali się szczegółowym składem gigantycznego roztworu stanowiącego przedmiot ich badań. Znajomość równowag chemicznych może przyczynić się do postępu technicznego w takich dziedzinach jak m. in. obróbka materiałów fotograficznych i muzealne prace konserwatorskie [53].

Proste jony występują jako samodzielne indywidua jedynie w fazie gazowej (plazma wysokotemperaturowa). W roztworach wodnych, jony lub obojętne molekuly obdarzone momentem dipolowym tworzą akwakompleksy. Rozmiar i budowa akwakompleksu zależy od rozmiaru jonu (molekuly) i rozkładu gęstości jego ładunku. Z połączenia prostych jonów (molekuł) powstają połączenia kompleksowe, o mniej lub bardziej złożonym składzie.

Połączenia kompleksowe tworzą kationy praktycznie wszystkich metali, jednak stosunkowo najtrwalsze są połączenia kompleksowe utworzone przez kationy metali grup przejściowych; kompleksy metali alkalicznych są z reguły znacznie słabsze [9 – 12]. Kompleksowanie metali można traktować jako reakcje wymiany molekuł rozpuszczalnika (tu: wody) na inne ligandy (L^{-n}).

W utworzonych kompleksach, np. typu ML_i^{+u-in} ($i = 1,2,\dots$), M^{+u} jest jonem centralnym, a ligandem L^{-n} – organiczny lub nieorganiczny anion lub obojętne molekula ($n = 0$). Tworzą się także kompleksy o bardziej złożonej postaci, przy czym w zapisie tych kompleksów cząsteczki wody są z reguły pominięte. Wśród anionów, najmniejszą tendencję do tworzenia kompleksów wykazują jony nadchloranowe. Zgodnie z teorią Lewisa, reakcje tworzenia kompleksów można uważać za reakcje kwasowo-zasadowe. Jony metali traktuje się na ogół jako wieloprotonowe kwasy z deficytem par

elektronowych, które w wyniku oddziaływania z cząsteczkami wody tworzą rozpuszczalne hydroksokompleksy np. $\text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{+2} + \text{H}^{+1}$ lub osad, tu $\text{Fe}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^{+1}$ [38]. Donorami elektronów są obojętne molekuly lub jony zawierające wolne pary elektronów przy atomach o wysokiej elektroujemności, np. N, O.

Kierunek niektórych reakcji kompleksowania próbuje również wyjaśnić teoria HSAB Pearsona; na jej podstawie można przewidzieć, dlaczego określone kompleksy są trwalsze od innych. Według tej teorii, kationy metali zdolne do kompleksowania można podzielić na dwie grupy - w zależności od tego, z którym z atomów donorowych ligandu w odpowiednich parach np. (N, P), (O, S), (F, Cl) powstają trwalsze kompleksy. Pierwszymi elementami tych par są atomy występujące w ligandach będących twardymi zasadami. Tak więc z twardymi zasadami (ligandami z atomami donorowymi N, O, F) reagują kationy o typowych właściwościach twardych kwasów, a z miękkimi zasadami (ligandy z atomami donorowymi P, S, Cl) - metale tworzące jony będące miękkimi kwasami. Należy jednak pamiętać, że bezwzględne "miękkości" i "twardości" kwasu czy zasady odnosić można do niesolwatuujących rozpuszczalników, a ponadto charakterystyka ta może być zakłócona występowaniem specyficznych (elektronowych i sterycznych) czynników [58, 59].

8.2. Parametry fizykochemiczne w układach równowagowych

Na wartości parametrów fizykochemicznych, takich jak stałe równowagi i współczynniki aktywności f_i jonów $A_i^{z_i}$ występujących w roztworze, mają wpływ: moc jonowa (I) roztworu, stała dielektryczna (ϵ) i temperatura (T).

Wpływ jonów obecnych w roztworze na stałe trwałości kompleksów jest zróżnicowany. W przypadku, gdy niemożliwe jest zastosowanie metod wyznaczania stałych przy założeniu stałej mocy jonowej z roztworu, stałe trwałości należy wyznaczać biorąc pod uwagę współczynniki aktywności, a nie stężenia jonów [60]. Należy uwzględnić również efekt działania niehydrolizujących soli na stałą dielektryczną. Stałość mocy jonowej podczas miareczkowania próbuje się zachować poprzez dodatek odpowiedniego elektrolitu podstawowego np. KCl lub NaCl, do roztworów reagenta i analitu. Efekt ten okazuje się jednak niewystarczający w przypadkach obecności w badanej próbce soli hydrolizującej typu MeB_u (np. CuCl_2 , ZnCl_2 , AlCl_3) o dużych stężeniach. W niektórych eksperymentach wykazano, że stałe trwałości zależą od jonów pochodzących od soli użytych do wprowadzenia anionu liganda [61, 62].

Moc jonową roztworu określa wzór: [63]

$$I = 0.5 \sum_{i=1}^k z_i^2 [A_i^{z_i}] \quad (8.1)$$

gdzie: k – określa rodzaj jonów, $[A_i^{z_i}]$ – oznacza stężenie molowe jonu i -tego rodzaju o ładunku z_i .

Zależności współczynników aktywności od mocy jonowej przedstawia uogólniona postać równania Debye'a-Hückela (wzór Daviesa) [63–65]:

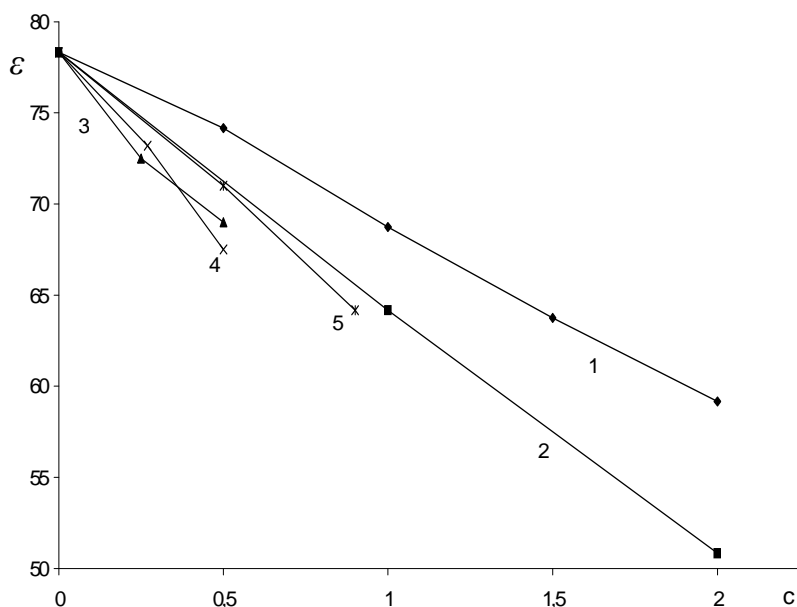
$$-\log f_i = [Az_i^2 \sqrt{I}/(1 + a_i B \sqrt{I})] - b_i I \quad (8.2)$$

gdzie: $A = 1.8249 \cdot 10^6 / D^3$

$B = 50.293 \cdot 10^9 / D$

$D = (\epsilon \cdot T)^{1/2}$

Wzrost mocy jonowej roztworu powoduje obniżenie wartości stałej dielektrycznej, przy czym dla stężeń $c < 2$ mol/l elektrolitu zależność ta jest prostoliniowa [66], Rys. 8.1. Należy dodać, że powyższe zależności, określone na bazie teorii elektrolitów mocnych, obowiązują w roztworach o niewielkich wartościach mocy jonowej i stają się nieadekwatne w roztworach stężonych elektrolitów.



Rys. 8.1. Zależność stałej dielektrycznej od stężenia dla roztworów: 1 – KCl; 2 – BaCl₂; 3 – HCl; 4 – NaOH; 5 – MgCl₂, [66].

W rezultacie, ze wzrostem I wartość f_i przechodzi zwykle przez minimum, po czym rośnie wraz z I i może przekroczyć wartość 1.0 (Tab. 8.1).

Tab. 8.1. Zależność współczynnika aktywności jonów wodorowych f_H od mocy jonowej I roztworu [67]

I mol/l	0.01	0.04	0.09	0.16	0.25	0.36	0.49	0.64	0.81	1.00
$f(T=25^0C)$	0.911	0.862	0.839	0.835	0.846	0.869	0.904	0.948	1.00	1.06

Zmiany te wpływają także na zawartość poszczególnych form kompleksowych w roztworze elektrolitu i na zmianę stałych dysocjacji kwasów [68–70].

Od mocy jonowej roztworu zależy wyrażenie związane z potencjałem dyfuzyjnym E_d elektrody membranowej wchodzące w skład równania Nikolskiego [71] na siłę elektromotoryczną (E) ogniwa

$$E = A + E_d + \frac{\vartheta}{z_i} \cdot \log \left(\{X_i\} + \sum_{j \neq i} k_{ij} \cdot \{X_j\}^{z_i/z_j} \right) \quad (8.3)$$

gdzie: A – stała charakterystyczna dla danego układu elektrod: wskaźnikowej względem jonu X_i o aktywności $\{X_i\}$ i porównawczej;

ϑ – odpowiednik wyrażenia $RT \cdot \ln 10 / F$ we wzorze Nernsta (R - stała gazowa, T – temperatura, F – stała Faraday' a)

$\{X_j\}$ - aktywność interferującego jonu X_j ($j \neq i$)

k_{ij} – potencjometryczny współczynnik selektywności X_j względem X_i .

$$E_d = j_H \cdot [H^+] + j_{OH} \cdot [OH^-] \quad (8.4)$$

jest sumą składowych potencjału dyfuzyjnego, związanych z H^+ i OH^- o stężeniach $[H^+]$ i $[OH^-]$; j_H i j_{OH} są tu współczynnikami proporcjonalności.

Wartości j_H i j_{OH} zmniejszają się ze wzrostem mocy jonowej roztworu. I tak, dla 0.01 mol/l HCl, $E_d=1$ mV przy $I=0.5$ mol/l natomiast dla $I=2$ mol/l $E_d=0.2$ mV. Dlatego, zgodnie z zaleceniem IUPAC, wyznaczanie stałych równowagi należy wykonywać przy $I \approx 2$ mol/l [72, 73].

Stwierdzono ponadto, że stężone elektrolity wpływają również na przebieg krzywych miareczkowania potencjometrycznego. Otrzymane krzywe charakteryzują się większym załamaniem w okolicach punktu przegięcia, co jest korzystne z analitycznego punktu widzenia, zwłaszcza w przypadku miareczkowania słabych zasad [72].

Zależność entalpii swobodnej (ΔG) tworzenia kompleksu od jego stałej trwałości (K) przedstawia wzór:

$$\Delta G = -2.303 \cdot R \cdot T \cdot \log K \quad (8.5)$$

Z drugiej strony, entalpia swobodna wyrażona jest poprzez różnicę entalpii i składowej entropowej wynosi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8.6)$$

Wynika stąd, że tworzeniu kompleksu sprzyja ujemna zmiana entalpii oraz dodatnia zmiana entropii. Williams [74] stwierdził, że przeważa człon entropowy, gdy mamy do czynienia z ligandami anionowymi; w przypadku ligandów neutralnych jest odwrotnie. Z równań (8.5) i (8.6) wynika, że niemożliwe jest obliczenie członów związanych z entalpią i entropią z pomiaru stałych trwałości dla jednej tylko temperatury. Z zależności stałych trwałości od temperatury można w zasadzie obliczyć entalpię i entropię, ale otrzymane stąd wyniki są niezbyt dokładne. Zaleca się równoczesne wykonanie pomiarów kalorymetrycznych w celu obliczenia tych funkcji termodynamicznych [63].

Temperatura wpływa na wiele parametrów termodynamicznych i często bardzo trudno znaleźć proste zależności opisujące te wpływy, a jeśli nawet się to uda, to zależności te mają bardzo ograniczone zastosowanie.

9. METODY OBLICZANIA STĘŻEŃ RÓWNOWAGOWYCH W UKŁADACH ELEKTROLITYCZNYCH

Wyznaczanie stężeń równowagowych i obliczenia oparte na analizie równowagowej są obecnie szeroko wykorzystywane w różnych dziedzinach chemii analitycznej i z wykorzystaniem wielu różnorodnych technik instrumentalnych, jak również w zagadnieniach związanych z analizą klasyczną [75–83].

9.1. Metody wykorzystujące wyłącznie zależności funkcyjne

Najstarszą grupę metod stosowanych do wyznaczania stężeń równowagowych w roztworach wodnych stanowią metody oparte na stosowaniu zależności funkcyjnych wyprowadzanych na bazie stałych równowagi i wykorzystujące metodę warunkowych stałych trwałości.

Warunkowe stałe równowagi

Przy wyborze warunków, w których przebiega tzw. reakcja główna, konieczne jest uwzględnienie reakcji pobocznych. Na przykład efekt reakcji między jonami Ag^{+1} i Cl^{-1} w roztworze wodnym pozbawionym dodatkowych czynników kompleksujących jest zasadniczo odmienny niż w stężonym roztworze amoniaku; w drugim przypadku, efekt kompleksujący ze strony cząsteczek NH_3 , wiążących jony Ag^{+1} w kompleks $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{+1}$, uniemożliwia strącenie osadu AgCl .

Wpływ czynników pobocznych jest ważny nie tylko w reakcjach strącania osadów. Można np. sądzić, że o właściwościach utleniających lub redukujących decyduje przede wszystkim wartość E_0 danego układu redoks. Czynniki uboczne, do których zaliczyć można wpływ jonów H^{+1} lub OH^{-1} (a więc pH roztworu), mogą jednak w znacznym stopniu zmodyfikować te właściwości.

Dla określenia wpływu reakcji pobocznych względem danej reakcji głównej wprowadzono pojęcie warunkowych stałych równowagi [84–86]. Wyprowadza się je z bilansów stężeniowych, odnoszących się do układów, w których tworzą się kompleksy z dwoma lub więcej rodzajami ligandów. Jeśli w układzie istnieje większa liczba kompleksów uczestniczących w reakcji głównej, to i odpowiadająca jej warunkowa stała równowagi posiadająca bardziej złożoną postać. Ilustruje to poniższy przykład [87]:

Dodanie V_L ml roztworu EDTA (wersenianu dwusodowego, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$) do amoniakalnego roztworu ZnCl_2 prowadzi do tworzenia wersenianowych kompleksów

cynku: $ZnHL^{-1}$, ZnL^{-2} i $ZnOHL^{-3}$, scharakteryzowanych przez stężeniowe stałe równowagi:

$$K_1 = \frac{[ZnHL^{-1}]}{[Zn^{+2}][H^{+1}][L^{-4}]}; \quad K_2 = \frac{[ZnL^{-2}]}{[Zn^{+2}][L^{-4}]}; \quad K_3 = \frac{[ZnOHL^{-3}]}{[Zn^{+2}][OH^{-1}][L^{-4}]} \quad (9.1)$$

i określonych wartościami:

$$\log K_1 = 20.9; \log K_2 = 16.5; \log K_3 = 19.5$$

Bilanse stężeniowe dla Zn i L są wyrażone równaniami:

$$C_{Zn} = [Zn^{+2}] + \sum_{i=1}^4 [Zn(OH)_i^{+2-i}] + \sum_{i=1}^4 [Zn(NH_3)_i^{+2}] + [ZnCl^{+1}] + [ZnHL^{-1}] + [ZnL^{-2}] + [ZnOHL^{-3}] = [Zn^*] + [ZnHL^{-1}] + [ZnL^{-2}] + [ZnOHL^{-3}] \quad (9.2)$$

$$C_L = \sum_{i=0}^6 [H_i L^{+i-4}] + [ZnHL^{-1}] + [ZnL^{-2}] + [ZnOHL^{-3}] = [L^*] + [ZnHL^{-1}] + [ZnL^{-2}] + [ZnOHL^{-3}] \quad (9.3)$$

$[Zn^*]$ oznacza sumaryczne stężenie form cynku niezwiązanego w kompleksy z L. Analogicznie, $[L^*]$ oznacza sumaryczne stężenie form L niezwiązanymi w kompleksy z Zn. Zapisujemy:

$$[Zn^*] = \alpha_{Zn} [Zn^{+2}] \text{ i } [L^*] = \alpha_L [L^{-4}] \quad (9.4)$$

gdzie:

$$\alpha_{Zn} = 1 + \sum_{i=1}^4 K_i^{OH} [OH^{-1}]^i + \sum_{i=1}^4 K_i^N [NH_3]^i + K_i^{Cl} [Cl^{-1}] \quad (9.5)$$

$$\alpha_L = 1 + \sum_{i=1}^6 K_i^H [H^{+1}]^i \quad (9.6)$$

oraz $\log K_i^{OH} = 4.4; 11.3; 13.14; 14.64$. $\log K_i^N = 2.18; 4.43; 6.74; 9.4$.

$\log K_i^{Cl} = 1.0$, $\log K_i^H = 10.34; 16.58; 19.33; 21.4; 23.0; 23.9$.

Posługując się równaniami (9.1) i (9.4) można wyprowadzić warunkowe stałe trwałości

K_1^* , K_2^* , K_3^* :

$$K_1^* = \frac{[ZnHL^{-1}]}{[Zn^*][H^{+1}][L^*]} = \frac{K_1}{\alpha_{Zn} \alpha_L}, \quad K_2^* = \frac{[ZnL^{-2}]}{[Zn^*][L^*]} = \frac{K_2}{\alpha_{Zn} \alpha_L},$$

$$K_3^* = \frac{[ZnOHL^{-3}]}{[Zn^*][OH^{-1}][L^*]} = \frac{K_3}{\alpha_{Zn} \alpha_L} \quad (9.7)$$

możemy wówczas napisać:

$$[ZnL^*] = [ZnHL^{-1}] + [ZnL^{-2}] + [ZnOHL^{-3}] = K_{123}^* [Zn^*][L^*] \quad (9.8)$$

gdzie:

$$K_{123}^* = K_1^*[H^{+1}] + K_2^* + K_3^*[OH^{-1}] = (K_1[H^{+1}] + K_2 + K_3K_w/[H^{+1}]) / (\alpha_{Zn}\alpha_L) \quad (9.9)$$

$$K_w = [H^{+1}][OH^{-1}] = 14 \quad (9.10)$$

Krzywa zależności $\log K_{123}^*$ od pH, przy zadanych stężeniach analitycznych amoniaku

$$C_N = [NH_4^{+1}] + [NH_3] + \sum_{i=1}^4 i[Zn(NH_3)_i^{+2}] \quad (9.11)$$

jest przedstawiona na Rys. 9.1. Zamieszczono tu również wykresy zależności $\log K_i^*$ ($i = 1,2,3$) od pH dla stałych K_i^* , określonych (9.7). Rys. 9.2 przedstawia natomiast wykresy zależności $\log \sigma_i$ od pH, gdzie:

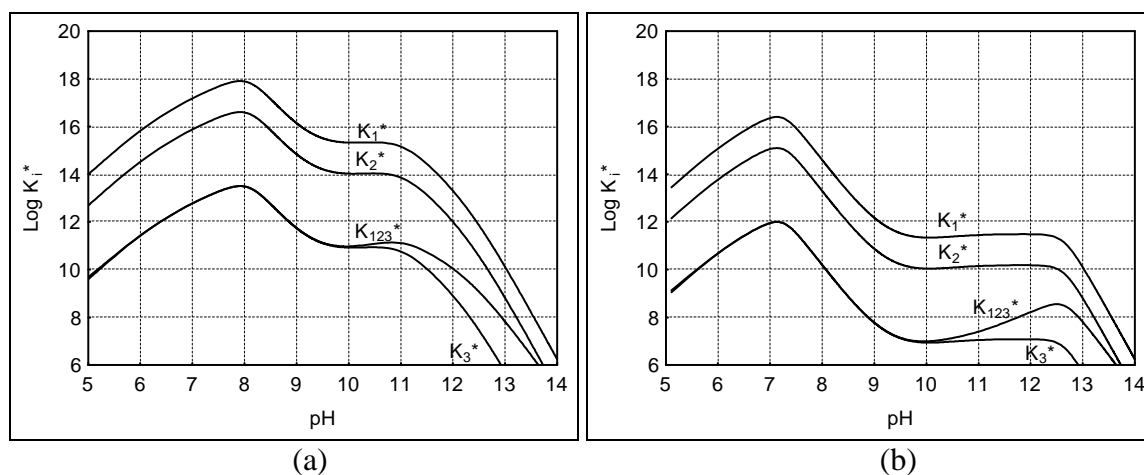
$$\sigma_1 = \sum_{i=1}^4 [Zn(NH_3)_i^{+2}] \quad \text{oraz} \quad \sigma_2 = [NH_4^{+1}] + [NH_3] \quad (9.12)$$

Warunkowe stałe równowagi odnoszą się do kompleksów różnego rodzaju. I tak, warunkowa stała trwałości rozpuszczalnego kompleksu $Me_iL_j^{+iu-jn}$ ma postać:

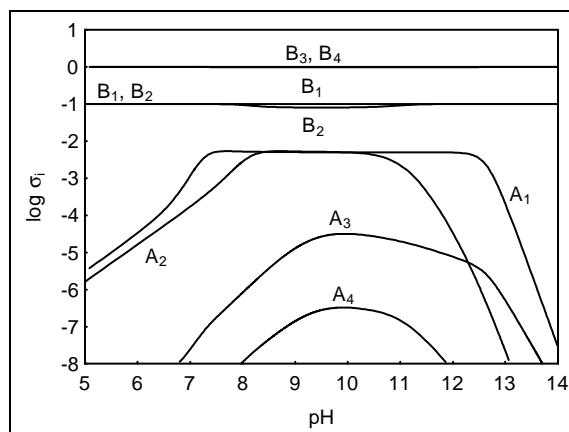
$$K_{ij}^* = \frac{[Me_iL_j^{+iu-jn}]}{[Me^*]^i[L^*]^j} = \frac{K_{ij}}{(\alpha_{Me})^i(\alpha_L)^j} \quad (9.13)$$

gdzie:

$$[Me^*] = \alpha_{Me}[Me^{+u}], [L^*] = \alpha_L[L^{-n}] \quad (9.14)$$



Rys. 9.1. Zależności warunkowych stałych równowagi od pH dla $C_{Zn} = 0.01$ oraz (C_L, C_N) równych: (0.01, 0.1) (a) lub (0.01, 1.0) (b). Wyniki otrzymane dzięki zastosowaniu GATES.



Rys. 9.2. Zależności $\log \sigma_1$ od pH, obliczone dla $C_{Zn} = 0.01$ i różnych par wartości (C_L, C_N): A₁ (0.005, 1.0), A₂ (0.005, 0.1), A₃ (0.01, 0.1), A₄ (0.01, 1.0) oraz zależności $\log \sigma_2$ od pH, obliczone dla $C_{Zn} = 0.01$ i różnych par wartości (C_L, C_N): B₁ (0.005, 1.0), B₂ (0.005, 0.1), B₃ (0.01, 0.1), B₄ (0.01, 1.0). Wyniki otrzymane dzięki zastosowaniu GATES.

Z powyższego wynika, że, warunkowe stałe równowagi obejmują stałe równowagi wszystkich ubocznych reakcji kompleksowania. Zachowują one stałą wartość jedynie w przypadkach, w których zachowana jest stała wartość pH i stałe stężenie analityczne dodatkowych czynników kompleksujących. Jak to pokazano powyżej, zmiana pH roztworu pociąga za sobą zarówno zmianę odpowiednich stałych warunkowych (patrz Rys. 9.1) jak i zmianę stężeń czynników kompleksujących (patrz Rys. 9.2). W oznaczeniach przeprowadzanych w analizie miareczkowej założenie o stałości obu tych wielkości jest w niewielu przypadkach ściśle spełnione. Odstępstwa te związane są chociażby z występującym podczas procesu miareczkowania efektem rozcieńczenia, zachodzeniem reakcji będących podstawą oznaczenia, jak również zachodzeniem reakcji ubocznych. Na podstawie badań przeprowadzonych w oparciu o GATES udało się także wykazać, że pH titranda ulega zmianie nawet w przypadku wykorzystania roztworów buforowych [26,39,40]. Jedynie dla najprostszych układów miareczkowych, jak ten zaprezentowany powyżej, przy dodatkowym spełnieniu warunku, że zawierają one stosunkowo duże stężenie czynnika buforującego, zmiany pH i zmiany stężeń czynników kompleksujących zachodzące podczas miareczkowania mogą być przyjęte jako zanedbywalnie małe. Wykorzystanie stałych warunkowych ogranicza się, więc wyłącznie do układów tego typu.

Przy przejściu do bardziej złożonych układów zawierających większą liczbę składników uzyskanie dokładnych wyników w oparciu o obliczenia wykorzystujące stałe warunkowe jest dużo trudniejsze i najczęściej niemożliwe. Powodem tego jest przede wszystkim brak odpowiednich informacji dotyczących wartości odpowiednich stałych warunkowych wyznaczonych w warunkach odpowiadających objętości titranta dodanego

do titranda. Warunki, w jakich została ona wyznaczona powinny odpowiadać warunkom, przy których wykonywane są stosowne obliczenia dla rozważanego układu miareczkowania. Sprawę dodatkowo komplikuje fakt, że warunki te zmieniają się w miarę postępu oznaczenia, stąd w celu zapewnienia dokładności obliczeń należałoby używać nowych, uaktualnionych wartości stałych warunkowych. Wartości warunkowych stałych równowagi zostały wyznaczone jedynie dla prostych układów analitycznych [84 – 86].

Obliczenia z wykorzystaniem stałych warunkowych pozwalające na symulację krzywych miareczkowania oraz wyznaczanie stężeń równowagowych przeprowadzał m. in. de Moura i de Levie [88, 89]. W pracy [88] rozważane były układy $\text{Fe}^{+2}-\text{MnO}_4^{-1}$; $\text{Fe}^{+2}-\text{Ce}^{+4}$; $\text{V}^{+2}-\text{MnO}_4^{-1}$, $\text{V}^{+2}-\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, jednak w oparciu wyłącznie o składniki wchodzące w skład zapisu równania reakcji oraz doświadczalnie określoną stechiometrię równania reakcji. Powodowało to konieczność oddzielnego rozważania obu regionów krzywych miareczkowania tzn. przed i za punktem równoważnikowym miareczkowania. Tak więc, najbardziej interesujące z analitycznego punktu widzenia, regiony skoku na krzywych miareczkowania były w tych rozważaniach pomijane. Warunkowe stałe trwałości wykorzystywał także Maccá w pracach [90, 91], dotyczących miareczkowania pH–statycznego w prostych układach kompleksometrycznych.

Stosunkowo mało zaawansowane podejście do modelowania krzywych miareczkowania jest prezentowane również w pracy [92], w których kształt krzywych miareczkowania przybliżano funkcjami hiperbolicznymi i trygonometrycznymi. Pozycja [59] dotyczy wyłącznie równowag oraz krzywych miareczkowania w układach kwasowo–zasadowych. Przedstawione podejście opiera się na obliczeniach wykorzystujących odpowiednie zależności funkcyjne.

Obliczenia tego typu stosowane są stosowane do dnia dzisiejszego [88–92], choć w kontekście z GATES, są one relikdami przeszłości. Stosowanie tych metod pociągało za sobą konieczność formułowania określonych zależności funkcyjnych, co z kolei wymagało, z reguły, drastycznych założeń upraszczających np. zakładanie stałości pH roztworu podczas miareczkowania, pomijanie niektórych form kompleksowych. To podejście jest skrajnie nieefektywne i może prowadzić do błędnych wniosków. Dokładny opis złożonych układów analitycznych, gdzie jednocześnie zachodzą różnorodne reakcje redoks, kwasowo–zasadowe, strąceniowe i kompleksowania jest tą drogą praktycznie niemożliwy.

9.2. Metody wykorzystujące wspomaganie komputerowe

Bardziej nowoczesne podejście zaprezentowano w pracy [93], w której obliczenia prowadzono w środowisku Excel oraz pracy [94], w której wykorzystywano programy napisane w języku Q-BASIC. W celu wyznaczania stężeń równowagowych wykorzystywano także takie techniki chemometryczne jak np. sieci neuronowe [76], czy metodę analizy głównych składowych [83]. Wymienione prace dotyczą jednak jedynie przypadków, w których oddzielnie rozpatruje się określone typy równowag, tj. równowagi kwasowo-zasadowe, kompleksowania, strącania osadu. Ich autorzy wykorzystują jedynie bilanse materiałowe dla poszczególnych składników.

Dużo bardziej rozwiniętą metodę modelowania krzywych miareczkowania stanowi podejście opracowane przez zespół profesora Gansa [1–3, 95–98]. Zespół ten opracował program HySS (*Hyperquad Simulation and Speciation*) napisany w środowisku VISUAL BASIC i wykorzystujący podprogram napisany w języku FORTRAN. Obliczenia wykonywane w tym programie wykorzystują bilanse materiałowe dla poszczególnych składników uzupełnione o bilans protonowy. W programie tym uwzględniono równowagi związane z wytrącaniem osadów oraz zapewniono możliwość przedstawienia uzyskiwanych wyników na odpowiednich wykresach. Umożliwia on obliczanie krzywych miareczkowania oraz wyznaczanie diagramów dla analizy specjacyjnej. O istotności przytaczanych tu problemów świadczy wymownie liczba prac, których autorzy opierają się na opracowanych przez tę grupę programach wykorzystujących dane symulacyjne (HySS) bądź też dane symulacyjne w połączeniu z danymi doświadczalnymi (pHlab, Hypnrmr, Glee). Prof. Gans na swojej stronie internetowej [1] przytacza ok. 350 cytowań dotyczących zastosowań tychże programów. Programy te nie obejmują jednak wszystkich możliwych typów równowag, jakie mogą zachodzić w miareczkowanych układach i przede wszystkim nie uwzględniają równowag redoksowych.

9.3. Uogólniona metoda bilansowania układów elektrolitycznych Michałowskiego – *Generalised Approach to Electrolytic Systems (GATES)*

Przy opisie wodnych roztworów elektrolitów można wykorzystać obowiązujące w chemii prawa zachowania materii określonego rodzaju. Prawa te można wyrazić w języku matematycznym w postaci równań określających bilanse tej materii, co zaprezentował Michałowski m. in. w pracy [99]. Dokładne rozwiązanie problemów związanych z układami elektrolitycznymi i analizą miareczkową wymaga, więc sformułowania i rozwiązania układu niezależnych równań algebraicznych – bilansów.

Zasady zachowania są formułowane dla pierwiastków, elektronów i protonów. Neutrony są dla uproszczenia pomijane w jakościowym opisie, jeśli w rozważanym układzie nie zachodzą żadne przemiany jądrowe. Neutrony są zawsze związane w tych samych jądrach i zasada zachowania liczby protonów w jądrze jest równoznaczna z zasadą zachowania liczby neutronów. Prowadzi to do braku konieczności rozważania efektów izotopowych i efektów związanych z rozprzestrzenieniem poszczególnych nuklidów. Na podstawie tych bilansów budujemy informacje o składzie (specjacji) danego układu. Składniki obecne w układzie powstałym po rozpuszczeniu określonej substancji w wodzie podlegają naturalnym prawom fizycznym – zasadom zachowania ujętym w postaci:

- bilansów stężeniowych
- bilansu ładunkowego
- bilansu elektronowego

Bilanse te wyrażają dwie podstawowe zasady zachowania materii:

- zasadę zachowania pierwiastka (materii) określonego rodzaju
- zasadę zachowania ładunku

Bilans stężeniowy wyraża zasadę zachowania materii określonego rodzaju (np. pierwiastka) i obejmuje składniki pozostające względem siebie w stanie równowagi

Bilans ładunkowy wyraża zasadę elektroobojętności roztworu, co oznacza, że układ makroskopowy (traktowany jako wydzielona część materii) jest elektrycznie obojętny, czyli jego wypadkowy (sumaryczny) ładunek jest równy zero. Oddziaływania pomiędzy różnymi rodzajami materii np. mieszanie różnych roztworów, jakie zachodzi podczas miareczkowania, nie zmieniają tego wypadkowego ładunku. Naturalny charakter materii jest podstawą zasady zachowania ładunku, a w dalszej kolejności – sformułowanego bilansu ładunkowego. Dla układu elektrolitycznego, zawierającego p różnych form $X_i^{z_i}$ ($i = 1, \dots, p$) o molowych stężeniach równych $[X_i^{z_i}]$ i ładunku z_i wyrażonym w jednostkach elementarnych, $q_i = z_i \cdot e$, $e = F/N_A$ (F – stała Faradaya, N_A – stała Avogadro) bilans ładunkowy jest wyrażony równaniem:

$$\sum_{i=1}^p z_i \cdot [X_i^{z_i}] = 0 \quad (9.15)$$

Bilans elektronowy uwzględnia elektrony wnoszone przez pierwiastki uczestniczące w procesach przenoszenia elektronów między formami pierwiastków występujących na różnych stopniach utlenienia i pozostających względem siebie w stanie równowagi. Stechiometria reakcji redoks jest zakodowana w bilansie elektronowym. Zazwyczaj reakcji

głównej towarzyszą inne reakcje, przy czym wpływ tych reakcji zależy bardzo często od warunków prowadzenia analizy [21].

Bilans elektronowy pozwala związać ze sobą w jednym w równaniu wszystkie formy występujące w analizowanym układzie uczestniczące w procesie przekazywania elektronów. Równania (13.5) i (13.10) stanowią przykłady bilansów elektronowych sformułowanych odpowiednio dla układu $\text{Fe}^{+2} - \text{MnO}_4^{-1}$ oraz $\text{Fe}^{+2} - \text{Ce}^{+4}$.

Potencjał standardowy redoks E_0 (wyrażony w woltach) jest stałą, określoną pośrednio na podstawie stałej równowagi (K_e) reakcji przebiegającej z udziałem elektronów. Stała K_e sformułowana na podstawie prawa działania mas dla reakcji, w której elektrony (z dodatnim współczynnikiem liczbowym z , $z \neq 0$) znajdują się po stronie substratów (lewa strona równania reakcji), jest związana z E_0 zależnością [16,17, 21, 41]

$$\log K_e = z \cdot A \cdot E_0 \quad (9.16)$$

stąd

$$K_e = 10^{zAE_0} \quad (9.17)$$

gdzie z jest liczbą elektronów przenoszonych w reakcji redoks, natomiast współczynnik A , określony dla $T = 298.15 \text{ K}$, wynosi

$$A = 1/0.0591 = 16.92 \quad (9.18)$$

przy czym

$$\frac{1}{A} = \frac{RT}{F} \cdot \ln 10 \quad (9.19)$$

Stężenie elektronów jest związane z potencjałem E zależnością

$$\log[e^{-1}] = -A \cdot E \quad (9.20)$$

czyli

$$[e^{-1}] = 10^{-AE} \quad (9.21)$$

Dzięki równaniom (9.17) i (9.21) w prosty sposób znajdujemy zależności dla dowolnych par redoks. Dla przykładowej reakcji:



otrzymujemy:

$$K_e = \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}] \cdot [e^{-1}]} \quad (9.23)$$

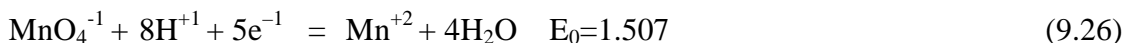
a stąd:

$$[\text{Fe}^{+2}] = K_e \cdot [e^{-1}] \cdot [\text{Fe}^{+3}] \quad (9.24)$$

podstawiając za K_e i $[e^{-1}]$ otrzymujemy ostatecznie zależność pomiędzy obiema formami żelaza:

$$[\text{Fe}^{+2}] = 10^{A(0.771-E)} \cdot [\text{Fe}^{+3}] \quad (9.25)$$

Dla reakcji



stała K_e wynosi:

$$K_e = \frac{[\text{Mn}^{+2}]}{[\text{MnO}_4^{-1}] \cdot [\text{H}^{+1}]^8 \cdot [e^{-1}]^5} \quad (9.27)$$

stąd:

$$[\text{MnO}_4^{-1}] = \frac{[\text{Mn}^{+2}]}{K_e \cdot [\text{H}^{+1}]^8 \cdot [e^{-1}]^5} = [\text{Mn}^{+2}] \cdot 10^{-5AE_0} \cdot 10^{8\text{pH}} \cdot 10^{5AE} \quad (9.28)$$

i ostatecznie

$$[\text{MnO}_4^{-1}] = [\text{Mn}^{+2}] \cdot 10^{5A(E-1.507)+8\text{pH}} \quad (9.29)$$

Zastosowanie bilansu elektronowego umożliwia opisywanie złożonych układów redoksowych o dowolnym stopniu złożoności [17,21,41,99]. Nie był on jak dotychczas wykorzystywany w pracach innych autorów, jedynie Maccá [100] próbował uzyskać odpowiednie zależności na bazie zapisu równań reakcji chemicznych i bilansu protonowego, jednakże nie przeprowadził on jakichkolwiek obliczeń. Faktycznie była to próba kompilacji dotychczasowych pojęć w celu uzyskania rozwiązania wypracowanego wcześniej przez Michałowskiego [21].

W literaturze chemicznej wyróżniana się cztery typy reakcji zachodzące w układach analitycznych:

- reakcje kwasowo-zasadowe
- reakcje kompleksowania
- reakcje strąceniowe
- reakcje redoks

Równowagi redoks obejmują również formy uczestniczące m. in. w reakcjach (de)protonacji, (de)kompleksowania. Zatem niezbędne staje się uzupełnienie bilansów stężeniowych i ładunkowego dodatkowym bilansem wiążącym ze sobą formy pierwiastków mogące uczestniczyć w przenoszeniu elektronów. Oczywiście formy aktywne w reakcjach redoks mogą również brać udział w pozostałych typach reakcji chemicznych. Zadanie to spełnia bilans elektronowy. Stwierdzić należy, że jest to ostatnie, brakujące ogniwo, wymagane do pełnego opisu układów, w których przebiegają reakcje

redoks. Tak, więc bilanse, ładunkowy, stężeniowe i elektronowy łącznie z odpowiednim zestawem stałych równowagi są wymagane do jakościowego opisu układów redoksowych. Zestaw stałych równowagi zawiera: iloczyn jonowy wody, stałe dysocjacji, stałe trwałości kompleksów, iloczyny rozpuszczalności i potencjały standardowe reakcji redoks (E_0).

Układ nieredoksy opisuje się za pomocą bilansu ładunkowego i bilansów stężeniowych, natomiast opis układu redoksy wymaga uwzględnienia (obok bilansu ładunkowego i bilansów stężeniowych) także bilansu elektronowego. Umożliwia to opis każdego układu elektrolitycznego, o dowolnym stopniu złożoności, z wykorzystaniem całej dostępnej wiedzy fizykochemicznej odnoszącej się do tego układu. Jeśli s jest liczbą bilansów stężeniowych w danym układzie, to ogólna liczba bilansów dotyczących tego układu wynosi:

$s + 1$ – dla układu nieredoksy

$s + 2$ – dla układu redoksy.

Odpowiednio sformułowane bilanse opisujące proces miareczkowania mogą być w ogólny sposób zapisane jako:

$$F_i = F_i(\mathbf{x}(V)) = 0 \quad (9.30)$$

gdzie:

$$\mathbf{x}(V) = [x_1(V) \dots x_k(V)]^T \quad (9.31)$$

jest wektorem zmiennych podstawowych $x_i = x_i(V)$ dla poszczególnych wartości objętości dodanego titranta V . Liczba tzw. zmiennych podstawowych (k) jest równa liczbie bilansów.

Dla każdej wartości V minimalizowana jest odpowiednia suma kwadratów

$$SS = SS(V) = \sum_{i=1}^k [F_i(\mathbf{x}(V))]^2 \quad (9.32)$$

Bilanse tworzą więc, w ogólnym przypadku, układ nieliniowych równań algebraicznych, rozwiązywanych za pomocą iteracyjnych programów komputerowych. Do obliczeń można wykorzystywać zasadniczo dowolny program optymalizujący układ równań tego typu. W prowadzonych w ramach pracy doktorskiej obliczeniach początkowo wykorzystywano procedurę optymalizacyjną MINUIT, która wymagała programów napisanych w języku FORTRAN 77. Bardzo dobre efekty daje zastosowanie rozbudowanych pakietów obliczeniowych takich jak MATLAB, MATHEMATICA, MAPLE. Dla przykładu w załącznikach zamieszczono programy do symulacji miareczkowania V_0 ml C_0 molowego roztworu NaOH za pomocą V ml C molowego roztworu HCl napisane w programach MAPLE i MATHEMATICA. Te krótkie programy mogą być zaadaptowane do

symulacji bardziej złożonych układów elektrolitycznych. Zaproponowane rozwiązania wiążące się z prowadzeniem obliczeń w odpowiednich pętlach oraz zapisywaniem wyników obliczeń uzyskiwanych dla poszczególnych objętości dodanego titranta, pozostają niezmienione. Biorąc pod uwagę strukturę tych programów, pod względem informatycznym wymagają one jedynie nieznacznych przeróbek. Przygotowane programy wymagają natomiast modyfikacji pod względem ich zawartości chemicznej. Należy w tym celu zmienić odpowiedni zestaw bilansów oraz istniejących pomiędzy poszczególnymi formami współzależności, a także zestaw odpowiednich dla rozważanego układu danych fizykochemicznych [41].

Stosowana w pracy doktorskiej metodologia niesie ze sobą szereg korzyści, z których wymienić należy:

- Wykorzystanie całej dostępnej wiedzy fizykochemicznej dotyczącej rozważanego układu tj. zapewnienie możliwości uwzględnienia wszystkich form, dla których znane są odpowiednie stałe równowagi.
- Możliwość odtworzenia całości przepisu analitycznego realizowanego w warunkach izotermicznych oraz wybór najlepszych a priori warunków analizy. Umożliwia także określenie wpływu różnego rodzaju czynników na przebieg krzywej miareczkowania, a także związaną z tym dokładność oznaczeń analitycznych.
- Przeprowadzenie szczegółowej analizy rozważanego układu, to znaczy:
 - a) konstruowanie krzywych miareczkowania i wykresów zależności $\log[X_i]$ od objętości dodanego titranta V dla różnych składników X_i
 - b) formułowanie reakcji zachodzących w dowolnym momencie miareczkowania wraz z ich efektywnościami;
 - c) umiejscowienie charakterystycznych punktów na krzywej miareczkowania

Powyższy sposób obliczeń stosowano dla układu opisywanego m. in. zbiorem 36 niezależnych stałych równowagi zawartych w 5 bilansach stężeniowych, bilansie ładunkowym i bilansie elektronowym [21, 41, 99].

10. Potencjometria i elektrody jonoselektywne

10.1. Zasada i podział metod potencjometrycznych

Potencjometria jest jedną z najwcześniejszych metod instrumentalnych stosowanych w chemii analitycznej. Metody potencjometryczne opierają się na zależności pomiędzy siłą elektromotoryczną (E) ogniwa w układzie elektrod: wskaźnikowej względem X_i i porównawczej, zanurzonych w roztworze, zawierającym składnik X_i o aktywności $\{X_i\}$. Powszechnie metody potencjometryczne dzieli się na bezpośrednie i pośrednie. Pierwsze z nich polegają na wyznaczeniu stężenia oznaczanego składnika na podstawie pomiaru siły elektromotorycznej (E) odpowiedniego ogniwa, przy zastosowaniu krzywej wzorcowej otrzymanej z pomiaru E dla roztworów wzorcowych. Miareczkowanie potencjometryczne zalicza się do metod pośrednich. W tym miareczkowaniu bada się zmiany E odpowiedniego ogniwa wynikłe zazwyczaj z dodawania mianowanego roztworu odczynnika miareczkującego (titranta) do roztworu badanego (titranda). Następnie na podstawie przebiegu zmian E wyznacza się punkt końcowy miareczkowania.

10.2. Elektrody stosowane w pomiarach potencjometrycznych

Chemia analityczna jest nauką interdyscyplinarną. Wykorzystuje do swoich badań nie tylko procesy chemiczne silnie z nią związane, ale także fizyczne i biologiczne aspekty analizy. Rozwój diagnostyki medycznej, a także zaostrzające się wymogi ochrony środowiska oraz tzw. „czyste” technologie, stawiają nowe wymagania metodom analitycznym i systemom automatycznej kontroli. Stąd praktyczne wykorzystanie analizy chemicznej, nie tylko do celów ściśle analitycznych.

W latach sześćdziesiątych XX wieku pojawiły się elektrody jonoselektywne jako nowe narzędzia badawcze o praktycznym stosowaniu w pomiarach analitycznych. Elektrody te są interesującym, choć nie do końca jeszcze poznany obiekt badawczym. Główne kierunki współczesnego rozwoju badań w zakresie elektrod jonoselektywnych mają na celu [101]:

- wyjaśnienie podstawowych procesów - zwykle prowadzone z opisem zjawisk pozwalających precyzyjnie przewidywać zachowanie się elektrod jonoselektywnych w realnych warunkach pomiarów analitycznych,
- otrzymanie nowych typów elektrod, z nowymi substancjami elektroaktywnymi,
- automatyzację, komputeryzację i miniaturyzację układów pomiarowych,

- zastosowanie elektrod w konkretnych przypadkach analitycznych.

Ze względu na rodzaj membrany, elektrody można podzielić na [102]:

- elektrody z membraną stałą - utworzoną z monokryształu bądź ze sprasowanego materiału polikrystalicznego lub z materiałów krystalicznych, zawieszonych w obojętnej matrycy polimerowej (np. elektrody odwracalne względem SCN^{-1} , F^{-1} , Ag^{+1}),
- elektrody z membraną szklaną – wykonaną ze szkła różnego rodzaju jak np. litowego czy glinokrzemianowego,
- elektrody z membranami ciekłymi, zawierającymi obojętne elektrycznie związki kompleksujące jony (jonofory), zawieszone w inertej matrycy polimerowej, np. elektrody odwracalne względem Na^{+1} , K^{+1} , Li^{+1} , Ca^{+2} ,
- elektrody z ciekłymi membranami typu jonitowego, będącymi organicznymi, nie mieszającymi się z wodą fazami ciekłymi, zawierającymi związki jonowe lub jonogenne, jak zasady lub sole, np. elektrody odwracalne względem Ca^{+2} , NH_4^{+1} , NO_3^{-1} ,
- elektrody z membranami stanowiącymi pośredni element przetwarzania informacji fizykochemicznej lub biochemicznej na sygnał analityczny, gdyż podstawowym elementem detekcji potencjometrycznej są elektrody wymienionych typów, np. elektrody enzymatyczne, elektrody gazowe.

Rozwój elektrod gazowych i enzymatycznych nastąpił stosunkowo niedawno; zawierają one układy czułe na specyficzne anality. Są to elektrody wysoce selektywne, wymagające jednak częstej regeneracji.

Obecne metody analityczne i systemy automatycznej kontroli muszą być dostosowane do wymagań nowych technologii. Mimo wielu zalet, takich jak dokładność, precyzja i czułość, klasyczne metody analizy chemicznej stają się mało przydatne zarówno pod względem oznaczenia, automatyzacji oraz monitorowania procesu. Powyższe wymogi spełniają sensory chemiczne, łączące czułość i selektywność klasycznych metod analizy z wieloma rozwiązaniami konstrukcyjnymi, dostosowanymi do określonego zastosowania takich urządzeń.

11. Miareczkowanie potencjometryczne

11.1. Krzywe miareczkowania potencjometrycznego

Potencjometryczne metody analizy są stosowane m. in. w badaniach kompleksów utworzonych w roztworach wodnych. Metody te nie zaburzają równowag istniejących w roztworze i pozwalają selektywnie i z dość dużą dokładnością oznaczyć małe stężenia określonych składników. Dużą zaletą tych metod jest fakt, że nie są one czasochłonne i nie wymagają kosztownej aparatury pomiarowej.

Miareczkowanie potencjometryczne polega na pomiarze różnicy potencjałów między elektrodą wskaźnikową i elektrodą porównawczą, po każdorazowym dodaniu kolejnych porcji titranta. Elektrode wskaźnikową dobiera się tak, aby reagowała na zmiany stężenia składnika oznaczanego lub reagenta w titrancie, zachodzące podczas miareczkowania. Od reagenta zawartego w titrancie oczekuje się, by reagował ilościowo i stechiometrycznie ze składnikiem badanym. Jest pożądane (korzystne), gdy zależność pomiędzy E a $\log[X]$ (w szczególności E od pH), otrzymana w wyniku kalibracji, jest liniowa w rozważanym zakresie stężeń składnika X (w szczególności jonów wodorowych). Miareczkowanie, w którym wartością mierzoną jest pH , nosi nazwę miareczkowania pehametrycznego, a odpowiednie krzywe zależności pH od objętości titranta V noszą nazwę krzywych miareczkowania pehametrycznego.

Dane miareczkowania $\{(V_j, Y_j) \mid j = 1, \dots, N\}$ rozmieszczają się wzdłuż krzywych o równaniu ogólnym

$$Y = Y(V) \quad (11.1)$$

gdzie V jest objętością titranta, Y - wskazaniem przyrządu pomiarowego ($Y=E$ lub $Y=pH$). Potencjometryczne krzywe miareczkowania przybierają najczęściej kształt sigmoidalny (ang. *S-shaped curve*). Kształt segmentowy (w postaci odcinków prostych) mają niektóre krzywe miareczkowania w układach redoksowych, jak również krzywe w przekształconych układach współrzędnych, np. w metodach Grana [26, 103]. Innym przykładem krzywej segmentowej jest krzywa zależności pH od V , otrzymana w wyniku pehametrycznego miareczkowania $As(III)$ za pomocą roztworu I_2 w KI w zbuforowanym układzie [26].

Krzywe segmentowe otrzymuje się w miareczkowaniach konduktometrycznych, spektrofotometrycznych i pH -statycznych, w których odpowiedź analityczna Y w funkcji $Y = f(V)$, gdzie V – objętość titranta, jest zależna od stężenia reagenta lub produktu reakcji.

Zmiana E lub pH w pobliżu punktu równoważnikowego jest podstawą określenia tego punktu i wyznaczenia zawartości składników badanych, znajdujących się w roztworze. Określenie punktu równoważnikowego (V_{eq} , Y_{eq}) dokonuje się poprzez zastosowanie technik graficznych lub numerycznych. Tak zwane wykresy Grana są rodzajem transformacji danych otrzymanych metodą potencjometryczną do postaci krzywych segmentowych.

Najczęstszym i najprostszym przypadkiem miareczkowań potencjometrycznych są krzywe miareczkowania dla układów, w których przebiegają reakcje kwasowo – zasadowe.

Wielkością określającą stopień zaawansowania reakcji między analitem A (zawartym w titrandzie (D)) a reagentem B zawartym w titracie T, jest tzw. ułamek zmiareczkowania Φ . Jest to wielkość bezwymiarowa, będąca stosunkiem liczby moli B i A

$$\Phi = \frac{n_B}{n_A} \quad (11.2)$$

Jeśli V ml C mol/l roztworu składnika B dodano do V_0 ml C_0 mol/l roztworu składnika A, to, $n_B = CV$, $n_A = C_0V_0$ [41]. Stąd

$$\Phi = \frac{CV}{C_0V_0} \quad (11.3)$$

11.2. Warunki miareczkowań potencjometrycznych (pehametrycznych)

Wartości zmiennych V i Y, z którymi mamy do czynienia w miareczkowaniu potencjometrycznym, podlegają procesom stochastycznym, związanym z błędami przypadkowymi. Wartości pomiarowe Y mogą być także źródłem błędów systematycznych. Na błędy te składają się czynniki związane między innymi:

- z doбором odpowiedniego titranta do określonego oznaczenia
- składem titranta
- czynnikami natury instrumentalnej i kinetycznej, związanymi z: a) selektywnością elektrody wskaźnikowej, b) szybkością reakcji między titrantem a składnikiem oznaczanym, c) czasem odpowiedzi elektrody na zmiany zachodzące w układzie badanym, d) odtwarzalnością potencjału elektrody wskaźnikowej i porównawczej.

Znaczenie powyższych czynników jest bardzo ważne w miareczkowaniach zautomatyzowanych. Wielofunkcyjne aparaty do analizy miareczkowej pozwalają zgromadzić dużą liczbę danych. Miareczkowanie, stanowiące zorganizowany sposób mieszania roztworów, należy przeprowadzić w warunkach izotermicznych, w sposób

najbardziej zbliżony do kwazystatycznego, tj. będącego sekwencją stanów równowagi, osiągniętych każdorazowo po dodaniu kolejnych porcji titranta.

11.3. Klasyfikacja metod opracowywania wyników pomiarowych

Różnorodność metod opracowywania wyników pomiarowych, otrzymanych w miareczkowaniach różnego rodzaju, powodowała pewne trudności w aspekcie ich jednoznacznego sklasyfikowania. I tak Anfält i Jagner [104] podzielili je na:

- metody oparte na sigmoidalnym kształcie krzywych miareczkowania
- metody bazujące na wykresach zależności $\Delta Y/\Delta V$ lub $\Delta V/\Delta Y$ względem V
- metody oparte na bilansach masowych i ładunkowym oraz stałych równowagi.

Inną klasyfikację i szczegółowy opis przedstawił Michałowski w pracy [62], który wprowadził podział tych metod na:

- metody graficzne
- metody numeryczne I, abstrahujące od charakteru procesów fizykochemicznych zachodzących podczas miareczkowania
- metody numeryczne II, oparte na bilansach: ładunkowym i stężeniowym oraz na stałych równowagi
- metody dopasowywania krzywych wieloparametrowych.

11.4. Metody graficzne

W metodach graficznych punkty przegięcia (V_p , Y_p) na krzywych sigmoidalnych utożsamiane są z punktami równoważnikowymi (V_{eq} , Y_{eq}). W większości metod graficznych punkty przegięcia odpowiadają minimalnej pojemności buforowej rozpatrywanego układu. Wyjątek stanowi metoda Kohna-Zitko bazująca na określeniu punktu przegięcia odpowiadającego maksymalnej pojemności buforowej.

Najczęściej stosowanymi metodami graficznymi są:

- metoda siecznych,
- metoda pierwszej pochodnej,
- metoda drugiej pochodnej,
- metoda Tubbsa,
- metoda Cohena,
- metoda Kohna–Zitko.

11.5. Metody numeryczne I

Do tej grupy można zaliczyć następujące metody:

- metoda Hahna–Wellera,
- metoda Hahna,
- metoda Hostettera–Robertsza,
- metoda Cavangha–Herringshawa,
- metoda Liteanu–Cömörsa,
- metoda Liteanu–Mioscu,
- metoda Fenwicka–Yana.

11.6. Metody numeryczne II

Do tej grupy można zaliczyć następujące metody:

- metoda Fortuina,
- metoda Ishikawy–Matsushity,
- metoda miareczkowania potencjostatycznego.

Opis powyższych metod można znaleźć w pracy [62]. Do tej grupy należy zaliczyć również:

- metody Grana I i II oraz zmodyfikowana metoda Grana I,
- metoda miareczkowania pH-statycznego.

11.6.1. Metoda Grana I i II oraz zmodyfikowana metoda Grana I [26]

Ponad pół wieku temu zostały opublikowane słynne prace Grana [105, 106], które do dziś są szeroko stosowane w chemii analitycznej. Koniunkcja terminów: „Gran method” i „titration” daje ponad 900 pozycji literaturowych we współczesnych czasopismach naukowych. Liczba ta rośnie w tempie około 100 pozycji rocznie. Popularność metod Grana wynika z prostoty, efektywności i możliwości szerokiego zastosowania idei tam zawartych. Podobnie jak w innych metodach, podstawową zasadą metod Grana (I i II) jest obliczenie objętości równoważnikowej (V_{eq}) w oparciu o dane uzyskane za pomocą miareczkowania potencjometrycznego. Chociaż chronologicznie metoda Grana II jest młodszą od metody Grana I, to faktycznie metodę Grana I można wyprowadzić na bazie metody Grana II; taki też sposób przedstawienia obu metod został przyjęty w niniejszej pracy.

Zastąpienie bardziej wyrafinowanego wzoru zawartego w metodzie Grana I przez jego mniej wyrafinowany odpowiednik z metody Grana II wynika stąd, że równania

wyprowadzone dla metody Grana I zostały przez ich twórcę zaprezentowane w zbyt uproszczonej formie. Konsekwencją tego były niedopuszczalnie duże błędy w wyznaczaniu V_{eq} – szczególnie wówczas, gdy do obliczeń wykorzystywano objętości V_j leżące bardzo blisko V_{eq} . Innym sposobem na poradzenie sobie z tymi niedogodnościami związanymi z metodą Grana I było zmniejszenie dodawanych objętości titranta $\Delta V_{j,j+1} = V_{j+1} - V_j$ tak, aby spełniała warunek

$$x_j' = (V_{j+1} - V_j) / |V_{eq} - V_j| \ll 1$$

Niech δV i δY oznaczają najmniejsze różnice w odczycie V i Y . Dla małych wartości $\Delta V_{j,j+1}$ i $\Delta Y_{j,j+1}$, zwiększa się błąd względny dodatku titranta $\delta V / \Delta V_{j,j+1}$, jak i błąd względny wartości mierzonej $\delta Y / \Delta Y_{j,j+1}$. Ponadto w pierwotnej metodzie Grana I zachodzi konieczność wyboru punktów miareczkowania, leżących dostatecznie daleko od punktu równoważnikowego; powoduje to labilność wyników przy wyznaczaniu V_{eq} .

Obliczenia V_{eq} , wykonywane metodą Grana I, realizują zasadę metody dodatku wzorca. Ta ekstrapolacyjna metoda daje dokładniejsze wyniki, jeśli maksymalna wartość V_j użyta do obliczeń V_{eq} odpowiada relatywnie wysokiej wartości x_j' . Warunek ten jest spełniony w zmodyfikowanej metodzie Grana I [25, 26], która umożliwia zastosowanie większych porcji titranta $V_{j+1} - V_j$. Wielką zaletą zmodyfikowanej metody Grana I (w porównaniu z metodą Grana II) jest możliwość obliczania wartości V_{eq} bez uprzedniego wyznaczania prawdziwej wartości nachylenia (ϑ) krzywej zależności E od pX , charakterystycznej dla X -selektywnej elektrody wskaźnikowej. Jednak wady metody Grana I (w jej pierwotnej wersji) zdecydowały, że to właśnie metoda Grana II jest stosowana w praktyce pomiarowej. Problemy pojawiające się z wartością ϑ najczęściej próbuje się pominąć przez podstawienie wartości ϑ obliczonej ze wzoru Nernsta ($\vartheta = RT/F \cdot \ln 10$); przybliżenie to jest jednak źródłem błędów systematycznych dla elektrod z wartością ϑ odbiegającą od nernstowskiej.

11.6.1.1. Metoda Grana II

Zasadę metody Grana II [106] najłatwiej wyjaśnić na przykładzie miareczkowania V_0 ml roztworu HCl o stężeniu C_0 mol/l za pomocą V ml roztworu $NaOH$ o stężeniu C mol/l. W tym przypadku, korzystając z bilansów: ładunkowego i stężeniowych oraz równania $C_0 \cdot V_0 = C \cdot V_{eq}$ otrzymano wzór:

$$(V_0 + V) \cdot ([H^+] - [OH^-]) = C \cdot (V_{eq} - V) \quad (11.4)$$

Następnie dla $[H^+] \gg [OH^-]$ („zakres kwaśny”), czyli dla $V < V_{eq}$ uzyskano

$$G_a = (V_0 + V) \cdot 10^{-\text{pH}} = a \cdot (V_{\text{eq}} - V) \quad (a = C \cdot f_H) \quad (11.5)$$

a dla $[H^{+1}] \ll [OH^{-1}]$ („zakres zasadowy”), czyli dla $V > V_{\text{eq}}$ uzyskano

$$G_b = (V_0 + V) \cdot 10^{\text{pH}} = b \cdot (V - V_{\text{eq}}) \quad (b = C / (K_w \cdot f_H)) \quad (11.6)$$

gdzie f_H jest współczynnikiem aktywności jonów wodorowych. Powyżej przyjęto, że pH jest funkcją aktywności $\{H^{+1}\}$, a nie stężenia $[H^{+1}]$ jonów wodorowych, $\text{pH} = -\log\{H^{+1}\}$, gdzie $\{H^{+1}\} = f_H \cdot [H^{+1}]$. Wyrażenia po prawej stronie równań (11.5) i (11.6) są liniowe. Oznacza to, że wyrażenia na G_a i G_b są także liniowe. Równania (11.5) i (11.6) są podstawą metody Grana II.

Równania związane z różnymi zakresami V ($V < V_{\text{eq}}$ lub $V > V_{\text{eq}}$) pozwalają wybrać punkty (V_j , pH_j) z krzywej miareczkowania do obliczania wartości V_{eq} . Warto dodać, że ze względu na ograniczony zakres pH, w którym elektroda szklana charakteryzuje się liniową zależnością między E i pH

$$E = E_{\text{OH}}^* - \vartheta \cdot \text{pH} \quad (11.7)$$

opcja $V < V_{\text{eq}}$ jest korzystniejsza.

Zmiany ϑ , $\vartheta = \vartheta(\text{pH})$, obserwowane przy wyższych wartościach pH, wynikają z kwasowo-zasadowych właściwości powierzchniowych grup silanolowych $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ elektrody szklanej i interferencyjnego (kompleksującego) działania innych kationów w zakresie bardzo niskich stężeń jonów H^{+1} . Podobne uwagi dotyczą także innych elektrod jonoselektywnych, w zakresie niskich stężeń tych jonów. Dlatego dalsze rozważania prowadzone będą jedynie dla przedziału V , gdzie stężenia odpowiednich jonów są dostatecznie wysokie. W przypadku miareczkowań prostych, np. miareczkowania kwasu zasadą, jest to zakres $V < V_{\text{eq}}$.

Wewnątrz określonych zakresów pX , potencjał E elektrody jonoselektywnej jest wyrażony równaniem liniowym

$$E = E_{\text{OX}}^* \pm (\vartheta/u) \cdot \text{pX} \quad (11.8)$$

gdzie „+“ dla anionów, „-“ dla kationów, natomiast E_{OX}^* jest wielkością stałą w rozważanym układzie pomiarowym; $\text{pX} = -\log\{X^{+u}\}$, $\{X^{+u}\} = f_X \cdot [X^{+u}]$ jest aktywnością jonu X^{+u} , $u = 1, 2, \dots$

Dla $X = H^{+1}$ ($u = 1$) otrzymuje się równania (11.7). Z równań (11.5) i (11.7) otrzymujemy $\text{pH} = (E_{\text{OH}}^* - E) / \vartheta$, a stąd

$$G_a^* = (V_0 + V) \cdot 10^{E / \vartheta} = a^* \cdot (V_{\text{eq}} - V) \quad (a^* = C \cdot f_H \cdot 10^{E_{\text{OH}}^* / \vartheta}) \quad (11.9)$$

Chociaż a i a^* mają zdefiniowane znaczenie określone równaniami (11.5) i (11.9), to w graficznej metodzie oceny V_{eq} ich wartości mogą być wybrane arbitralnie. Wybór a i a^* wiąże się z wielkością skali na osi rzędnych. Wartości a i a^* są stałe przy stałych wartościach temperatury i mocy jonowej.

Dla układu, w którym osad **AgX**, scharakteryzowany iloczynem rozpuszczalności $K_{soX} = [Ag^+][X^-]$, powstaje w trakcie miareczkowania V_0 ml roztworu NaX ($X = Cl, Br, I$) o stężeniu C_0 mol/l za pomocą V ml C mol/l $AgNO_3$, otrzymuje się przybliżone równanie [26]:

$$C \cdot (V_{eq} - V) = (V_0 + V) \cdot ([X^-] - [Ag^+]) \quad (11.10)$$

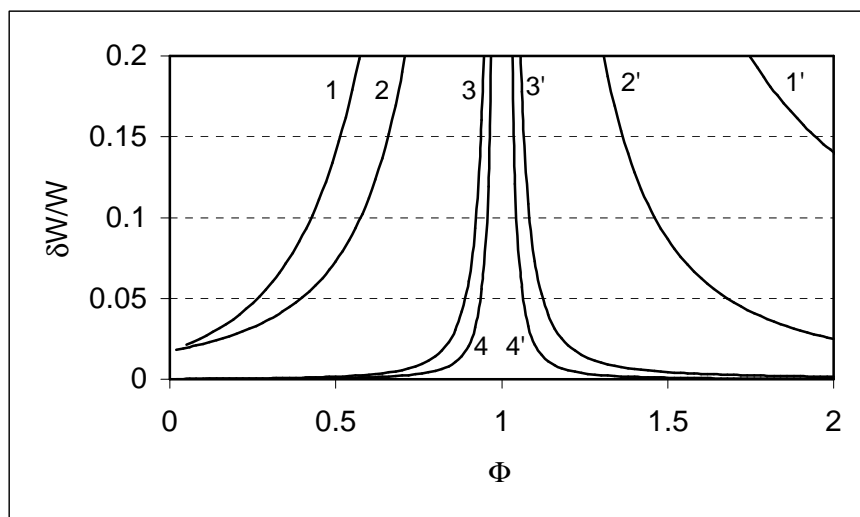
Przybliżenie to wynika z pominięcia kompleksów AgX_i^{+1-i} i $Ag(OH)_j^{+1-j}$ ($i, j = 1, 2, \dots$) (patrz Rys. 11.1). Gdy $[X^-] \gg [Ag^+]$, równanie (11.10) można przekształcić do postaci:

$$(V_0 + V) \cdot 10^{-pX} = a_X \cdot (V_{eq} - V) \quad (11.11)$$

gdzie $a_X = C \cdot f_X$, $pX = -\log\{X^-\}$, $\{X^-\} = f_X \cdot [X^-]$ jest aktywnością jonów X^- ($u = -1$). Wartość pX może być rejestrowana za pomocą odpowiedniej elektrody jonoselektywnej. Podstawiając $E = E_{0X^*} + \vartheta \cdot pX$ do (11.11), otrzymujemy zależność

$$(V_0 + V) \cdot 10^{-E/\vartheta} = a^* \cdot (V_{eq} - V) \quad (a^* = C \cdot f_X \cdot 10^{E_{0X^*}/\vartheta}) \quad (11.12)$$

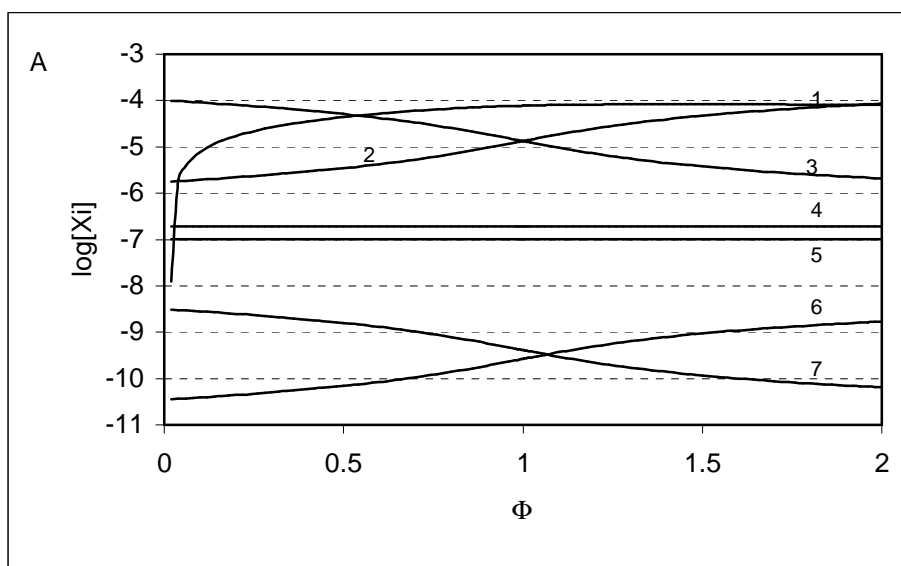
z napięciem E , jako wielkością rejestrowaną.



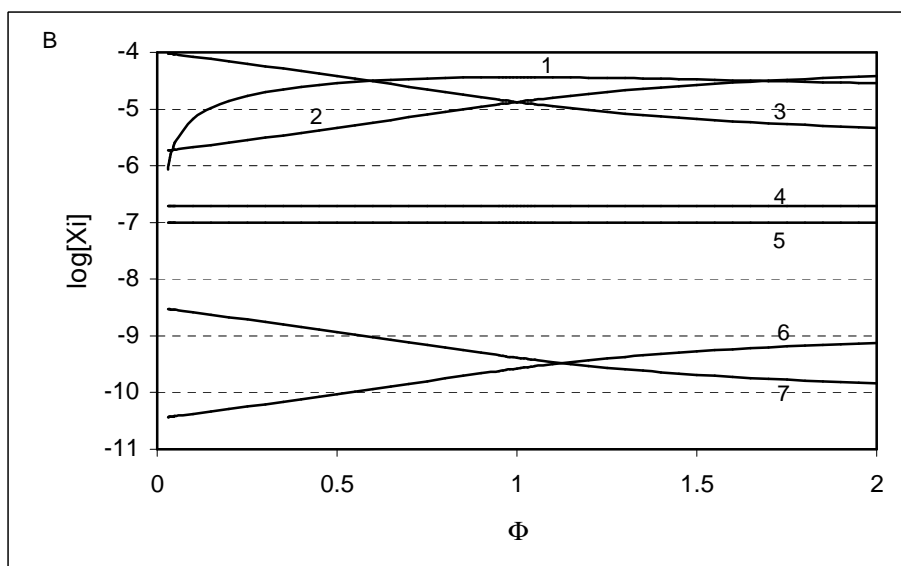
Rys. 11.1. Zależność $\delta W/W$ od Φ ; $W = |C(V_{eq} - V)/(V_0 + V)|$, $\delta W = |y - [Ag^+]|$ dla $V < V_{eq}$ lub $\delta W = |y + [Cl^-]|$ dla $V > V_{eq}$, gdzie $y = \sum_{i=2}^4 (i-1)[AgCl_i] - \sum_{j=2}^3 (j-1)[Ag(OH)_j]$; $C_0 = 10^{-4}$ mol/l, $C = 10^{-4}$ mol/l (krzywe 1,1'); $C_0 = 10^{-4}$ mol/l, $C = 10^{-3}$ mol/l (krzywe 2,2'); $C_0 = 10^{-3}$ mol/l, $C = 10^{-3}$ mol/l (krzywe 3,3'); $C_0 = 10^{-3}$ mol/l, $C = 10^{-2}$ mol/l (krzywe 4,4').

Ważność przybliżenia w równaniu (11.10) dla $X^- = Cl^-$ można sprawdzić w oparciu o analizę równowagową przeprowadzoną na podstawie bilansów: stężeniowego i ładunkowego oraz zależności na stałe równowagi. Dla układu, w którym V_0 ml roztworu NaCl o stężeniu C_0 mol/l miareczkujemy za pomocą V ml roztworu $AgNO_3$ o stężeniu C mol/l, można sformułować bilanse zawierające wszystkie rozpuszczalne indywidua $AgCl_i^{+1-i}$ ($i = 1, 2, 3, 4$; $\log K_i = 3.04, 5.24,$

5.04, 6.14) i $\text{Ag}(\text{OH})_i^{+1-i}$ ($i = 1, 2, 3$; $\log K_i^{\text{OH}} = 2.3, 3.6, 4.8$) i osad **AgCl** ($\text{p}K_{\text{so}} = 9.75$), patrz Rys. 11.2 (krzywe dla $\text{Ag}(\text{OH})_2^{-1}$, $\text{Ag}(\text{OH})_3^{-2}$, AgCl_3^{-2} i AgCl_4^{-3} znajdują się poniżej ramki rysunku).



(a)



(b)

Rys. 11.2. Krzywe zależności $\log[X_i]$ od Φ dla różnych indywiduów X_i ($i=1, \dots, 7$) dla (a) $C_0 = 10^{-4}$ mol/l, $C = 10^{-3}$ mol/l i (b) $C_0 = 10^{-4}$ mol/l, $C = 10^{-4}$ mol/l; 1 – **AgCl** (osad); 2 – Ag^{+1} ; 3 – Cl^{-1} ; 4 – **AgCl** (kompleks rozpuszczalny); 5 – H^{+1} ; 6 – **AgOH**; 7 – AgCl_2^{-1} .

Metodę Grana można wykorzystać także do miareczkowań kompleksometrycznych. Przy założeniu, że $[\text{M}] \gg \sum_j [\text{M}(\text{OH})_j]$ (to założenie jest często ważne przy niskich wartościach pH), po wykorzystaniu bilansów stężeniowych (z użyciem oznaczeń stosowanych dla

warunkowych stałych trwałości); $[M] + [ML^*] = C_0 \cdot V_0 / (V_0 + V)$, $[L^*] + [ML^*] = C \cdot V / (V_0 + V)$ i równań: $C_0 \cdot V_0 = C \cdot V_{eq}$, $E = E_0^* - (\vartheta/u) \cdot pM$, dla $V < V_{eq}$ i $[M] \gg [L^*]$, otrzymano zależność

$$(V_0 + V) \cdot 10^{u \cdot E / \vartheta} = a_{M^*} \cdot (V_{eq} - V) \quad (11.13)$$

stosowaną do oznaczeń wykonywanych z użyciem elektrody M-selektywnej.

Zależności (11.4), (11.9), (11.12) i (11.13) stosuje się do wyznaczania wartości V_{eq} zgodnie z metodą Grana II. Warto zauważyć, że wszędzie tam, gdzie wartością rejestrowaną jest E , znajomość prawdziwej wartości ϑ jest konieczna.

Równanie krzywej miareczkowania, odpowiadającej miareczkowaniu objętości V_0 ml słabego kwasu HL (k_1 – stała dysocjacji kwasu) o stężeniu C_0 mol/l za pomocą NaOH o stężeniu C mol/l, można przekształcić do postaci [108]

$$V_{eq} - V = V[H^{+1}] / k_1 + (V_0 + V) \left(\frac{[H^{+1}]}{k_1 + 1} \right) \left([H^{+1}] - K_w / [H^{+1}] \right) / C \quad (11.14)$$

określanej jako równanie Hofstee [107]. Oznaczmy:

$$D = V_{eq} - V \quad \delta D = (V_0 + V) \left(\frac{[H^{+1}]}{k_1 + 1} \right) \left([H^{+1}] - K_w / [H^{+1}] \right) / C$$

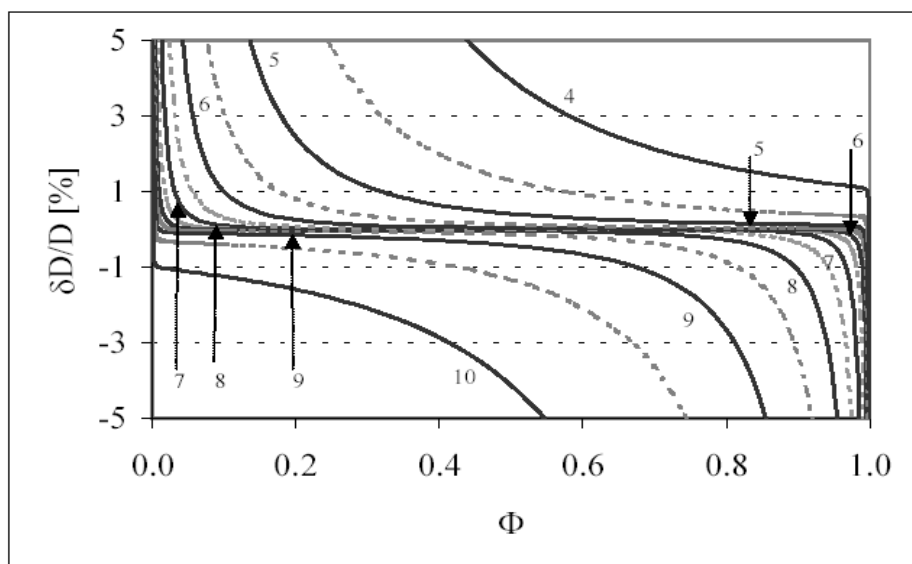
Na podstawie Rys. 11.3 można określić wartości pk_1 i V , dla których uproszczone równanie

$$V_{eq} - V = V[H^{+1}] / k_1 \quad (11.15)$$

jest ważne w obrębie założonego obszaru tolerancji; $\delta D / D \ll 1$ dla umiarkowanie słabych kwasów, o pk_1 spełniającym nierówność $5 < pk_1 < 9$ [62, 109]. Wtedy równanie (11.15) można zapisać w formie

$$V \cdot 10^{-pH} = a \cdot (V_{eq} - V) \quad (a = f_H \cdot k_1) \quad (11.16)$$

dostosowanej do metody Grana II. Oczywiście miareczkowanie musi przebiegać przy stałej mocy jonowej układu. Z Rys. 11.3 można wyciągnąć wniosek, że zastosowanie metody Grana II wymaga odrzucenia pewnych punktów (V_j , pH_j) otrzymanych z miareczkowań [110].



Rys. 11.3. Zależność $\delta D/D$ [%] od Φ dla różnych wartości $pK_1 = -\log k_1$ dla $V_0 = 100$ ml $C_0 = 0.01$ mol/l HL, $C = 0.1$ mol/l NaOH. Liczby przy krzywych odnoszą się do odpowiednich wartości pK_1 .

11.6.1.2. Przybliżenia funkcji $\ln(1+x)$

Przy wyprowadzaniu odpowiednich zależności funkcyjnych dla poszczególnych metod Grana w różnych układach zachodzi konieczność przybliżenia wyrażenia typu $\ln(1+x)$, w którym x oznacza, ogólnie rzecz biorąc funkcję objętości V dodawanego titranta lub ułamka zmiareczkowania Φ . W oryginalnej metodzie Grana stosowano uproszczenie, które sprowadzało się do przybliżenia

$$\ln(1+x) \cong x \quad (11.17)$$

stanowiącego pierwszy wyraz rozwinięcia funkcji $\ln(1+x)$ w szereg Maclaurina:

$$f_{\infty}(x) = \ln(1+x) = \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \cdot x^{j+1}/(j+1) \quad (11.18)$$

Przybliżenie (11.17) spełnia dobrze swoje zadania jedynie dla $|x| \ll 1$. W celu opracowania dokładniejszego przybliżenia należałoby uwzględnić kolejne człony rozwinięcia rozważanej funkcji zgodnie ze wzorem (11.18) otrzymując odpowiednio:

$$\begin{aligned} \ln(1+x) &\cong f_1(x) = x - x^2/2 \\ \ln(1+x) &\cong f_2(x) = x - x^2/2 + x^3/3 \end{aligned} \quad (11.19)$$

$$\ln(1+x) \cong f_3(x) = x - x^2/2 + x^3/3 - x^4/4$$

....

Takie postępowanie powodowałoby jednak, że wraz z uwzględnieniem każdego kolejnego wyrazu wzrastałby stopień złożoności otrzymywanego w ten sposób przybliżenia, które w dalszej kolejności jest wykorzystywane przy wyprowadzaniu zależności funkcyjnych dla metod Grana. W konsekwencji utrudniałoby to lub nawet uniemożliwiałoby znalezienie

odpowiednich wyrażeń funkcyjnych. Dlatego, też optymalne rozwiązanie stanowi znalezienie innego przybliżenia, charakteryzującego się prostą postacią, a jednocześnie umożliwiałyby lepszy stopień przybliżenia niż przybliżenie Grana dla szerokiego zakresu wartości funkcji x . Funkcję taką zaproponował Michałowski [61] w postaci:

$$\ln(1+x) \cong x/(1 + x/2) \quad (11.20)$$

stanowiącej formalne przybliżenie $\ln(1+x) = x \cdot (1-x/2) \cong x/(1 + x/2)$. Zestawienie obu przybliżeń funkcji $\ln(1+x)$ dla x zawartego w zakresie $x \in \langle 0 - 1 \rangle$, pokazano na Rys. 11.4a. Przybliżenie Michałowskiego generuje dużo mniejszy błąd w stosunku do przybliżenia Grana w całym rozważanym zakresie zmiennej x , nie komplikując przy tym odpowiednich zależności funkcyjnych (Rys. 11.4b). Jego zaletą jest fakt, że wnosi ono stosunkowo niewielkie błędy w szerokim zakresie wartości x . Na Rys. 11.5 przedstawiono porównanie przybliżenia Michałowskiego z przybliżeniem, jakie jest możliwe przy uwzględnieniu kolejnych członów rozwinięcia funkcji $\ln(1+x)$ w szereg Maclaurina, dla zakresu $x \in \langle 0 - 1 \rangle$. Natomiast na Rys. 11.6 uwzględniono błędy, jakie są związane ze stosowaniem kolejnych rozwinięć w porównaniu z błędami wynikającymi z zastosowania przybliżenia Michałowskiego. W Tab. 11.1 przedstawiono przybliżenie związane z rozwijaniem funkcji $\ln(1+x)$ w szereg Maclaurina z uwzględnieniem kolejnych członów rozwinięcia, które należałoby uwzględnić, aby uzyskać przybliżenie działające lepiej niż przybliżenie (11.20) dla poszczególnych wartości x .

Tab. 11.1. Porównanie dokładności przybliżenia Michałowskiego ($-\delta_1$) z dokładnością możliwą teoretycznie do uzyskania przy zastosowaniu kolejnych członów rozwinięcia funkcji $\ln(1+x)$ w szereg Maclaurina ($|\delta_2|$)

x	Liczba członów rozwinięcia	$-\delta_1$ [%]	$ \delta_2 $ [%]
0.1	3	0.0756	0.0243
0.2	3	0.2761	0.1893
0.3	4	0.5697	0.1484
0.4	4	0.9329	0.4574
0.5	4	1.3479	1.0909
0.6	5	1.8011	1.0954
0.7	6	2.2821	1.3784
0.8	7	2.7830	2.0900
0.9	9	3.2974	2.9932
1.0	19	3.8203	3.6968

Z Rys. 11.4 i 11.5 można odczytać wartości odpowiednich przybliżeń oraz błęd, dopełniane dla danej wartości x . Przykładowo, dla wartości $x = 1$ wielkości te zebrano w Tab. 11.2 i 11.3.

Tab. 11.2. Błędy związane z przybliżeniem (11.17) i (11.20); $\delta_k(x) = f_k(x)/\ln(1+x) - 1$; $f_1(x) = x$, $f_2(x) = x/(1+x/2)$

x	0.05	0.1	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50
δ_1 [%]	2.5	4.9	7.3	9.7	12.0	14.3	16.6	18.9	21.1	23.3
$-\delta_2$ [%]	0.02	0.07	0.16	0.27	0.41	0.57	0.74	0.93	1.13	1.34

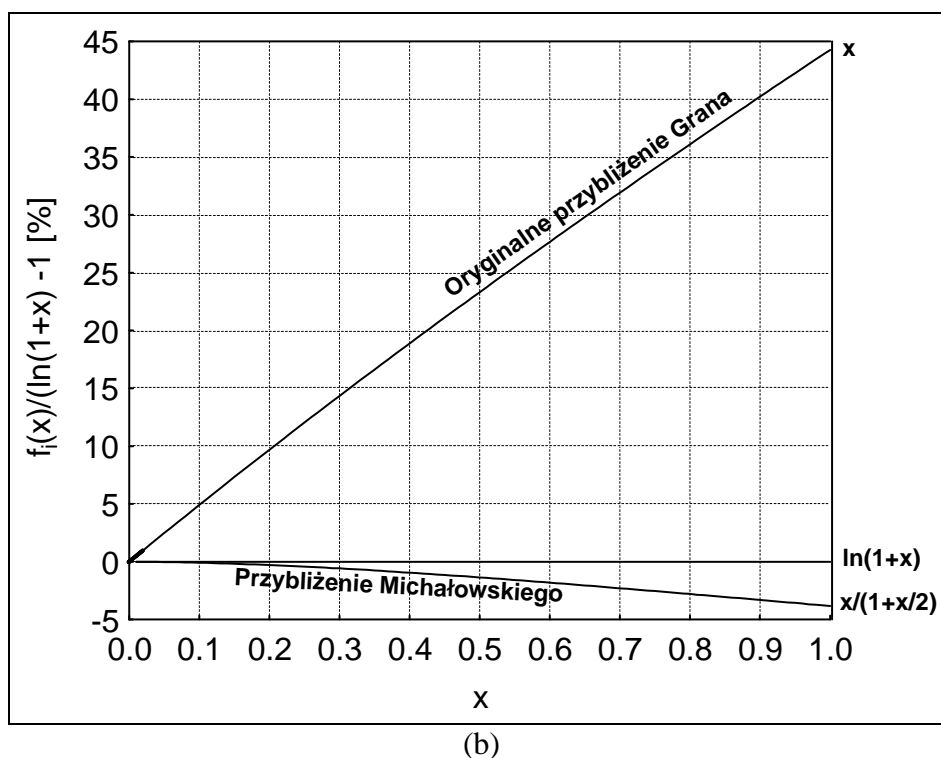
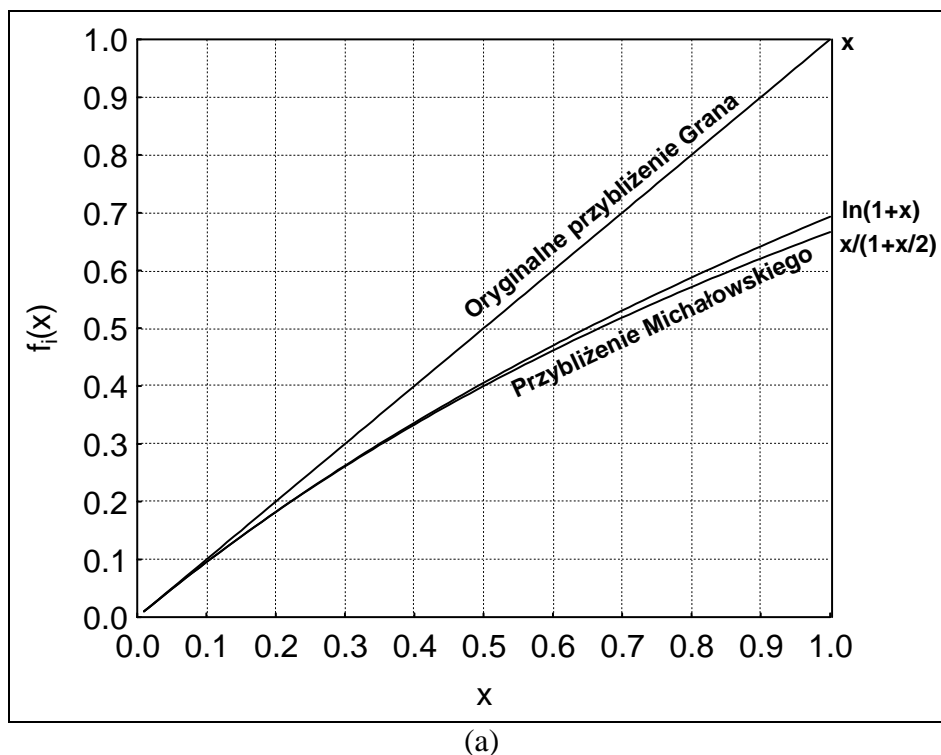
x	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90	0.95	1.00
δ_1 [%]	25.5	27.6	29.8	31.9	34.0	36.1	38.2	40.2	42.3	44.2
$-\delta_2$ [%]	1.56	1.80	2.04	2.28	2.53	2.78	3.04	3.30	3.56	3.82

Tab. 11.3. Wartości dla $\delta = f_n(1)/\ln 2 - 1$ [%] znalezione dla kolejnych rzędów rozwinięcia funkcji $\ln(1+x)$ w szereg Maclaurina $f_n(1) = \sum_{j=0}^{n-1} (-1)^j/(j+1)$ dla $x = 1$.

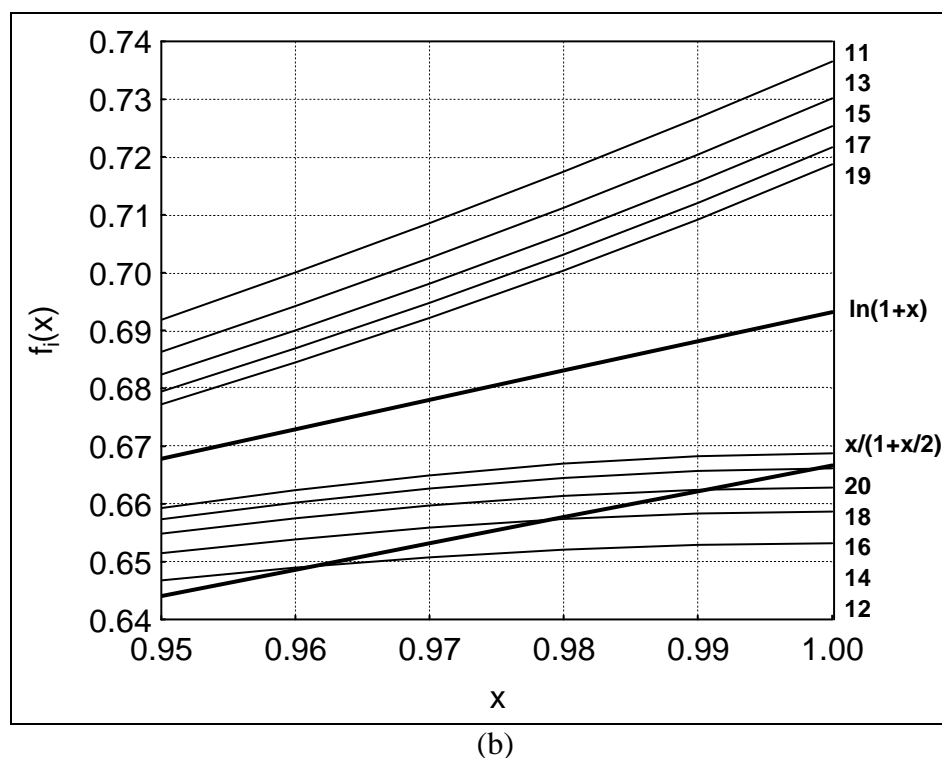
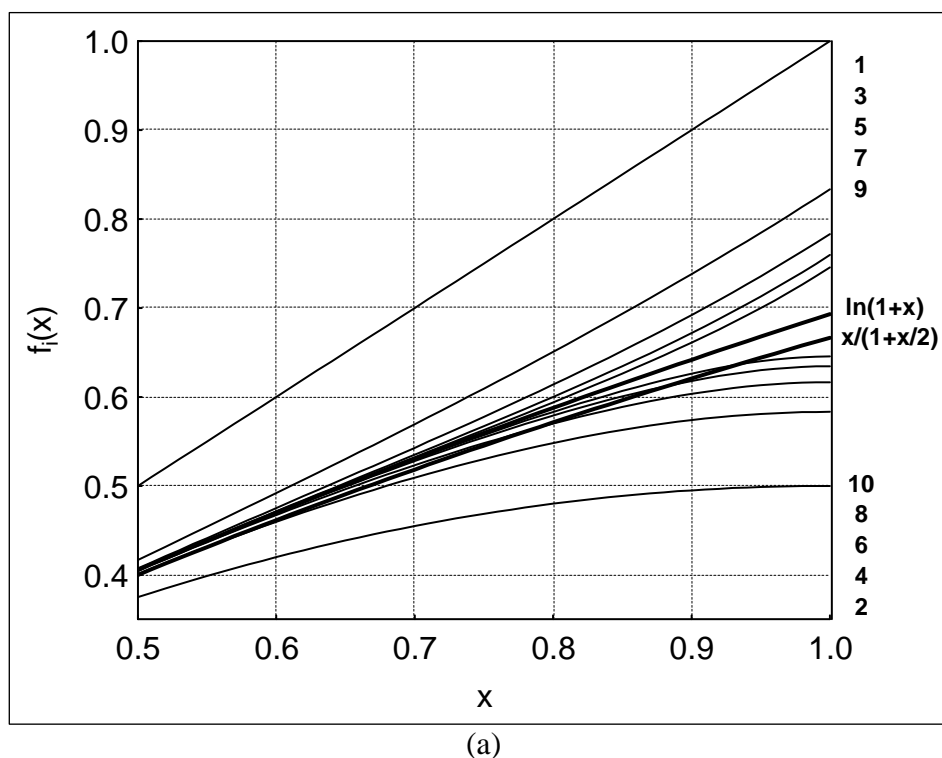
n	1	2	3	4	5	6	7
$f_n(1)$	1	0.5	0.8333	0.5833	0.7833	0.6167	0.7595
$f_n(1)/\ln 2 - 1$	44.2	-27.9	20.2	-15.8	13.0	-11.0	9.5

n	8	9	10	11	12	13	14
$f_n(1)$	0.6345	0.7456	0.6456	0.7365	0.6532	0.7301	0.6587
$f_n(1)/\ln 2 - 1$	-8.5	7.6	-6.9	6.3	-5.8	5.3	-5.0

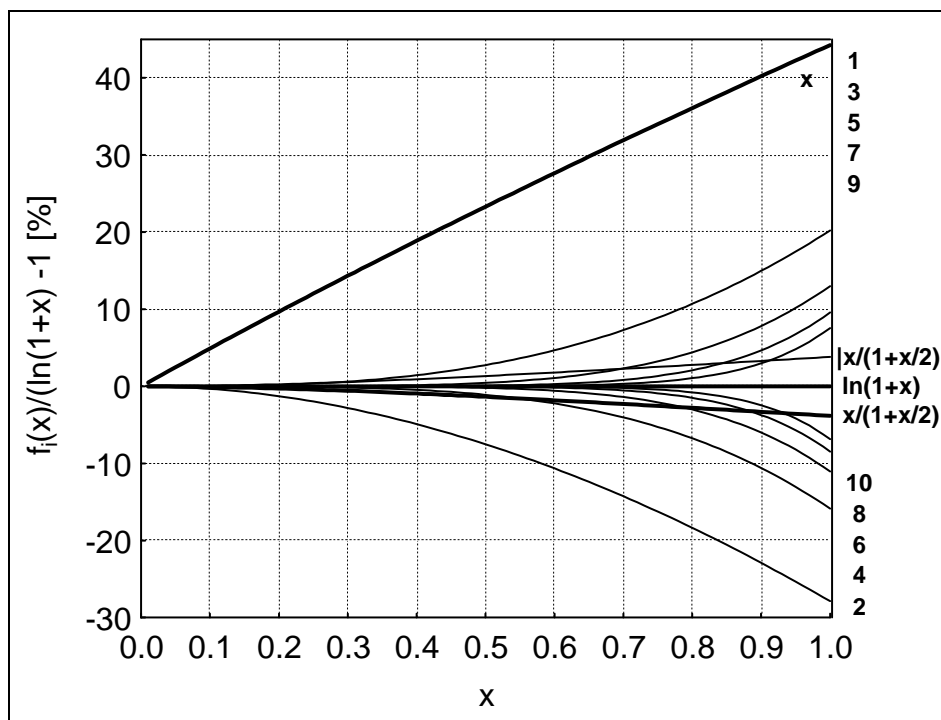
n	15	16	17	18	19	20
$f_n(1)$	0.7254	0.6628	0.7217	0.6661	0.7188	0.6688
$f_n(1)/\ln 2 - 1$	4.7	-4.4	4.1	-3.9	3.7	-3.5



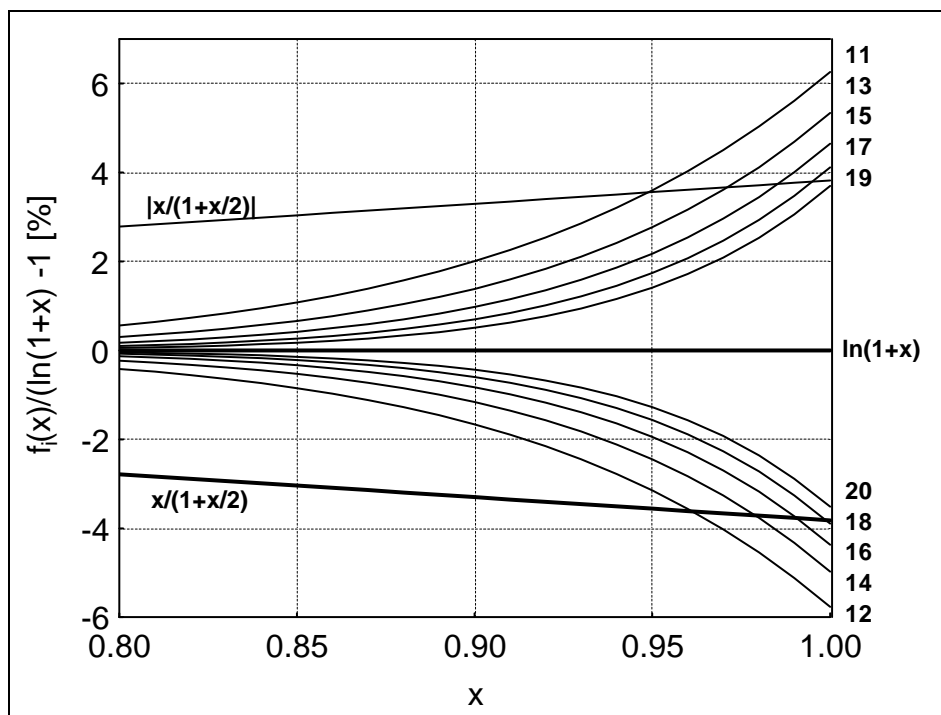
Rys. 11.4. Porównanie oryginalnego przybliżenia funkcji $\ln(1+x)$ zastosowanego przez Grana (11.17) z przybliżeniem tej funkcji zaproponowanym przez Michałowskiego (11.20) (a), oraz zestawienie błędu generowanego przez oba przybliżenia (b).



Rys. 11.5. Porównanie przybliżenia Michałowskiego (11.20) z przybliżeniem, jakie jest możliwe przy uwzględnieniu kolejnych członów rozwinięcia funkcji $\ln(1+x)$ w szereg Maclaurina, dla zakresu $x \in \langle 0 - 1 \rangle$. Numery w słupkach oznaczają rozwinięcia z uwzględnieniem kolejnych członów szeregu.



(a)



(b)

Rys. 11.6. Błędy, jakie są związane ze stosowaniem kolejnych rozwinięć funkcji $\ln(1+x)$ w szereg Maclaurina w porównaniu z błędami wynikającymi z zastosowania przybliżenia Michałowskiego (11.20). Numery w słupkach oznaczają rozwinięcia z uwzględnieniem kolejnych członów szeregu.

11.6.1.3. Oryginalna i zmodyfikowana metoda Grana I

Dla rozważanego w Rozdziale 11.6.1.1 przykładu miareczkowania V_0 ml roztworu HCl o stężeniu C_0 mol/l za pomocą V ml roztworu NaOH o stężeniu C mol/l, z równania (11.5) można otrzymać wzór:

$$\ln 10 \cdot \text{pH} = \ln(V_0 + V) - \ln(V_{\text{eq}} - V) - \ln a \quad (11.21)$$

Dla dowolnych kolejnych dwóch punktów: (V_j, pH_j) i $(V_{j+1}, \text{pH}_{j+1})$, otrzymanych z miareczkowania pH-metrycznego, można zapisać

$$\ln 10 \cdot \text{pH}_j = \ln(V_0 + V_j) - \ln(V_{\text{eq}} - V_j) - \ln a \quad \text{i} \quad \ln 10 \cdot \text{pH}_{j+1} = \ln(V_0 + V_{j+1}) - \ln(V_{\text{eq}} - V_{j+1}) - \ln a$$

a stąd

$$\ln 10 \cdot (\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j) = \ln \left(\frac{V_0 + V_{j+1}}{V_0 + V_j} \right) - \ln \left(\frac{V_{\text{eq}} - V_{j+1}}{V_{\text{eq}} - V_j} \right) \quad (11.22)$$

Podstawiając równania: $V_0 + V_{j+1} = V_0 + V_j + V_{j+1} - V_j$ i $V_{\text{eq}} - V_{j+1} = V_{\text{eq}} - V_j - (V_{j+1} - V_j)$ do równania (11.22), uzyskuje się:

$$\ln 10 \cdot (\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j) = \ln(1 + x_j) - \ln(1 - x_j') \quad (11.23)$$

gdzie:

$$x_j = (V_{j+1} - V_j)/(V_0 + V_j) \quad \text{i} \quad x_j' = (V_{j+1} - V_j)/(V_{\text{eq}} - V_j) \quad (11.24)$$

Dalsze przekształcanie równania (11.23) wymaga przyjęcia pewnego uproszczenia. W oryginalnej pracy poświęconej metodzie Grana I, miało ono postać daną równaniem (11.17). Uproszczenie to daje dobre rezultaty jedynie dla $|x| \ll 1$ (patrz Rozdział 11.6.1.2), natomiast zmodyfikowana metoda Grana I oparta jest na przybliżeniu wprowadzonym przez Michałowskiego (11.20) nie wymaga takich ograniczeń.

Po podstawieniu równań (11.24) i (11.17) do równania (11.23) otrzymano

$$(\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j) \cdot \ln 10 \cong x_j + x_j'$$

i kolejno:

$$y_j \cong \alpha \cdot (V_{\text{eq}} - V_j) \quad (11.25)$$

gdzie:

$$y_j = (V_0 + V_j)^{-1} \cdot (V_{j+1} - V_j) / (\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j) \quad (\alpha = \ln 10 / (V_0 + V_{\text{eq}})) \quad (11.26)$$

Z kolei podstawiając równania (11.24) i (11.20) do równania (11.23) otrzymano

$$\ln 10 \cdot (\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j) = \frac{(V_{j+1} - V_j)/(V_0 + V_j)}{1 + 0.5 \cdot (V_{j+1} - V_j)/(V_0 + V_j)} + \frac{(V_{j+1} - V_j)/(V_{\text{eq}} - V_j)}{1 - 0.5 \cdot (V_{j+1} - V_j)/(V_{\text{eq}} - V_j)} \quad (11.27)$$

$$\ln 10 \cdot \frac{\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j}{V_{j+1} - V_j} = \frac{1}{V_0 + V_j'} + \frac{1}{V_{\text{eq}} - V_j'} \quad (11.28)$$

gdzie

$$V_j' = (V_j + V_{j+1})/2 \quad (11.29)$$

Po dalszych transformacjach równania (11.28) otrzymuje się:

$$Y_j = \alpha \cdot (V_{eq} - V_j') \quad (\alpha = \ln 10 / (V_0 + V_{eq})) \quad (11.30)$$

gdzie:

$$Y_j = (V_0 + V_j')^{-1} \cdot (V_{j+1} - V_j) / (pH_{j+1} - pH_j)$$

Stosując podobną procedurę do równania (11.16) otrzymamy:

$$\ln 10 \cdot pH = \ln V - \ln(V_{eq} - V) - \ln a$$

$$pH_j \cdot \ln 10 = \ln V_j - \ln(V_{eq} - V_j) - \ln a \quad \text{i} \quad pH_{j+1} \cdot \ln 10 = \ln V_{j+1} - \ln(V_{eq} - V_{j+1}) - \ln a$$

$$(pH_{j+1} - pH_j) \cdot \ln 10 = \ln(V_{j+1}/V_j) - \ln((V_{eq} - V_{j+1})/(V_{eq} - V_j)) \quad (11.31)$$

Podstawiając $V_{j+1} = V_j + V_{j+1} - V_j$ i $V_{eq} - V_{j+1} = V_{eq} - V_j - (V_{j+1} - V_j)$, do równania (11.31) otrzymamy:

$$(pH_{j+1} - pH_j) \cdot \ln 10 = \ln \left(1 + \frac{V_{j+1} - V_j}{V_j} \right) - \ln \left(1 - \frac{V_{j+1} - V_j}{V_{eq} - V_j} \right)$$

$$(pH_{j+1} - pH_j) \cdot \ln 10 = \frac{(V_{j+1} - V_j)/V_j}{1 + 0.5 \cdot (V_{j+1} - V_j)/V_j} + \frac{(V_{j+1} - V_j)/(V_{eq} - V_j)}{1 - 0.5 \cdot (V_{j+1} - V_j)/(V_{eq} - V_j)}$$

i ostatecznie

$$(V_j')^{-1} \cdot (V_{j+1} - V_j) / (pH_{j+1} - pH_j) = \alpha \cdot (V_{eq} - V_j') \quad (\alpha = \ln 10 / V_{eq}) \quad (11.32)$$

gdzie V_j' jest wyrażone równaniem (11.29). Jeżeli weźmiemy dwa kolejne punkty (V_j, E_j) i (V_{j+1}, E_{j+1}) , z równań (11.13) i (11.20) otrzymamy relację

$$Y_j = (V_0 + V_j')^{-1} \cdot (V_{j+1} - V_j) / (E_{j+1} - E_j) = -\alpha^* \cdot (V_{eq} - V_j') \quad (\alpha^* = \ln 10 \cdot (u/\vartheta) / (V_0 + V_{eq})) \quad (11.33)$$

Równania (11.30) i (11.33) i związane z nimi równania wyprowadzone z równania (11.9, 11.12, 11.13) z użyciem uproszczenia (11.20) nie są obciążone grubymi błędami, wynikającymi z uproszczeń zastosowanych w pierwotnej pracy [110].

Równanie (11.33) można przedstawić w postaci

$$Y_j = a - b \cdot V_j' \quad (11.34)$$

gdzie $a = -\alpha^* V_{eq}$, $b = -\alpha^*$. Parametry a i b są wyznacza się metodą najmniejszych kwadratów, a następnie oblicza $V_{eq} = a/b$.

Metodę Grana można wykorzystać także w analizie dwuskładnikowej. W pracy [25] opisano jednoczesne oznaczanie stężeń Fe(II) (C_{02}) i Fe(III) (C_{03}) w roztworze o objętości V_0 miareczkowanym roztworem $KMnO_4$ o stężeniu C mol/l. Stężenia te oblicza się ze wzorów:

$$C_{O_2} = 2.5 \frac{C}{V_0} \left\{ \left[\left(\frac{Q}{R} \right)^2 + 4 \cdot \frac{P}{R} \right]^{1/2} + \frac{Q}{R} \right\}$$

$$\text{i } C_{O_3} = 2.5 \frac{C}{V_0} \left\{ \left[\left(\frac{Q}{R} \right)^2 + 4 \cdot \frac{P}{R} \right]^{1/2} - \frac{Q}{R} \right\} \quad (11.35)$$

gdzie wartości Q/R i P/R wyznacza się metodą najmniejszych kwadratów na podstawie równania:

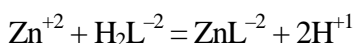
$$\frac{V_{j+1} - V_j}{E_{j+1} - E_j} = P + Q \cdot V_j' - R \cdot (V_j')^2 \quad (11.36)$$

11.6.2. Miareczkowanie pH–statyczne

Miareczkowanie pH–statyczne zostało niedawno (2002 r.) opracowane przez Macca i współprac. [90,91,111,112], którzy zajmowali się jedynie prostymi układami kompleksometrycznymi.

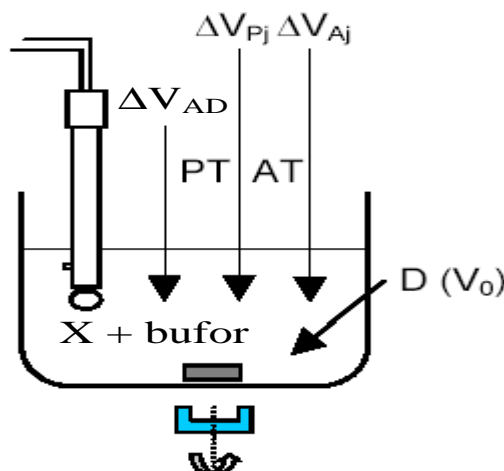
Procedura analityczna realizowana w trakcie miareczkowania pH–statycznego zakłada naprzemienne dodawanie titranta głównego (*primary*, PT) i titranta pomocniczego (*auxiliary*, AT) do roztworu miareczkowanego (D), zawierającego analit X (np. Zn^{+2}) i bufor (np. octanowy) o niskiej pojemności buforowej. Wartość $pH = pH_0$ może być ustalona za pomocą porcji (ΔV_{AD}) titranta dodatkowego (*adjusting titrant*, AD), jeśli nie odpowiada ona zamierzonej wstępnie wartości (pH_0). Titrant dodatkowy (AD) jest roztworem mocnego kwasu (HA) lub mocnej zasady (MOH), który dodawany jest na sposób miareczkowania (patrz Rys. 11.1). Gdy uznamy, że nie ma potrzeby dodatku AD, to wówczas $\Delta V_{ad} = 0$. Dodawanie AT w celu doprowadzenia pH uprzednio zmienionego dodatkiem porcji PT do ustalonej wstępnie wartości pH_0 przypomina (z analitycznego i technicznego punktu widzenia) miareczkowanie do wstępnie wybranej wartości pH_0 (*preset pH-value*) [109].

Miareczkowanie właściwe polega na dodawaniu małej porcji ΔV_{P1} titranta głównego (PT) zawierającego reagent (np. EDTA, oznaczany tu jako Na_2H_2L) do D. W wyniku reakcji następuje wówczas uwalnianie protonów, np. w reakcji kompleksowania:



Protony te są zobojętniane dodatkiem ΔV_{A1} ml titranta pomocniczego (NaOH), dodawanego na sposób miareczkowania, tak aż wartość $pH = pH_0$ zostanie osiągnięta powtórnie. Reakcja kompleksowania jest traktowana jako reakcja główna, a reakcja zobojętniania jako pomocnicza.

Naprzemienne dodatki ΔV_{Pj} ml PT i ΔV_{Aj} ml AT są powtórzone $N-1$ razy ($j = 1, \dots, N$), każdorazowo z dodatkiem ΔV_{Aj} związanym z potrzebą powrotu pH do wartości pH_0 .



Rys. 11.1. Zestaw do miareczkowania pH–statycznego; ΔV_{Pj} i ΔV_{Aj} ($j=1, \dots, N$) – objętości tytrantów PT i AT dodawanych naprzemiennie do $V_0 + \Delta V_{AD}$ ml roztworu D+AD złożonego z V_0 ml roztworu miareczkowanego (D) i ΔV_{AD} ml tytranta dodatkowego (AD); pH_0 – wartość pH w roztworze D+AD.

Całkowite objętości PT i AT dodane po j -tej parze operacji są równe odpowiednio

$$V_{Pj} = \sum_{i=1}^j \Delta V_{Pi} \quad \text{i} \quad V_{Aj} = \sum_{i=1}^j \Delta V_{Ai} \quad (11.37)$$

Regułą jest dodawanie tytranta głównego identycznymi równymi porcjami, czyli $\Delta V_{Pi} = \Delta V_{P1} = \text{const}$, a stąd $V_{Pj} = j \cdot \Delta V_{P1}$ ($j = 1, 2, \dots, N$). Jeżeli postulat addytywności roztworów jest spełniony, wówczas całkowita objętość roztworu miareczkowanego po j -tej operacji wynosi:

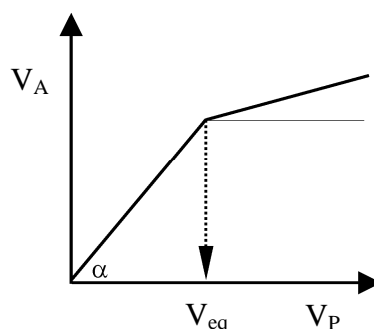
$$W_j = V_0 + \Delta V_{ad} + V_{Pj} + V_{Aj} \quad (11.38)$$

Zestaw punktów (V_{Pj}, V_{Aj}) zawiera wartości V_{Pj} mniejsze i większe niż objętość V_{eq} odpowiadająca punktowi równoważnikowemu tj. $V_{Pj} \leq V_{eq}$ ($j = 1, \dots, r$) i $V_{Pj} > V_{eq}$ ($j = r+1, \dots, N$); w pracy [91] założono, że $V_{eq}/(\Delta V_{P1}) \approx 10$ i $V_{PN}/(\Delta V_{P1}) \approx 20$, jeżeli były dodawane równe porcję $\Delta V_{Pj} = \Delta V_{P1}$. Punkty (V_{Pj}, V_{Aj}) w układzie współrzędnych (V_P, V_A) są rozmieszczone wzdłuż segmentowej linii łamanej, złożonej z dwóch odcinków, a punkt przecięcia przedłużeń tych odcinków stanowi punkt równoważnikowy $V_P = V_{eq}$ (patrz Rys. 11.2).

Przebieg krzywych otrzymywanych tą metodą zależy od: (a) wartości pH_0 , (b) rodzaju i (c) całkowitego stężenia buforu użytego do analizy, (d) wpływu ubocznych reakcji; wszystkie te czynniki są wzajemnie powiązane. Przykładowo, buforujące działanie

pary $H_{i+1}L^{+i+1-n}/H_iL^{+i-n}$, określone stałą dysocjacji $k_{q-i} = [H^{+1}][H_iL^{+i-n}]/[H_{i+1}L^{+i+1-n}]$ (q – maksymalna liczba protonów przyłączająca się do L^{-n}), zależy od różnicy $|pH_0 - pk_{q-i}|$ i jest uzależnione także od całkowitego stężenia tego buforu.

Szerszy opis metody miareczkowania pH-statycznego oraz możliwości jej analitycznych zastosowań otrzymanych można znaleźć w pracach [26,39,40], załączonych do niniejszej rozprawy doktorskiej (patrz Załączniki 6 i 8). Obliczenia, których wyniki tam zaprezentowano przeprowadzono z wykorzystaniem iteracyjnego programu komputerowego MINUIT [27].



Rys. 11.2. Sposób wyznaczania punktu końcowego miareczkowania metodą miareczkowania pH-statycznego.

II. BADANIA SYMULACYJNE

12. OPIS ZAPROJEKTOWANYCH PROGRAMÓW I SCHEMAT PROWADZONYCH OBLICZEŃ

W ramach pracy doktorskiej przeprowadzono obliczenia dla dwu układów redoks

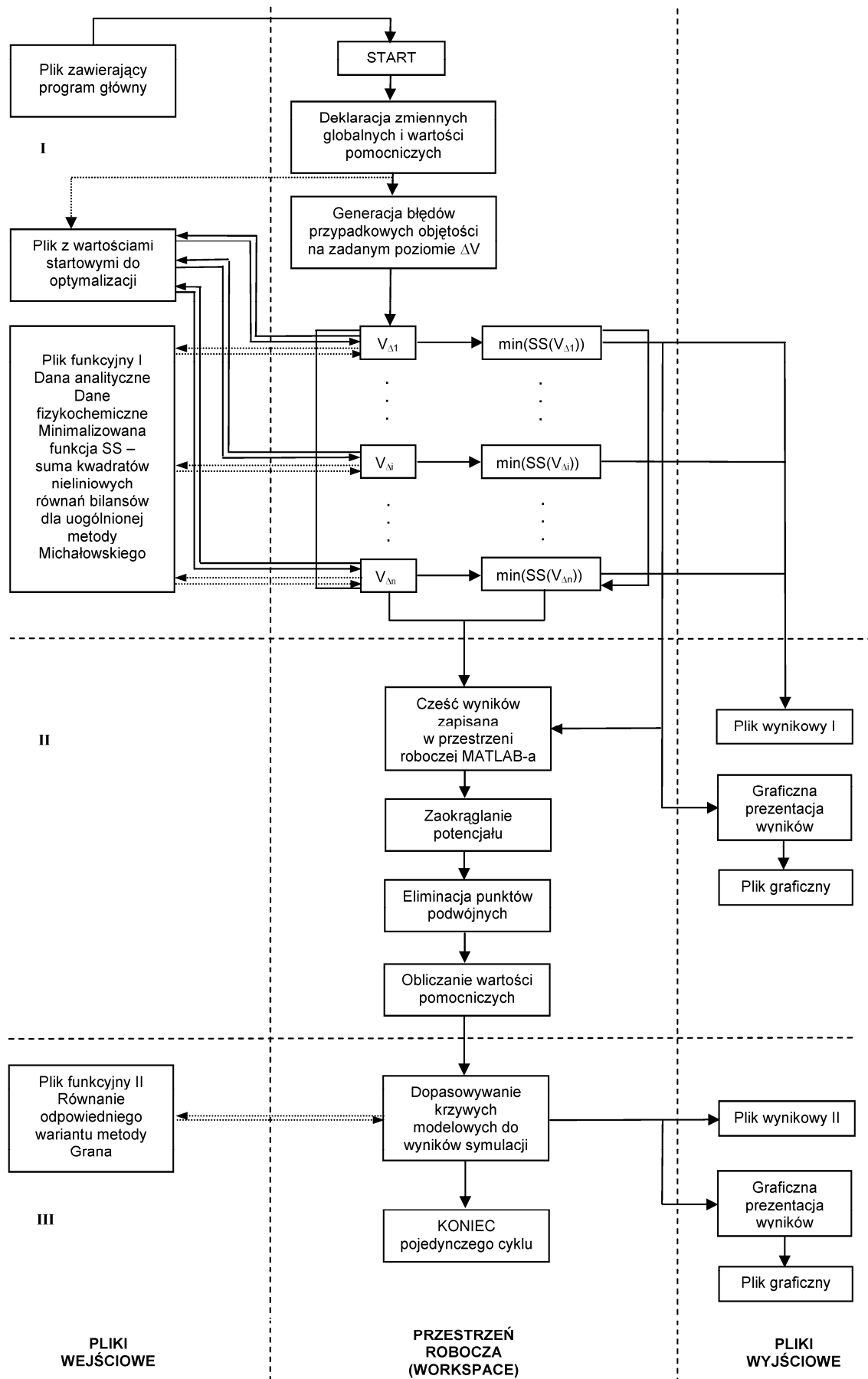
- układ Fe(II)–KMnO₄
- układ Fe(II)– Ce(IV)

Skonstruowano odpowiedni(e) program(y) w środowisku MATLAB wersja 6.5.1 i 7.0. Program ten umożliwia przeprowadzenie symulacji miareczkowania w tych układach oraz wyznaczenie punktów równoważnikowego miareczkowania z wykorzystaniem metody Grana. Wszystkie etapy niezbędne do symulacji oznaczania zawarto w jednym cyklu obliczeniowym. Obliczenia realizowane były według algorytmów przedstawionych na odpowiednich schematach ideowych (Rys. 12.1, Rys. 12.2). Przykładowe programy odpowiadające tym schematom zostały dołączone do pracy jako odpowiednie załączniki – Załączniki 4 i 5.

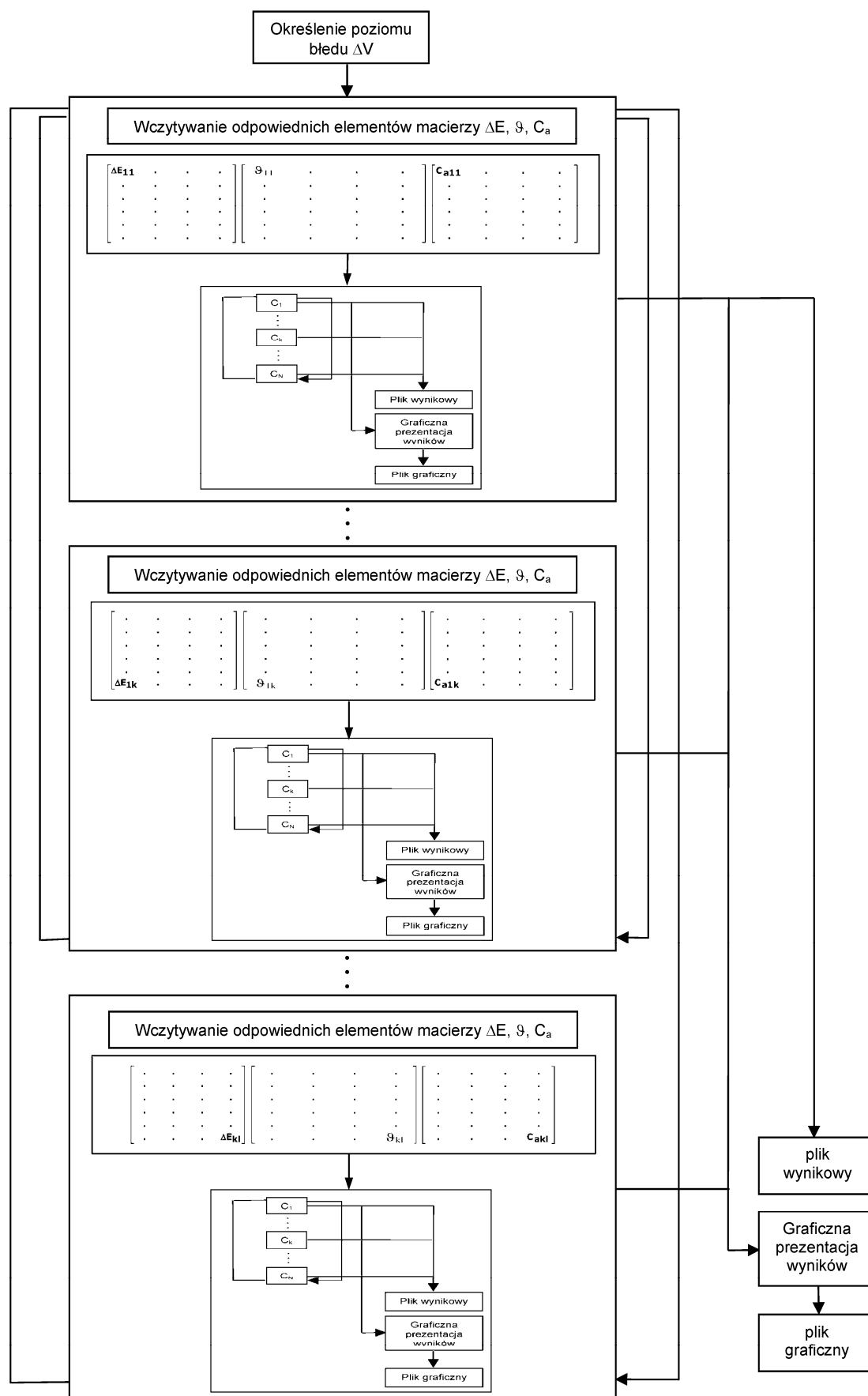
Na Rys. 12.1 przedstawiono pojedynczy cykl obliczeń. Ze względu na lokalizację obliczeń i wykorzystywanych plików został on podzielony na trzy części:

1. pliki wejściowe, wśród których można wyróżnić:

- a) plik główny, zawierający główną część programu. Program główny wywołuje plik z wartościami startowymi oraz dwa pozostałe pliki funkcyjne (funkcje) – Załączniki 4a i 4b.
- b) plik wartości startowych – w początkowej fazie obliczeń z programu głównego tworzony jest mały plik zawierający wartości startowe dla pierwszej optymalizacji. Wartości startowe dla pierwszej optymalizacji $\min(SS(V_{\Delta 1}))$ należy podać podane w programie głównym. Następnie wartości te są wczytywane z pliku do przestrzeni roboczej i wykorzystywane w obliczeniach. Po przeprowadzeniu pierwszej optymalizacji i obliczeniu wartości optymalnych, poprzednie wartości startowe są usuwane i zastępowane przez obliczone wartości optymalne (Tab. 12.1). Wartości te służą jako wartości startowe do kolejnej optymalizacji $\min(SS(V_{\Delta 2}))$ itd. Na Rys. 12.1 zaznaczono to w postaci podwójnej strzałki.



Rys. 12.1. Schemat ideowy programu do symulacji oznaczeń metodą Grana. (opis w tekście)



Rys. 12.2. Schemat ideowy programu do symulacji oznaczeń metodami Grana – wersja rozszerzona (dokładny opis zawarty w tekście).

Tab. 12.1. Przykładowe wartości startowe i wartości zoptymalizowane obliczane podczas symulacji miareczkowania. Pogrubioną czcionką zaznaczono wartości, podawane przez użytkownika w programie głównym, pozostałe wartości program zapisuje i pobiera automatycznie w odpowiedniej pętli.

	i	$V_{\Delta i}$	Wartości startowe do kolejnych optymalizacji				
			$\log[\text{Mn}^{+2}]$	$\log[\text{SO}_4^{-2}]$	$\log[\text{Fe}^{+3}]$	E	pH
wart. start.	1	0.99245	-5.0	-1.9	-7.5	0.5	1.0
wart. opt.			-4.30187	-1.81189	-6.80052	0.52630	-0.00127
wart. start.	2	1.19762	-4.30187	-1.81189	-6.80052	0.52630	-0.00127
wart. opt.			-4.22105	-1.81201	-6.71955	0.53172	-0.00038
wart. start.	3	1.39057	-4.22105	-1.81201	-6.71955	0.53172	-0.00038
wart. opt.			-4.15692	-1.81213	-6.65527	0.53613	0.00046

c) pierwszy plik funkcyjny – zawierający minimalizowaną sumę kwadratów odpowiednich bilansów. W pliku tym podawane są kolejno odpowiednie dane analityczne dotyczące rozważanego układu, tzn. stężenia i objętości wykorzystywanych roztworów titranda i titranta oraz dane fizykochemiczne tj. odpowiednie stałe równowagi tworzenia lub dysocjacji kompleksów, potencjały standardowe, iloczyny rozpuszczalności. Dane te wchodzi w skład odpowiednich bilansów formułowanych na podstawie uogólnionej metody bilansowania układów elektrolitycznych Michałowskiego GATES (patrz Rozdział 9.3).

Suma kwadratów poszczególnych bilansów tworzy minimalizowaną funkcję SS

$$SS(V_{\Delta i}) = \sum_{i=1}^n (F_i)^2$$

Plik ten w pierwszym etapie obliczeń (**I**) jest wywoływany cyklicznie dla poszczególnych wartości parametru $V_{\Delta i}$

d) drugi plik funkcyjny zawierający odpowiednią funkcję regresji dla aktualnie stosowanego wariantu metody Grana – rozważane warianty metod Grana wyszczególniono na schematach przedstawionych na Rys. 12.4 i Rys. 12.5

2. **przestrzeń robocza MATLAB–a**, w której wykonywane są wszystkie kolejne obliczenia dla poszczególnych etapów wyszczególnionych na Rys. 12.1

3. **plik wyjściowe** – są to pliki zawierające wyniki przeprowadzonych obliczeń. Należą tu dwa rodzaje plików:

a) pliki tekstowe – zawierające w kolumnach liczbowe wyniki przeprowadzanych obliczeń (patrz Rys. 12.3)

b) pliki graficzne – wykresy uzyskanych zależności (patrz Rys. 12.4).

Ze względu na zawartość pliki te można podzielić na:

a) pliki zawierające wyniki symulacji miareczkowania (**I**) (patrz Rys. 12.3a i Rys. 12.4a)

b) pliki zawierające wyniki odpowiednich obliczeń pomocniczych oraz wyniki dopasowania krzywej regresji (**II** i **III**) (patrz Rys. 12.3b i Rys. 12.4b)

Przykładowe pliki z programami wraz z oryginalnymi komentarzami są dołączone w końcowej części rozprawy doktorskiej jako załączniki. Program, w którym obliczenia realizowane są według schematu przedstawionego na Rys. 12.1 dla układu Fe(II) – KMnO_4 jest zawarty w Załączniku 4. Program realizujący obliczenia według schematu przedstawionego na Rys.12.2 dla układu Fe(II) – Ce(IV), przy $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$, zawarty jest w Załączniku 5. Są one również dostępne w wersji elektronicznej [37]. Przykładowe pliki wynikowe, jakie były uzyskiwane w trakcie przeprowadzania obliczeń przedstawiono na Rys. 12.3 i 12.4.

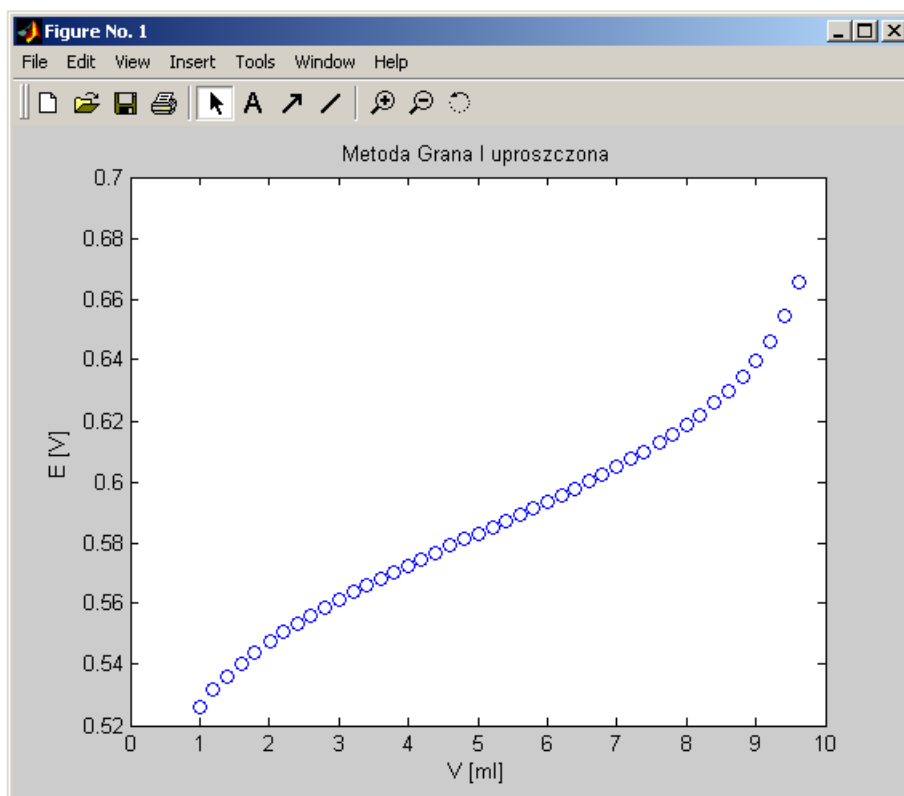
23-Jun-2006 Wyniki symulacji									
VD	V	pH	exitflag	SS	E	logMn2	logFe3	logS04
0.99245	1.00000	-0.00127	1	1.671e-031	0.52630	-4.30187	-6.80052	-1.81189
1.19762	1.20000	-0.00038	1	3.012e-031	0.53172	-4.22105	-6.71955	-1.81201
1.39057	1.40000	0.00046	1	5.579e-032	0.53613	-4.15692	-6.65527	-1.81213
1.60089	1.60000	0.00137	1	2.069e-031	0.54039	-4.09655	-6.59476	-1.81226
1.79457	1.80000	0.00221	1	2.011e-031	0.54393	-4.04769	-6.54575	-1.81237
2.00903	2.00000	0.00313	1	1.478e-031	0.54751	-3.99948	-6.49738	-1.81250
2.20861	2.20000	0.00399	1	2.280e-032	0.55060	-3.95911	-6.45686	-1.81263
2.40631	2.40000	0.00484	1	1.662e-031	0.55347	-3.92263	-6.42023	-1.81275
2.59738	2.60000	0.00566	1	1.480e-031	0.55610	-3.89017	-6.38763	-1.81286
2.79621	2.80000	0.00651	1	2.938e-032	0.55870	-3.85888	-6.35620	-1.81298
3.00337	3.00000	0.00739	1	3.929e-031	0.56129	-3.82862	-6.32579	-1.81311
3.20315	3.20000	0.00824	1	3.963e-031	0.56369	-3.80141	-6.29842	-1.81323
3.39053	3.40000	0.00904	1	3.187e-032	0.56588	-3.77742	-6.27430	-1.81334
3.59465	3.60000	0.00991	1	6.663e-032	0.56819	-3.75279	-6.24952	-1.81347
3.79298	3.80000	0.01075	1	2.533e-031	0.57039	-3.73021	-6.22679	-1.81359
3.99125	4.00000	0.01159	1	5.843e-032	0.57254	-3.70882	-6.20525	-1.81371
4.19014	4.20000	0.01242	1	1.230e-031	0.57466	-3.68844	-6.18473	-1.81383
4.39115	4.40000	0.01327	1	2.438e-031	0.57677	-3.66884	-6.16497	-1.81395
4.60405	4.60000	0.01417	1	6.322e-032	0.57899	-3.64906	-6.14504	-1.81408
4.80627	4.80000	0.01502	1	1.200e-031	0.58108	-3.63114	-6.12697	-1.81421
5.00385	5.00000	0.01584	1	7.838e-032	0.58312	-3.61437	-6.11006	-1.81433
5.20848	5.20000	0.01670	1	2.147e-032	0.58523	-3.59772	-6.09325	-1.81445
5.40527	5.40000	0.01752	1	1.207e-031	0.58727	-3.58233	-6.07772	-1.81457
5.60807	5.60000	0.01836	1	1.158e-031	0.58938	-3.56708	-6.06232	-1.81470
5.79607	5.80000	0.01915	1	6.997e-032	0.59136	-3.55345	-6.04854	-1.81481
6.00962	6.00000	0.02003	1	3.786e-032	0.59364	-3.53851	-6.03345	-1.81494
.....

(a)

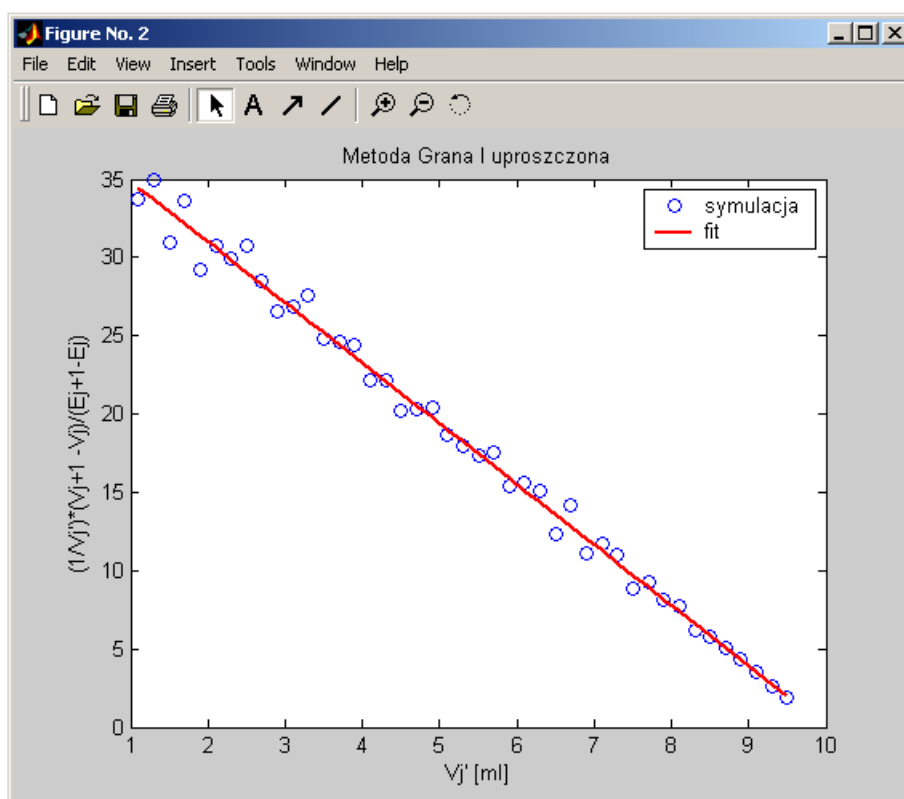
23-Jun-2006 Końcowe wyniki dopasowywania krzywej regresji							
Metoda Grana I uproszczona:							
SSE:30.0986							
P teoretyczne:	Q teoretyczne:	CO teoretyczne:	Veq teoretyczne:	exitflag:			
38.959740	3.895974	0.010000	10.000000	1			
P obliczone:	Q obliczone:	CO obliczone:	Veq obliczone:	Bł.wzg.Veq[%]:			
38.721654	3.866685	0.010014	10.014173	-0.1417			
Bł.wzg.P[%]:	Bł.wzg.Q[%]:	Bł.wzg.CO[%]:	Max bł.obj.[ml]:	Zao. Pot.[mV]:	Bład C [%]:		
-0.6111	-0.7518	-0.1417	0.0100	0.1000	0.0000		
E	ED	V	VD	Vip	VEP	VEPfit	residual
0.52630	0.52630	1.00000	0.99245	1.10000	33.67003	34.46830	0.79827
0.53172	0.53170	1.20000	1.19762	1.30000	34.96503	33.69496	-1.27007
0.53613	0.53610	1.40000	1.39057	1.50000	31.00775	32.92163	1.91387
0.54039	0.54040	1.60000	1.60089	1.70000	33.61345	32.14829	-1.46516
0.54393	0.54390	1.80000	1.79457	1.90000	29.23977	31.37495	2.13519
0.54751	0.54750	2.00000	2.00903	2.10000	30.72197	30.60162	-0.12035
0.55060	0.55060	2.20000	2.20861	2.30000	29.98501	29.82828	-0.15673
0.55347	0.55350	2.40000	2.40631	2.50000	30.76923	29.05494	-1.71429
0.55610	0.55610	2.60000	2.59738	2.70000	28.49003	28.28160	-0.20842
0.55870	0.55870	2.80000	2.79621	2.90000	26.52520	27.50827	0.98307
0.56129	0.56130	3.00000	3.00337	3.10000	26.88172	26.73493	-0.14679
0.56369	0.56370	3.20000	3.20315	3.30000	27.54821	25.96159	-1.58662
0.56588	0.56590	3.40000	3.39053	3.50000	24.84472	25.18826	0.34354
0.56819	0.56820	3.60000	3.59465	3.70000	24.57002	24.41492	-0.15511
0.57039	0.57040	3.80000	3.79298	3.90000	24.42002	23.64158	-0.77844
0.57254	0.57250	4.00000	3.99125	4.10000	22.17295	22.86824	0.69530
.....

(b)

Rys. 12.3. Fragment pliku wynikowego zawierający wyniki uzyskiwane w etapie I (a), II i III (b). Układ Fe(II)–KMnO₄, metoda Grana I w wersji uproszczonej. Przyjęto nernstowską wartość współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ wynoszącą 59.1 [mV]. Wartość ΔV i ΔE przyjęto równe odpowiednio: 0.01 [ml] i 0.1 [mV] (wyjaśnienie w tekście).



(a)



(b)

Rys. 12.4. Przykładowe wykresy prezentujące wyniki uzyskiwane w etapie **I** (a), **II** i **III** (b). Układ Fe(II)–KMnO₄, metoda Grana I w wersji uproszczonej. Wartość ΔV i ΔE przyjęto równo odpowiednio: 0.01 [ml] i 0.1 [mV].

Schemat ideowy programu do symulacji oznaczania metodą Grana (Rys. 12.1) został podzielony na trzy główne części składowe:

I. Symulacja miareczkowania

II. Wstępna obróbka wyników miareczkowania

III. Dopasowanie krzywej odpowiedniego modelu metody Grana

Program symulacyjny wywoływany jest z pliku głównego, który stanowi typowy plik skryptowy MATLAB-a, zawierający serię poszczególnych komend i poleceń. Skrypt ten zawiera fragmenty odpowiadające, za realizacje odpowiednich zadań. Elementy te wyróżnione zostały za pomocą odpowiednich komentarzy w kodzie programu (patrz Załącznik 4 i 5).

W początkowej fazie obliczeń deklarowane są odpowiednie zmienne globalne. Są to wartości potrzebne do przeprowadzania obliczeń, których schemat realizacji podawany jest w co najmniej dwóch plikach. Na przykład, obliczane w czasie symulacji miareczkowania logarytmy stężeń odpowiednich form chemicznych. W tym etapie deklarowane są również odpowiednie wartości pomocnicze, potrzebne w poszczególnych etapach obliczeniowych. Należą tu na przykład stężenia i objętości titranta i titranda. Następnie z klawiatury wpisywane są poszczególne parametry symulacji. Jednakże tym sposobem wprowadzano jedynie część parametrów. Wartości, które są rzadko zmieniane, podane są w głównym pliku skryptowym. Program tworzy również pomocniczy plik z wartościami startowymi potrzebnymi do przeprowadzenia pierwszej optymalizacji (I).

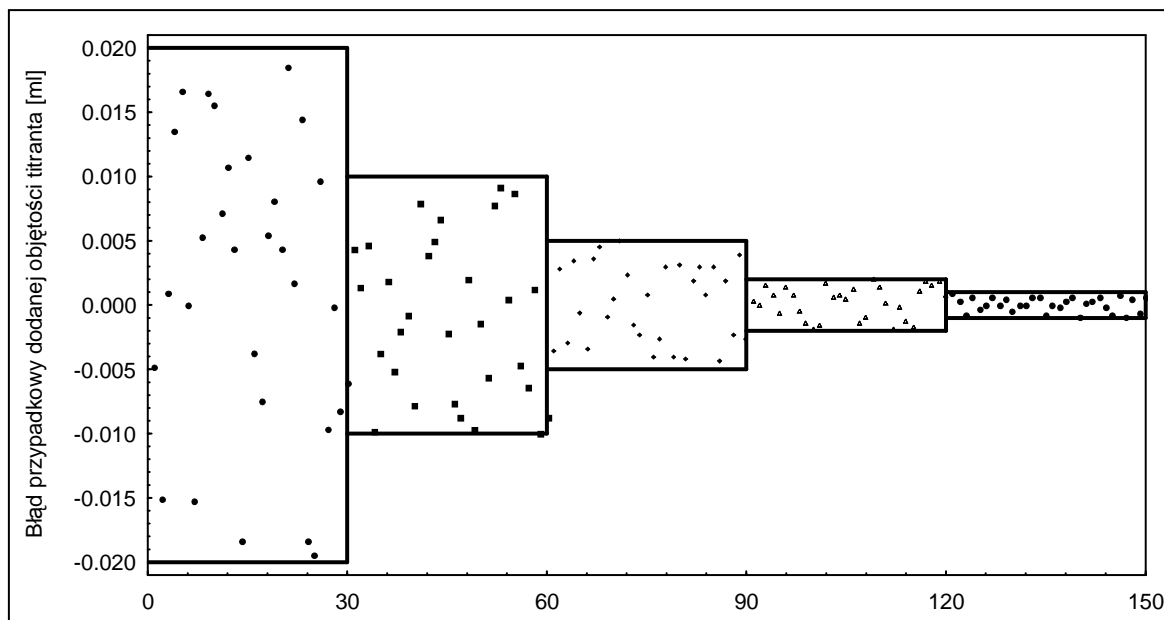
Kolejny etap stanowi generacja błędów przypadkowych dozowanych objętości. W pracy doktorskiej wykonano obliczenia z wykorzystaniem podprogramu wykorzystującego generator liczb pseudolosowych. Popularne obecnie pakiety obliczeniowe MATLAB, MAPLE, MATHEMATICA posiadają funkcje odpowiednie do generowania liczb pseudolosowych [28,113,114]. W przypadku programów MATHEMATICA i MAPLE możliwe jest generowanie liczb pseudolosowych z dowolnego przedziału z wykorzystaniem odpowiednio funkcji Random i narzędzia RandomTools. Pomimo lepszych możliwości generacyjnych pierwszych dwu programów, do obliczeń wykorzystano program MATLAB. Było to związane ze stosunkowo najprostszym i najbardziej przyjaznym dla użytkownika językiem programowania tego środowiska obliczeniowego, bardzo rozbudowanymi możliwościami graficznymi, oraz obszerną biblioteką dostępnych funkcji pogrupowanych w odpowiednich przybornikach (Toolbox). Program ten okazał się najlepszy przy obliczeniach związanych z wykonywaniem wielu operacji macierzowych.

W przypadku pakietu MATLAB wykorzystanie funkcji `rand` umożliwia generowanie liczb pseudolosowych o rozkładzie jednostajnym. Zastosowanie tej funkcji do generacji błędów przypadkowych i szumów można znaleźć m. in. w pracach [115–123]. Funkcja ta generuje macierz liczb, której elementy są jednostajnie rozłożone w przedziale $\langle 0, 1 \rangle$, przy czym każda z generowanych liczb posiada długie rozwinięcie dziesiętne np. 0.48598246870930. Dla przykładu, $R = \text{rand}(3,4)$ generowana jest macierz (przedstawiona w formacie wyświetlania *short* oraz w postaci ukazującej się w oknie programu):

```
R =  
    0.2190    0.6793    0.5194    0.0535  
    0.0470    0.9347    0.8310    0.5297  
    0.6789    0.3835    0.0346    0.6711
```

Odpowiednie wykorzystanie funkcji `rand` umożliwiło wprowadzenie do badanego układu błędu przypadkowego, związanego z dodatkiem kolejnych, określonych porcji titranta. Zaprojektowany podprogram generujący błędy przypadkowe wykorzystuje dwukrotne odwołanie do powyższej funkcji, przez co osiąga się generowanie liczb pseudolosowych dla odpowiedniego zakresu $\langle -\Delta V, \Delta V \rangle$. Początkowo generowany jest odpowiedni zbiór (wektor) liczb z przedziału $\langle 0, 1 \rangle$, poprzez pomnożenie elementów tego zbioru przez odpowiedni współczynnik, którego wartość zależy od szerokości pożądanego przedziału. Uzyskujemy w ten sposób wektor w_1 zawierający liczby z górnej połowy interesującego nas przedziału tj. dla przedziału $\langle 0, \Delta V \rangle$. Wygenerowanie liczb dla całego rozważanego przedziału wymaga ponownego odwołania się do funkcji `rand`. W tym celu, generowany jest drugi wektor liczb z zakresu $\langle 0, 1 \rangle$. Na bazie tego wektora tworzony jest nowy wektor tzw. wektor wygenerowanych znaków w_z . Mianowicie liczbie z zakresu $\langle 0, 0.5 \rangle$ przypisywany jest znak ujemny (odpowiada to wartości -1 odpowiedniego elementu wektora w_z), a dla liczb z zakresu $\langle 0.5, 1.0 \rangle$ przypisywany jest znak dodatni. (odpowiada to wartości $+1$ odpowiedniego elementu wektora w_z). Przez pomnożenie odpowiadających sobie elementów wektora w_1 oraz odpowiednich elementów wektora w_z uzyskujemy wektor błędów przypadkowych w_b . Tak obliczony wektor w_b służy do wprowadzania błędów przypadkowych do odpowiedniego wektora objętości dodawanego titranta w . Wektor w zawiera kolejne wartości objętości dodawanego titranta, założono przy tym że titrant dozowany jest stałymi porcjami. Przez zsumowanie odpowiadających sobie elementów dwóch wektorów w i w_b uzyskujemy odpowiedni wektor w_Δ kolejnych objętości dodawanego titranta obarczonych błędem przypadkowym z założonego zakresu

$\langle -\Delta V, \Delta V \rangle$. Przykładowo wygenerowane błędy przypadkowe dla pięciu zadanych wartości parametru ΔV , każdorazowo dla liczby punktów $n = 30$ przedstawiono na Rys. 12.5. Na osi odciętych zaznaczono sumaryczną liczbę kolejnych punktów.



Rys. 12.5. Przykładowo wygenerowane błędy przypadkowe objętości dla różnych przedziałów wykorzystywanych w obliczeniach dla ΔV równego odpowiednio : 0.02, 0.01, 0.005, 0.002, 0.001 [ml]

Przyjęto, że błąd popełniany podczas dodatku kolejnych porcji titranta nie zależy od wielkości tego dodatku i mieści się w granicach określonych przedziałem $\langle -\Delta V, \Delta V \rangle$. Inną alternatywę może stanowić założenie, że bezwzględna wartość błędu popełnianego podczas dodatku kolejnych porcji titranta ma wartość stałą (równą np. objętości kropli titranta w przypadku miareczkowania wykonywanego w tradycyjny sposób). Opcja, ta jednak nie była rozważana w niniejszej pracy. Założono, że miareczkowanie wykonywane jest przy użyciu automatycznego titratora. W Tab. 12.2 przedstawiono przykłady liczb generowanych za pomocą opracowanego programu generującego. V oznacza zakładaną objętość dodawanego titranta, V_{Δ} oznacza objętość z wygenerowanym błędem przypadkowym z zakresu $\langle -0.01, 0.01 \rangle$

Po wykonaniu tych obliczeń realizowany jest następny etap programu, mianowicie symulacja imitująca przebieg miareczkowania redoks. Kolejne punkty z odpowiedniego wektora V_{Δ} są wczytywane do programu optymalizującego. Program ten pracuje w sposób cykliczny. Po wczytaniu pierwszego punktu wektora V_{Δ} , z programu głównego wywoływany jest pierwszy plik funkcyjny zawierający minimalizowaną funkcję $SS(V_{\Delta i})$,

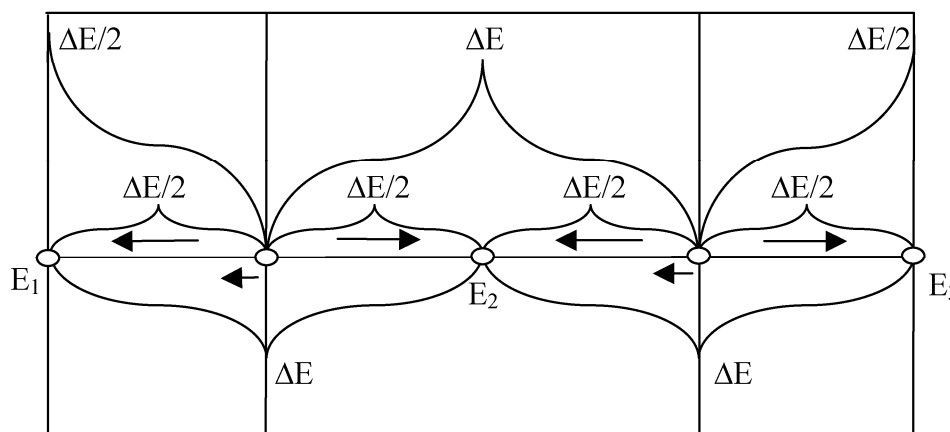
którą stanowi suma kwadratów nieliniowych równań bilansów dla uogólnionej metody bilansowania układów elektrolitycznych Michałowskiego (GATES) oraz utworzony wcześniej plik z wartościami startowymi. Następnie przeprowadzana jest optymalizacja układu dla odpowiedniego parametru objętości wczytanego z wektora V_{Δ} , kolejno obliczane są stężenia poszczególnych składników. Wyniki zapisywane są do pliku wynikowego i jednocześnie sporządzany jest wykres(y). Następnie wczytywany jest kolejny punkt z wektora V_{Δ} , dla którego przeprowadzana jest kolejna optymalizacja. Każdemu dodatkowi kolejnej porcji titranta odpowiada jedna optymalizacja. Liczba tych powtórzeń jest, więc zależna od początkowej i końcowej objętości dodanego titranta oraz wielkości dodawanej porcji titranta. Po przeprowadzeniu symulacji na dysku zapisany zostaje plik wynikowy zawierający wartości liczbowe przeprowadzanych obliczeń (plik tekstowy) oraz plik graficzny (wykres).

Tab. 12.2. Błędy przypadkowe objętości dodawanego titranta uzyskane przy zastosowaniu programu generującego.

V [ml]	V_{Δ} [ml]	$V_r = V - V_{\Delta}$ [ml]	ΔV [ml]
0.2	0.19565	0.00435	0.01
0.4	0.39865	0.00135	
0.6	0.59536	0.00464	
0.8	0.80976	0.00976	
1.0	1.00371	-0.00976	
1.2	1.19814	0.00186	
1.4	1.40508	-0.00508	
1.6	1.60208	-0.00208	
1.8	1.80078	-0.00078	
2.0	2.00784	-0.00784	

W procesie optymalizacji wykorzystywano funkcję *fsolve* optymalizującą nieliniowy układ równań algebraicznych (patrz Rozdział 7) [124–131]. Po wykonaniu symulacji miareczkowania otrzymywano między innymi odpowiednie wektory wartości V , V_{Δ} , oraz wektor $V_j' = (V_{j+1} - V_j)/2$ (tylko w przypadku metody Grana I) oraz obliczone wartości potencjału – wektor E .

Kolejny etap procedury obliczeniowej stanowiło zaokrąglanie wartości potencjału, otrzymanych w wyniku optymalizacji, związane – w swoim założeniu – z ograniczoną dokładnością rejestracji potencjału, a więc jakością zastosowanego przyrządu pomiarowego. Elementy wyjściowe wektora obliczonych wartości potencjału E , odpowiadające kolejno wczytywanym do programu elementom wektora V_{Δ} były odpowiednio zaokrąglane z założoną dokładnością ΔE . MATLAB posiada gotowe funkcje służące do zaokrąglania otrzymywanych wyników, (floor, round, ceil, fix) jednakże były one wykorzystywane jedynie we wczesnej fazie tworzenia programu obliczeniowego. Zostały one zastąpione poprzez odpowiedni podprogram (fragment programu głównego)



Rys. 12.6. Ogólny schemat zaokrąglania obliczanych wartości potencjału

Jego działanie można przedstawić w prosty sposób. Program przesuwając się wzdłuż wektora E sprawdzał, w którym z przedziałów znajduje się odpowiedni punkt, a następnie w nowym wektorze E_z punkt ten był zastępowany odpowiadającą mu wartością zaokrągloną, co na Rys. 12.6 w obrazowy sposób narysowano w postaci strzałek. W szczególnym przypadku, gdy obliczona wartość potencjału w danym punkcie stanowiła wielokrotność $\Delta E/2$, wartość tą zaokrąglano do wartości niższej (krótkie strzałki). Przykładowe wyniki działania programów generującego i zaokrąglającego pokazano w Tab. 12.3.

Tab. 12.3. Zaokrąglenie potencjału dla $\Delta E = 1.0$ [mV] i $\Delta V = 0.01$ [ml], przyjęto nernstowską wartość współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ równą 59.1 [mV]. Po zaokrągleniu otrzymywano odpowiednie pary wartości V_{Δ} , E_z dla metody Grana II, oraz dodatkowo $V_j' = (V_{j+1} - V_j)/2$ i $E_{\Delta} = E_{z,j+1} - E_{z,j}$ dla metody Grana I.

V [ml]	V_{Δ} [ml]	E [V]	E_z [V]	$E_{\Delta} =$ [mV]	V_j' [ml]	E_j' [mV]
0.2	0.20294	0.48336	0.483	0.36		
0.4	0.39538	0.50100	0.501	0.00	0.3	0.018
0.6	0.60614	0.51255	0.513	-0.45	0.5	0.012
0.8	0.79773	0.52013	0.520	0.13	0.7	0.007
1.0	0.99871	0.52648	0.526	0.48	0.9	0.006
1.2	1.20888	0.53199	0.532	-0.01	1.1	0.006
1.4	1.40345	0.53641	0.536	0.41	1.3	0.004
1.6	1.59567	0.54029	0.540	0.29	1.5	0.004
1.8	1.79289	0.54390	0.544	-0.10	1.7	0.004
2.0	1.99124	0.54723	0.547	0.23	1.9	0.003

W przypadku, gdy dla ustalonej wartości porcji dodawanego titranta oraz dla przyjętego poziomu dokładności wskazań przyrządu, dodatek kolejnej porcji titranta nie zmieniał odczytanej wartości potencjału, to znaczy dodatek tylko jednej porcji titranta był niewystarczający do zmiany wartości wskazań przyrządu, zastosowano odpowiedni podprogram usuwający pary punktów mające tą samą wartość E_z . Wyniki przykładowych obliczeń obrazujące działanie tego podprogramu pokazano w Tab. 12.4.

Otrzymane wartości par liczb wykorzystywano w następnym etapie obliczeniowym, który stanowiło dopasowanie krzywej Grana odpowiadającej przyjętemu modelowi funkcyjnemu. Stosowano w tym etapie matlabowską funkcję *lsqcurvefit*. Z danych literaturowych wynika, że funkcję tę wykorzystywano między innymi w pracach [132–139]. Po obliczeniu wartości funkcji Grana dla przyjętego modelu, z programu głównego wywoływany był plik zawierający odpowiednią funkcję Grana wraz z parametrami, które należało dobrać. Po dopasowaniu krzywej, wyniki obliczeń zapisywano w pliku tekstowym oraz w pliku graficznym. O ile drugi plik funkcyjny był zasadniczo niezmienny w przypadku każdego wariantu metody Grana, to program główny oraz drugi plik funkcyjny wymagały odpowiednich modyfikacji w zależności od rozważanego przypadku metody Grana. Kolejne warianty metod Grana dla obu rozważanych układów analitycznych przedstawiono na Rys. 12.7 i Rys. 12.8.

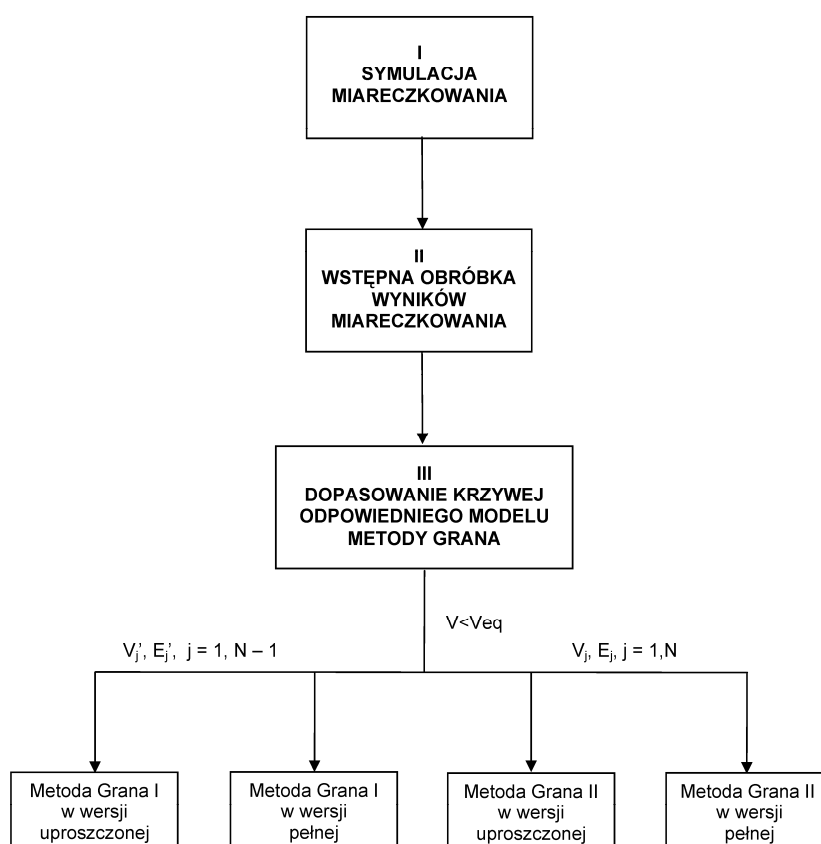
Tab. 12.4. Pary punktów uwzględniane w obliczeniach dla wartości $\Delta V = 0.02$ [ml] oraz wartość $\Delta E = 1.0$ [mV]. Układ Fe(II) – Ce(IV), dla $V > V_{eq}$, przyjęto nernstowską wartość współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej równą 59.1 [mV].

V [ml]	V_{Δ} [ml]	E [V]	E_z [V]	$E_{r=}$ [mV]	V_j' [ml]	E_j' [V]
10.4	10.41033	1.33228	1.332	0.28		
10.6	10.61978	1.34289	1.343	-0.11	10.5	0.011
10.8	10.80407	1.34959	1.350	-0.41	10.7	0.007
11.0	11.00501	1.35533	1.355	0.33	10.9	0.005
11.2	11.18676	1.35962	1.360	-0.38	11.1	0.005
11.4	11.41988	1.36424	1.364	0.24	11.3	0.004
11.6	11.60688	1.36744	1.367	0.44	11.5	0.003
...
17.8	17.78834	1.40857	1.409	-0.43	17.7	0.001
18.2	18.20382	1.40994	1.410	-0.06	18.0	0.001
18.4	18.41978	1.41063	1.411	-0.37	18.3	0.001
18.8	18.79305	1.41178	1.412	-0.22	18.6	0.001
19.2	19.18893	1.41295	1.413	-0.05	19.0	0.001
19.4	19.39885	1.41355	1.414	-0.45	19.3	0.001
19.8	19.79863	1.41466	1.415	0.34	19.6	0.001

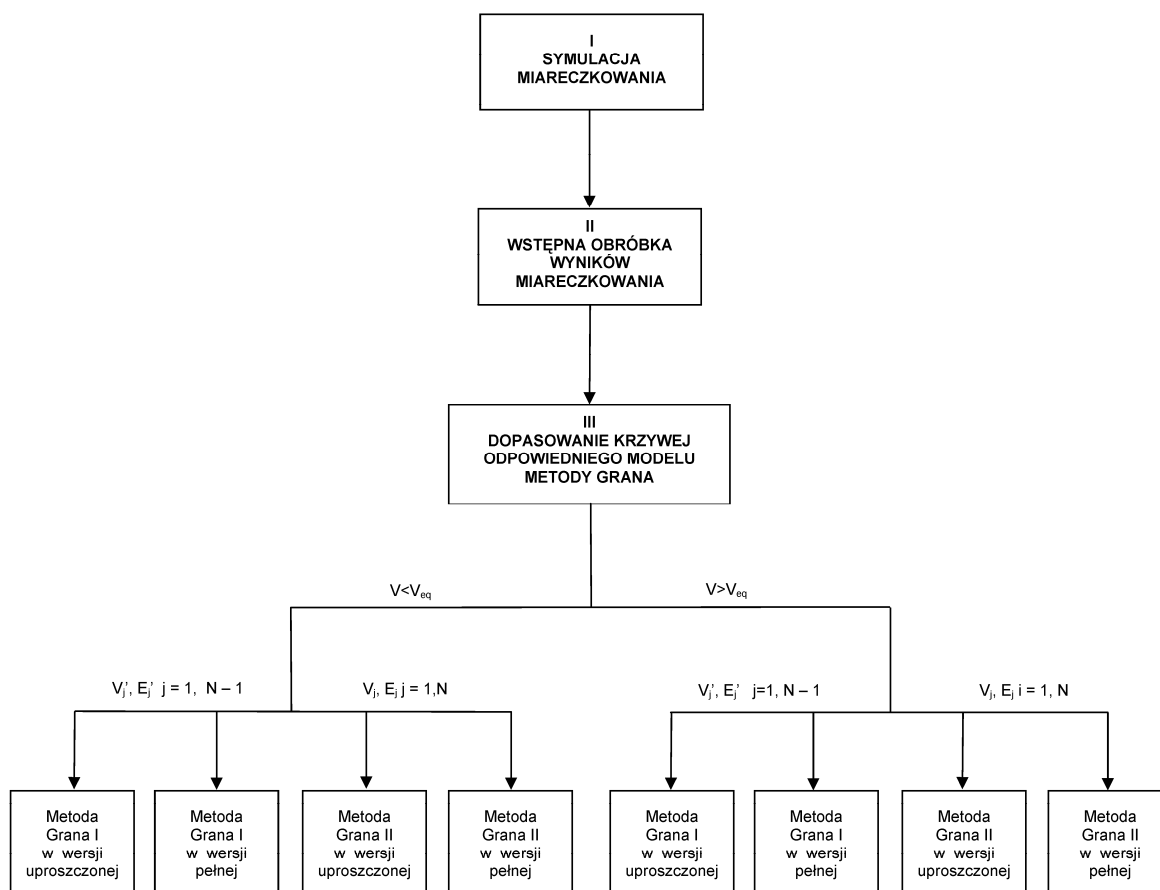
Schemat przedstawiony na Rys. 12.1 dotyczy pojedynczego cyklu obliczeniowego. Zastosowanie programu generującego liczby pseudolosowe spowodowało, że w przypadku nowego cyklu obliczeniowego generowany był nowy wektor V_{Δ} , zawierający inne niż poprzednio wartości objętości dodawanego titranta. W związku z tym również i wyniki taki dwóch symulacji różniły się między sobą. W celu porównania różnych wariantów metod Grana zdecydowano się więc na przeprowadzanie symulacji serii pojedynczych oznaczeń. Bezwzględne wartości błędu otrzymywanego podczas każdego kolejnego oznaczenia były sumowane, następnie z tych wartości obliczano średnią. Tak więc jako miarę dokładności danej metody Grana przyjmowano bezwzględną wartość z 20 równoległych oznaczeń (patrz Rozdział 14). Dalsze zautomatyzowanie przeprowadzanych obliczeń wymagało zmian w programie symulacyjnym i zastosowania obliczeń cyklicznych. Na schemacie przedstawionym na Rys. 12.2 pojedynczy cykl obliczeniowy realizowany zgodnie ze schematem pokazanym na Rys. 12.1 oznaczono jako C_i . W tym

przypadku zastosowano równoległe wczytywanie odpowiednich elementów trzech macierzy ΔE , ϑ i C_a odpowiadających odpowiednio: dokładności odczytu wartości potencjału, wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej, oraz stężeniu kwasu siarkowego zawartego w titrandzie. Dla jednej trójki wczytanych wartości program wykonuje $N=20$ cykli obliczeniowych. Następnie automatycznie wczytuje kolejną trójkę wartości z macierzy ΔE , ϑ i C_a i ponownie wykonuje kolejne 20 cykli obliczeniowych. Zastosowanie podwójnej pętli umożliwia wczytanie wszystkich odpowiadających sobie elementów odpowiednich trzech powyższych macierzy, przy czym pętla wewnętrzna odpowiada wczytywaniu wartości wzdłuż kolumn ($i = 1 \dots k$), a pętla zewnętrzna odpowiada za wczytywanie wartości wzdłuż wierszy ($i = 1 \dots l$). Program działający według schematu przedstawionego na Rys. 12.2 jest, więc rozbudowaną wersją programu realizującego schemat zaprezentowany na Rys. 12.1.

Program realizujący pierwszy ze schematów dla układu $\text{Fe(II)} - \text{KMnO}_4$, dla $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$ i metody Grana I w wersji uproszczonej zawarty jest w Załączniku 4, zaś program realizujący obliczenia według schematu drugiego (Rys. 12.2) dla układu $\text{Fe(II)} - \text{Ce(IV)}$, dla $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$ i metody Grana II w wersji pełnej zawarty jest w Załączniku 5.



Rys. 12.7. Schemat ideowy programu do symulacji oznaczania metodą Grana z wyszczególnieniem rozważanych wariantów tej metody dla układu $\text{Fe(II)} - \text{KMnO}_4$.



Rys. 12.8. Schemat ideowy programu do symulacji oznaczania metodą Grana z wyszczególnieniem rozważanych wariantów tej metody dla układu Fe(II) – Ce(IV).

13. SYMULACJA PROCESU MIARECZKOWANIA REDOKS

W ramach przeprowadzonych symulacji dotyczących badań nad wykorzystaniem metod Grana w układach redoksowych rozważano dwa układy. W obydwu przypadkach roztwór titranda stanowiło $V_0 = 100$ ml roztworu FeSO_4 ($C_0 = 0.01$ mol/l), zawierającego H_2SO_4 , którego stężenie (o ile nie zostało to wyszczególnione inaczej) wynosiło $C_a = 1.0$ mol/l. W pierwszym przypadku roztwór miareczkowano V ml KMnO_4 ($C = 0.02$ mol/l). W drugim układzie jako titrant stosowano roztwór $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ($C = 0.1$ mol/l) zawierający H_2SO_4 ($C_a' = 0.5$ mol/l). Wartości V_0 , C_0 , C , C_a' , jeśli nie wyszczególniono inaczej, w większości symulacji przyjęto jako stałe i równe liczbowo wartościom podanym powyżej.

Stałe równowagi, dla obu rozważanych układów, które były wykorzystywane w obliczeniach, zebrano w Tab. 13.1, natomiast potencjały standardowe E_0 reakcji redoks zebrano w Tab. 13.2 [140–143].

Tab. 13.1. Wartości logarytmu odpowiednich stałych trwałości ($\log K_i$) dla stałych trwałości, jakie stosowano przy symulacji miareczkowania redoks.

Forma	$\log K_i$	Forma	$\log K_i$	Forma	$\log K_i$
FeOH^{+1}	4.5	MnOH^{+1}	3.4	CeSO_4^{+1}	1.63
FeOH^{+2}	11.0	MnOH^{+2}	14.2	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2^{-1}$	2.34
$\text{Fe}(\text{OH})_2^{+1}$	21.7	MnSO_4	2.28	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{-3}$	3.08
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}$	25.1	CeOH^{+2}	5.0	CeSO_4^{+2}	3.5
FeSO_4	2.3	CeOH^{+3}	13.3	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	8.0
FeSO_4^{+1}	4.18	$\text{Ce}_2(\text{OH})_3^{+5}$	40.3	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{-2}$	10.4
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^{-1}$	7.4	$\text{Ce}_2(\text{OH})_4^{+4}$	53.7	HSO_4^{-1}	1.8

Tab. 13.2. Potencjały standardowe, jakie stosowano przy symulacji miareczkowania redoks

Układ redoks	Potencjał standardowy E_0 [V]
$\text{MnO}_4^{-1}, \text{H}^{+1} / \text{Mn}^{+2}$	1.507
$\text{MnO}_4^{-2}, \text{H}^{+1} / \text{Mn}^{+2}$	1.743
$\text{Mn}^{+3} / \text{Mn}^{+2}$	1.509
$\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}$	0.771
$\text{Ce}^{+4} / \text{Ce}^{+3}$	1.70

W oparciu o uogólnioną metodę bilansowania układów analitycznych Michałowskiego dla układu Fe(II) – KMnO₄ sformułowano zestaw 5 następujących bilansów:

1. Bilans ładunkowy

$$2 \cdot [\text{Mn}^{+2}] + [\text{MnOH}^{+1}] + 3 \cdot [\text{Mn}^{+3}] + 2 \cdot [\text{MnOH}^{+2}] - 2 \cdot [\text{MnO}_4^{-2}] - [\text{MnO}_4^{-1}] + 2 \cdot [\text{Fe}^{+2}] + [\text{FeOH}^{+1}] + 3 \cdot [\text{Fe}^{+3}] + 2 \cdot [\text{FeOH}^{+2}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^{+1}] + 4 \cdot [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}] + [\text{FeSO}_4^{+1}] - [\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^{-1}] - [\text{HSO}_4^{-1}] - 2 \cdot [\text{SO}_4^{-2}] + [\text{H}^{+1}] - [\text{OH}^{-1}] + [\text{K}^{+1}] = 0 \quad (13.1)$$

2. Bilans stężeniowy dla żelaza

$$[\text{Fe}^{+2}] + [\text{FeOH}^{+1}] + [\text{FeSO}_4] + [\text{Fe}^{+3}] + [\text{FeOH}^{+2}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^{+1}] + 2 \cdot [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}] + [\text{FeSO}_4^{+1}] + [\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^{-1}] - C_0 \cdot V_0 / (V_0 + V) = 0 \quad (13.2)$$

3. Bilans stężeniowy dla manganu $[\text{MnO}_4^{-1}] + [\text{MnO}_4^{-2}] + [\text{Mn}^{+3}] + [\text{MnOH}^{+2}] + [\text{Mn}^{+2}] + [\text{MnOH}^{+1}] + [\text{MnSO}_4] -$

$$C \cdot V / (V_0 + V) = 0 \quad (13.3)$$

4. Bilans stężeniowy dla siarczanów $[\text{FeSO}_4] + [\text{FeSO}_4^{+1}] + 2 \cdot [\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^{-1}] + [\text{MnSO}_4] + [\text{HSO}_4^{-1}] + [\text{SO}_4^{-2}] -$

$$(C_a + C_0) \cdot V_0 / (V + V_0) \quad (13.4)$$

5. Bilans elektronowy

$$(Z_1 - 2) \cdot \{[\text{Fe}^{+2}] + [\text{FeOH}^{+1}] + [\text{FeSO}_4]\} + (Z_1 - 3) \cdot \{[\text{Fe}^{+3}] + [\text{FeOH}^{+2}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^{+1}]\} + 2 \cdot [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}] + [\text{FeSO}_4^{+1}] + [\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^{-1}] + (Z_2 - 7) [\text{MnO}_4^{-1}] + (Z_2 - 6) [\text{MnO}_4^{-2}] + (Z_2 - 3) \{[\text{Mn}^{+3}] + [\text{MnOH}^{+2}]\} + (Z_2 - 2) \{[\text{Mn}^{+2}] + [\text{MnOH}^{+1}] + [\text{MnSO}_4]\} - \{(Z_1 - 2) \cdot C_0 \cdot V_0 + (Z_2 - 7) \cdot C \cdot V\} / (V_0 + V) = 0 \quad (13.5)$$

Liczby atomowe dla żelaza i manganu wynoszą odpowiednio $Z_1 = 26$, $Z_2 = 25$

Dla układu Fe(II) – Ce(IV) sporządzono również 5 bilansów:

1. Bilans ładunkowy

$$2 \cdot [\text{Fe}^{+2}] + [\text{FeOH}^{+1}] + 3 \cdot [\text{Fe}^{+3}] + 2 \cdot [\text{FeOH}^{+2}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^{+1}] + 4 \cdot [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}] + [\text{FeSO}_4^{+1}] - [\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^{-1}] + 3 \cdot [\text{Ce}^{+3}] + 2 \cdot [\text{CeOH}^{+2}] + [\text{CeSO}_4^{+1}] - [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2^{-1}] - 3 \cdot [\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{-3}] + 4 \cdot [\text{Ce}^{+4}] + 3 \cdot [\text{CeOH}^{+3}] + 5 \cdot [\text{Ce}_2(\text{OH})_3^{+5}] + 4 \cdot [\text{Ce}_2(\text{OH})_4^{+4}] + 2 \cdot [\text{CeSO}_4^{+2}] - 2 \cdot [\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{-2}] - [\text{HSO}_4^{-1}] - 2 \cdot [\text{SO}_4^{-2}] + [\text{H}^{+1}] - [\text{OH}^{-1}] = 0 \quad (13.6)$$

2. Bilans stężeniowy dla żelaza

$$[\text{Fe}^{+2}] + [\text{FeOH}^{+1}] + [\text{FeSO}_4] + [\text{Fe}^{+3}] + [\text{FeOH}^{+2}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^{+1}] + 2 \cdot [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}] + [\text{FeSO}_4^{+1}] + [\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^{-1}] - C_0 \cdot V_0 / (V_0 + V) = 0 \quad (13.7)$$

3. Bilans stężeniowy dla ceru

$$[\text{Ce}^{+3}] + [\text{CeOH}^{+2}] + [\text{Ce}(\text{SO}_4)^{+1}] + [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2^{-1}] + [\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{-3}] + [\text{Ce}^{+4}] + [\text{CeOH}^{+3}] + 2 \cdot [\text{Ce}_2(\text{OH})_3^{+5}] + 2 \cdot [\text{Ce}_2(\text{OH})_4^{+4}] + [\text{CeSO}_4^{+2}] + [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] + [\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{-2}] - (C \cdot V) / (V_0 + V) \quad (13.8)$$

4. Bilans stężeniowy dla siarczanów

$$[\text{FeSO}_4] + [\text{FeSO}_4^{+1}] + 2 \cdot [\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^{-1}] + [\text{CeSO}_4^{+1}] + 2 \cdot [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2^{-1}] + 3 \cdot [\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{-3}] + [\text{CeSO}_4^{-2}] + 2 \cdot [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] + 3 \cdot [\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{-2}] + [\text{HSO}_4^{-1}] + [\text{SO}_4^{-2}] - ((C_a + C_0) \cdot V_0 + C_a' \cdot V) / (V_0 + V) \quad (13.9)$$

5. Bilans elektronowy

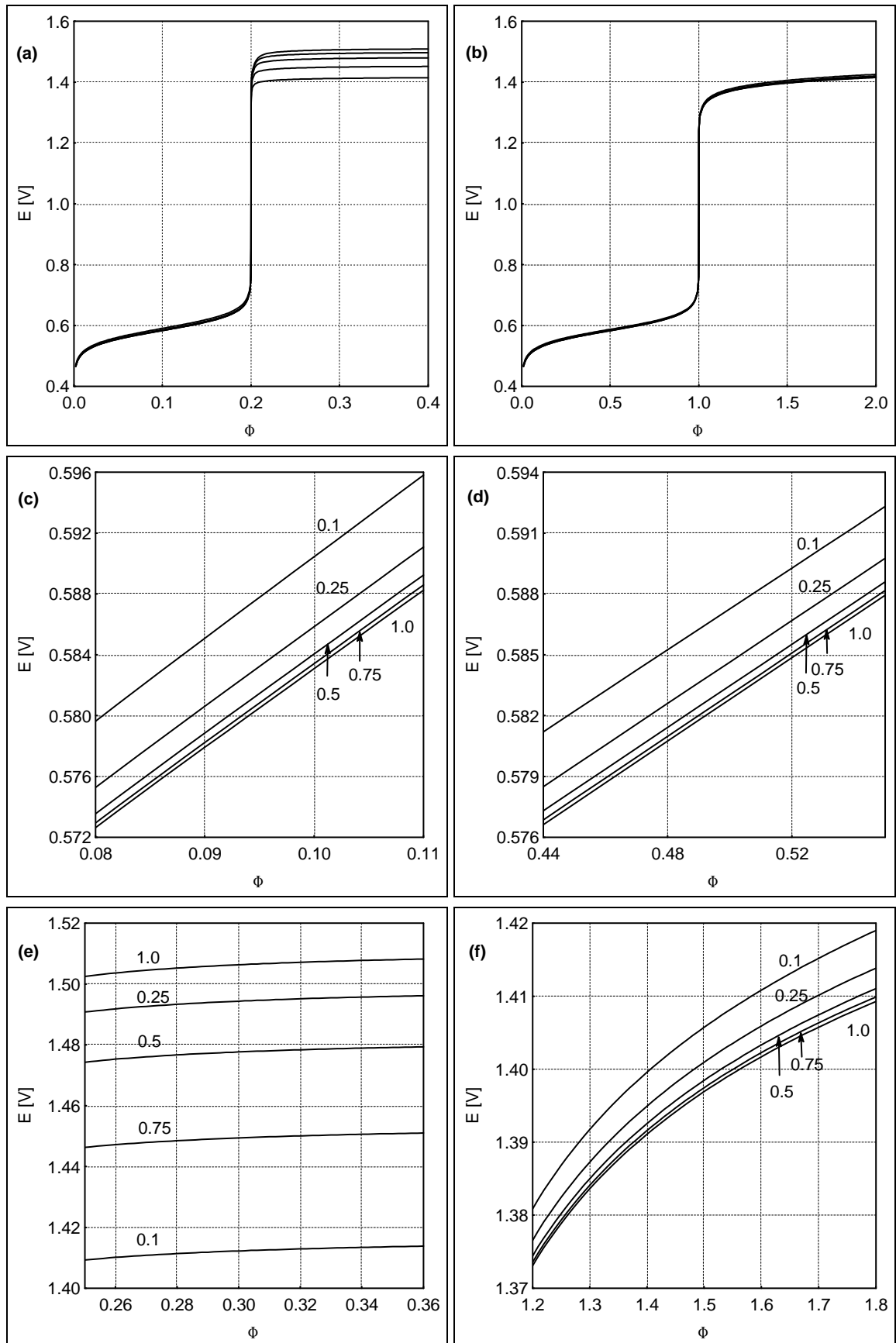
$$(Z_1 - 2) \cdot \{[\text{Fe}^{+2}] + [\text{FeOH}^{+1}] + [\text{FeSO}_4]\} + (Z_1 - 3) \cdot \{[\text{Fe}^{+3}] + [\text{FeOH}^{+2}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^{+1}] + 2 \cdot [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}] + [\text{FeSO}_4^{+1}] + [\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^{-1}]\} + (Z_3 - 3) \cdot \{[\text{Ce}^{+3}] + [\text{CeOH}^{+2}] + [\text{CeSO}_4^{+1}] + [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2^{-1}] + [\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{-3}]\} + (Z_3 - 4) \cdot \{[\text{Ce}^{+4}] + [\text{CeOH}^{+3}] + 2 \cdot [\text{Ce}_2(\text{OH})_3^{+5}] + 2 \cdot [\text{Ce}_2(\text{OH})_4^{+4}] + [\text{Ce}(\text{SO}_4)^{+2}] + [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] + [\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{-2}]\} - \{(Z_1 - 2) \cdot C_0 \cdot V_0 + (Z_3 - 4) \cdot C \cdot V\} / (V_0 + V) \quad (13.10)$$

Liczby atomowe dla żelaza i ceru wynoszą odpowiednio: $Z_1 = 26$, $Z_3 = 58$.

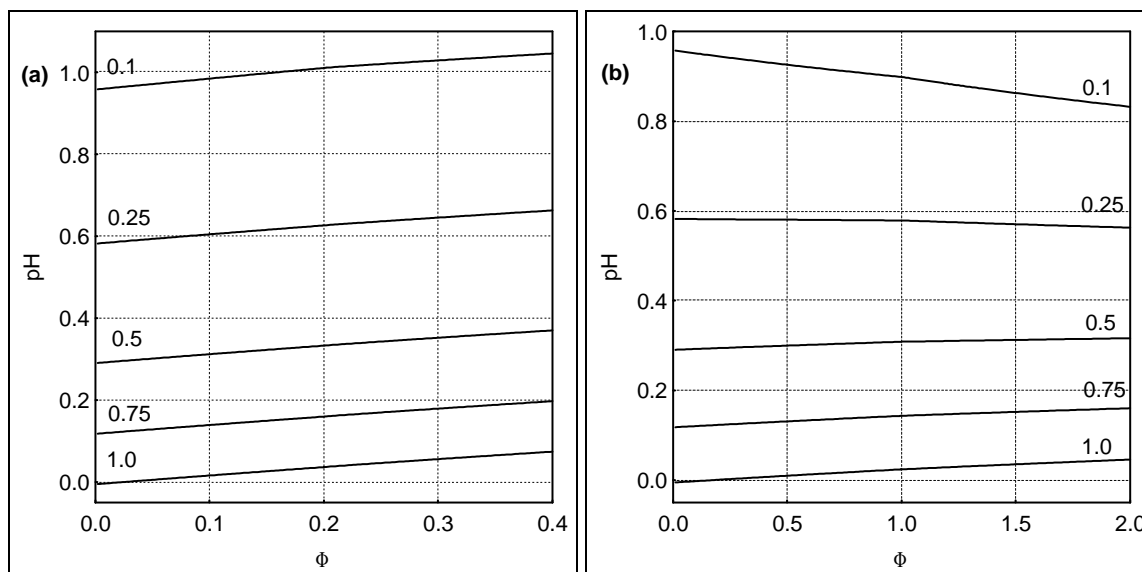
Zastosowana w pracy metodologia, dotycząca modelowania oznaczeń metodami Grana, jako punkt wyjściowy przyjmuje odpowiednio sformułowany zestaw bilansów. Jedynie pełen zestaw bilansów umożliwia przeprowadzenie symulacji miareczkowania w warunkach izotermicznych z uwzględnieniem całej dostępnej wiedzy fizykochemicznej dotyczącej analizowanego układu. W oparciu o przeprowadzone symulacje, możliwe jest wykreślenie krzywej miareczkowania, przeprowadzenie szczegółowej analizy specjacyjnej dotyczącej rozważanego przypadku, jak również analizy poszczególnych zależności funkcyjnych, wyprowadzonych na podstawie poszczególnych układów bilansów. Dopiero na bazie zestawu tych trzech elementów, możliwe staje się znalezienie odpowiednich wskazówek niezbędnych przy wyprowadzaniu odpowiednich równań opisujących, w różnym stopniu zmodyfikowane metody Grana.

Na Rys. 13.1 przedstawiono krzywe miareczkowania redoks ($E = f(\Phi)$) dla obydwu rozważanych układów, przy różnych stężeniach H_2SO_4 zawartego w titrandzie (13.1a,b), z uwzględnieniem ich szczegółowego przebiegu przed skokiem miareczkowania (13.1c,d),

oraz po skoku (13.1e,f). Podobnie na Rys. 13.2 przedstawiono zależności $\text{pH} = f(\Phi)$ dla układu $\text{Fe(II)} - \text{KMnO}_4$ (13.2a), oraz układu $\text{Fe(II)} - \text{Ce(IV)}$ (13.2b). Stężenie H_2SO_4 w titrandzie podano przy odpowiednich krzywych. Rys. 13.3 przedstawia analizę specjacyjną dla form żelaza, manganu i ceru dla obu rozpatrywanych układów $\text{Fe(II)} - \text{Ce(IV)}$ (13.3a,b) i układu $\text{Fe(II)} - \text{Ce(IV)}$ (13.3c,d). Stężenie H_2SO_4 w tym ostatnim przypadku również wynosiło 1.0 [mol/l]. Na Rys. 13.4 i 13.5 przedstawiono procentowy udział poszczególnych form w stosunku do całości wprowadzonego do roztworu pierwiastka dla obydwu szczegółowo analizowanych układów miareczkowych.

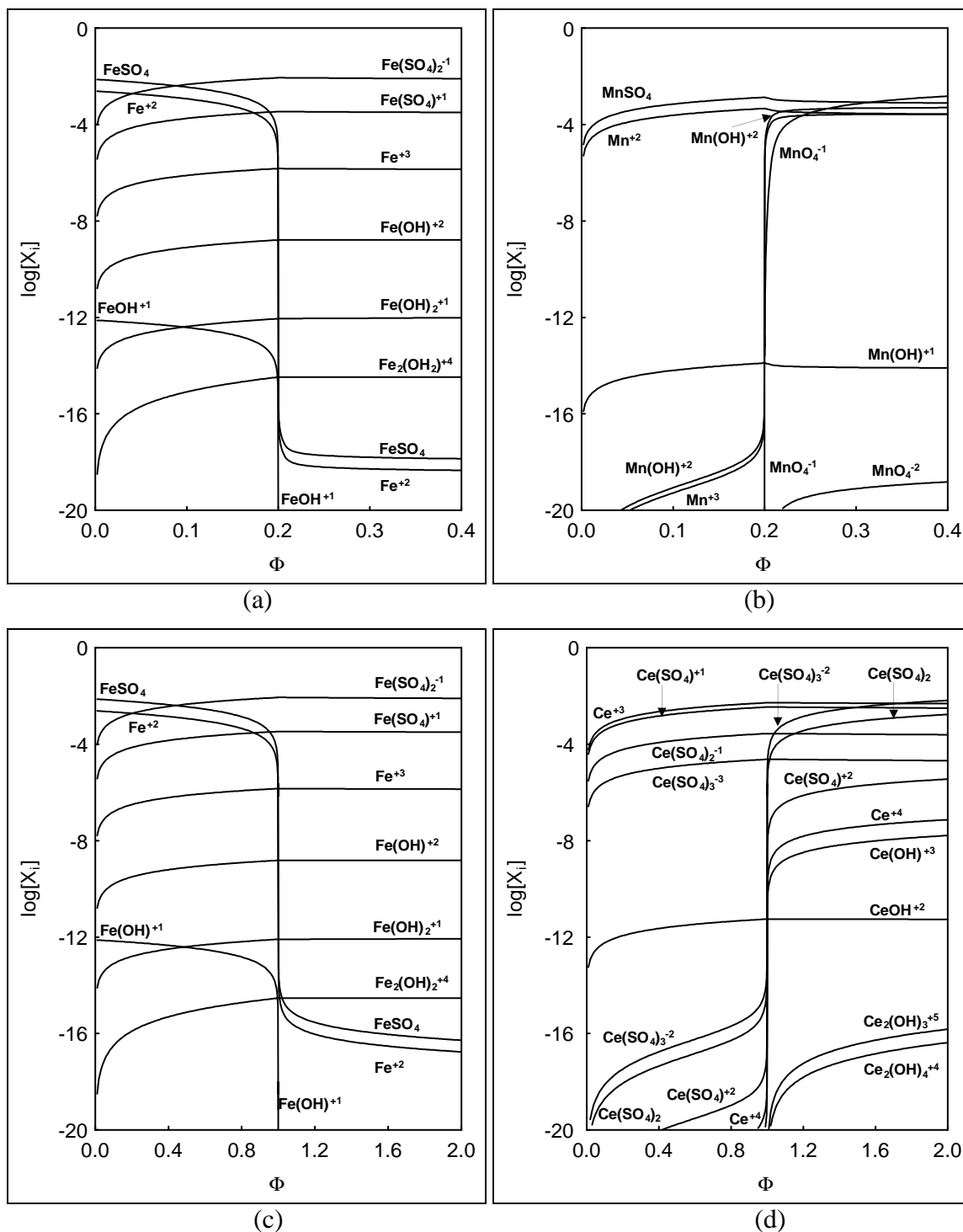


Rys. 13.1. Krzywe miareczkowania dla układu Fe(II) – KMnO₄ (a,c,e) i układu Fe(II) – Ce(IV) (b,d,f) w całym zakresie (a,b), przed skokiem (c,d) i po skoku (e,f). Przyjęte stężenia i objętości roztworów podano na str. 83.

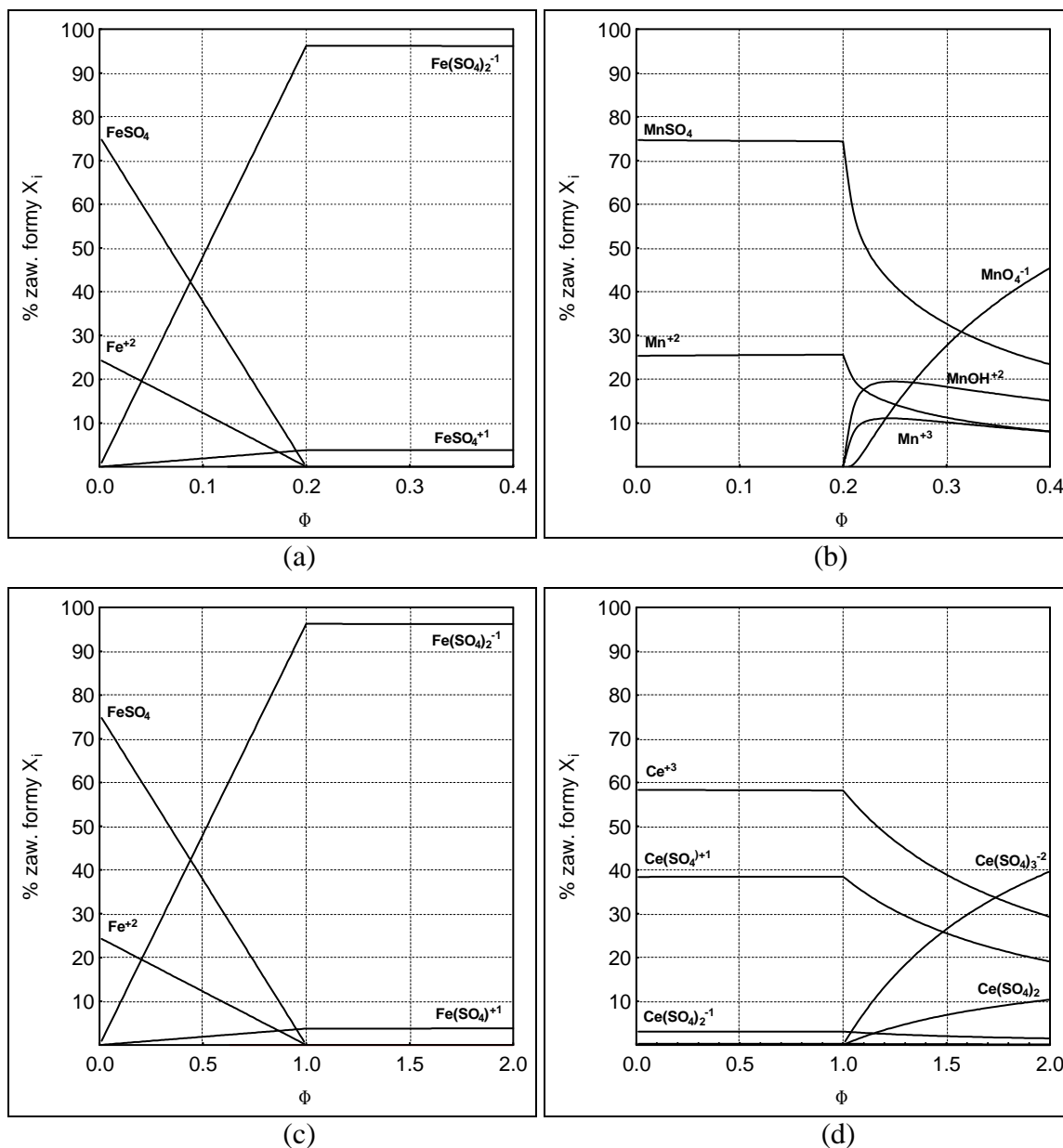


Rys. 13.2 Zależności $\text{pH} = f(\Phi)$ dla układu $\text{Fe(II)} - \text{KMnO}_4$ (a) oraz układu $\text{Fe(II)} - \text{Ce(IV)}$ (b) przy różnym stężeniu H_2SO_4 zawartego w titrandzie. Przyjęte stężenia i objętości roztworów podano na str. 83.

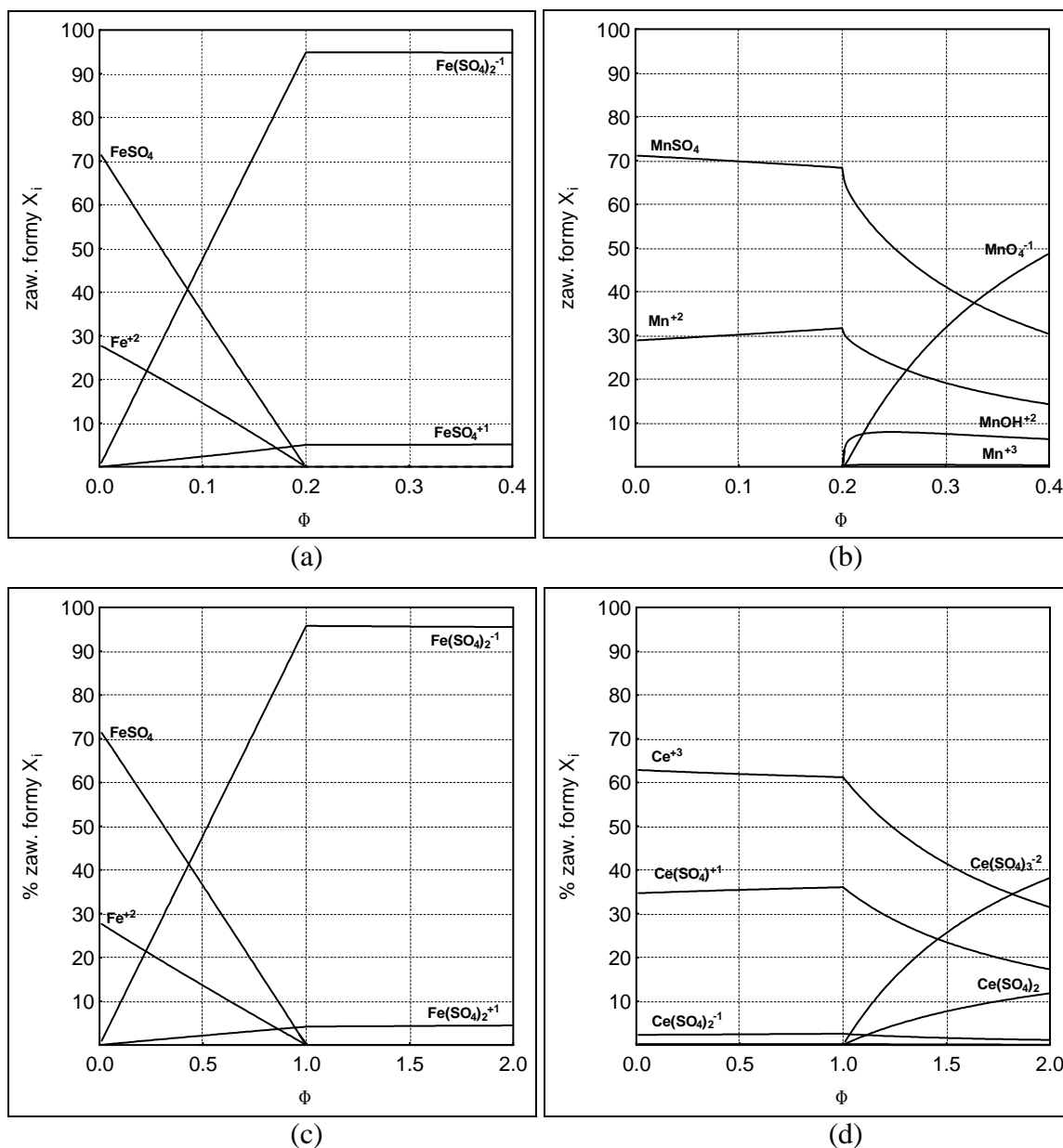
Stwierdzono, że obecność odpowiednich ilości czynników kompleksujących modyfikuje potencjał układu redoks, zawierającego kationy metali [84,144]. W niektórych przypadkach, dobór odpowiedniego liganda decyduje o możliwości oznaczania jednego jonu lub jednoczesnego oznaczania dwu jonów metali. Dodatek czynnika kompleksującego często odpowiada za pojawienie się skoku na krzywej miareczkowania. W niektórych przypadkach zwiększenie ilości dodanego czynnika kompleksującego powoduje również zwiększenie ostrości i wysokości rejestrowanego skoku [145]. Murthy i Rao [146,147] wykonywali oznaczenia jonów miedzi(II) za pomocą jonów żelaza(II) w stężonym roztworze kwasu fosforowego metodą potencjometryczną oraz metodą wizualną w obecności tiocyjanianów jako indykatora. Rao i Sagi [148] na podstawie serii przeprowadzonych oznaczeń wykazali, że potencjał redoks dla układu $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ zmniejsza się stopniowo ze zwiększaniem stężenia kwasu fosforowego.



Rys. 13.3. Analiza specyjacyjna dla form żelaza, manganu i ceru dla układu Fe(II) – KMnO_4 (a,b) oraz układu Fe(II) – Ce(IV) (c,d). Stężenie H_2SO_4 w titracji wynosiło 1.0 [mol/l]. Przyjęte stężenia i objętości roztworów podano na str. 83.



Rys. 13.4. Udział poszczególnych form w stosunku do całości wprowadzonego pierwiastka dla żelaza, manganu i ceru dla układu Fe(II) – KMnO_4 (a,b) oraz układu Fe(II) – Ce(IV) (c,d). Stężenie H_2SO_4 w titracji wynosiło 1.0 [mol/l]. Przyjęte stężenia i objętości roztworów podano na str. 83.



Rys. 13.5. Udział poszczególnych form w stosunku do całości wprowadzonego pierwiastka dla żelaza, manganu, ceru dla układu Fe(II) – KMnO_4 (a,b) oraz układu Fe(II) – Ce(IV) (c,d). Stężenie H_2SO_4 w titracie wynosiło 0.1 [mol/l]. Przyjęte stężenia i objętości roztworów podano na str. 83.

Z obliczeń przeprowadzonych dla rozważanych w pracy układów, w badanym obszarze stężeń, nie stwierdzono znaczących różnic w przebiegu krzywych miareczkowania wraz ze zmianą stężenia H_2SO_4 . Jak pokazano na Rys. 13.1c-f otrzymane różnice są bardzo niewielkie. Największe występują w przypadku układu $\text{Fe(II)}\text{--KMnO}_4$ w obszarze za skokiem krzywej miareczkowania, jednakże jest to najmniej interesujący region, dla którego nie wykonywano symulacji oznaczania metodami Grana. W pozostałych trzech przypadkach, pomimo niewielkich różnic udaje się zaobserwować tendencje analogiczną do tej, która opisano w pracy [146]. Zarówno dla pary Fe(III)/Fe(II) jak i pary Ce(IV)/Ce(III) , potencjał układu maleje wraz ze wzrostem stężenia kwasu siarkowego zawartego w titrandzie. Brak istotnych różnic jest prawdopodobnie spowodowany obecnością nadmiaru H_2SO_4 w stosunku do stężeń obu pierwiastków. Dodatkowo otrzymane krzywe miareczkowania charakteryzują się bardzo ostro i wyraźnie zarysowanym obszarem skoku. Jak można łatwo zauważyć na Rys. 13.2, dla układu $\text{Fe(II)}\text{--KMnO}_4$ wraz z dodatkiem kolejnych porcji titranta w niewielkim stopniu wzrasta pH roztworu. Jest to związane z dodatkiem obojętnego roztworu KMnO_4 [21,25,26]. W przypadku układu $\text{Fe(II)}\text{--Ce(IV)}$ dodatek kolejnych porcji titranta powoduje spadek pH dla roztworów o początkowym stężeniu H_2SO_4 (C_a) równym 0.1, 0.25 mol/l. Natomiast dla pozostałych stężeń pH wzrasta. Wynika to z faktu dodawania do titranda titranta zawierającego H_2SO_4 o stężeniu $C_a' = 0.5$ mol/l. Małe zmiany pH są związane z silnymi właściwościami buforującymi pary $\text{HSO}_4^{-1}/\text{SO}_4^{-2}$.

Na Rys. 13.3 podano przykład analizy specjacyjnej dla form żelaza, manganu i ceru. Przedstawiono wszystkie formy tych pierwiastków, uwzględnione w rozważaniach modelowych. Widoczne są duże różnice pomiędzy stężeniami poszczególnych form. Różnice istnieją również w odniesieniu do danej formy w zależności od ułamka zmiareczkowania. Na Rys. 13.4 i Rys. 13.5 uwzględniono jedynie formy, których udział w stosunku do całości wprowadzonego dla określonego Φ pierwiastka jest większy niż 0.01 %. Na podstawie tych wykresów można stwierdzić, iż w całym badanym zakresie stężeń H_2SO_4 zawartego w titrandzie znaczna część jonów żelaza i ceru występuje w postaci kompleksów siarczanowych. W oparciu o Rys. 13.3–13.5 daje się również zauważyć, że stężenia odpowiednich hydroksokompleksów żelaza i ceru można pominąć w całym analizowanym zakresie Φ , gdyż ich udział w odpowiednim bilansie stężeniowym jest zanedbywalnie mały. W dalszych wyprowadzeniach dotyczących zmodyfikowanych metod Grana występować będą odniesienia do wyżej wymienionych wykresów.

14. METODA GRANA II W WERSJI UPROSZCZONEJ

Poza jednym przypadkiem [25] metody Grana nie były dotąd stosowane do układów redoks. Wynika to z powszechnej nieznamości opracowanych przez Michałowskiego metod rozwiązywania złożonych układów elektrolitycznych, zwłaszcza zaproponowanego przezeń uogólnionego pojęcia bilansu elektronowego – *Generalised Electron Balance* (GEB) [17,21,41]. Brak także metodologicznego podejścia do oceny błędów związanych z tą metodą i ich wpływu na wyniki analizy. Metoda ta zakłada pełne wykorzystanie wiedzy fizykochemicznej o badanym układzie, a wykonane na tej bazie obliczenia są podstawą szczegółowego matematycznego modelowania danego układu.

Zmodyfikowaną metodę Grana I w wersji uproszczonej zastosowano do przeprowadzenia laboratoryjnych oznaczeń Fe(II) i Fe(III) na podstawie jednej krzywej miareczkowania [25]. W rozważanych w ramach pracy doktorskiej układach ograniczono się do układu zawierającego Fe(II) (bez Fe(III) w titrandzie), jednakże rozpatrzono łącznie 12 przypadków wykorzystania metody Grana dla obu rozpatrywanych układów miareczkowych (patrz Rys. 12.7 i Rys. 12.8).

W niniejszej pracy jako pierwsza omówiona zostanie metoda Grana II w jej zmodyfikowanej wersji, gdyż dotychczasowe próby wykorzystania metod Grana, podejmowane przez innych autorów [149–151], skoncentrowane były niemal wyłącznie na wykorzystaniu tej właśnie metody.

Przy wyprowadzaniu poszczególnych zależności podstawę stanowią równania odpowiednich bilansów zawarte w Rozdziale 13. W przypadku układu zawierającego Fe(II) miareczkowanego za pomocą roztworu nadmanganianu potasu po przemnożeniu równań (13.2), (13.3) odpowiednio przez wyrazy: $-(Z_1 - 3)$; $-(Z_2 - 2)$ i dodaniu stronami do równania (13.5) otrzymujemy:

$$[\text{Fe}^{+2}] + [\text{FeOH}^{+1}] + [\text{FeSO}_4] - (5 \cdot [\text{MnO}_4^{-1}] + 4 \cdot [\text{MnO}_4^{-2}] + [\text{Mn}^{+3}] + [\text{MnOH}^{+2}]) = \\ (C_0 \cdot V_0 - 5 \cdot C \cdot V) / (V_0 + V) \quad (14.1)$$

Dla wartości Φ z przedziału $0 \leq \Phi < 0.2$ oraz tak jak to ma miejsce w analizowanych układach, dla niskich wartości pH, na podstawie wykresów analizy specyjnej (patrz Rys. 13.3–13.5) można z powodzeniem zaniedbać udziały form $[\text{FeOH}^{+1}]$, $[\text{MnOH}^{+2}]$, $[\text{MnO}_4^{-1}]$, $[\text{MnO}_4^{-2}]$, $[\text{Mn}^{+3}]$ w powyższym równaniu. Podobnie, w równaniu (13.2) można zaniedbać stężenia wszystkich hydroksokompleksów żelaza. Korzystając z zależności:

$$C \cdot V = \Phi \cdot C_0 \cdot V_0 \quad (14.2)$$

oraz zależności:

$$\begin{aligned} [\text{FeSO}_4] &= K_{21} \cdot [\text{Fe}^{+2}] \cdot [\text{SO}_4^{-2}] \\ [\text{FeSO}_4^{+1}] &= K_{31} \cdot [\text{Fe}^{+3}] \cdot [\text{SO}_4^{-2}] \end{aligned} \quad (14.3)$$

$$[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^{-1}] = K_{32} \cdot [\text{Fe}^{+3}] \cdot [\text{SO}_4^{-2}]^2$$

otrzymujemy:

$$[\text{Fe}^{+2}] \cdot b_2 = C_0 \cdot V_0 \cdot (1 - 5 \cdot \Phi) / (V_0 + V) \quad (14.4)$$

$$[\text{Fe}^{+2}] \cdot (b_2 + f_{23} \cdot b_3) = C_0 \cdot V_0 / (V_0 + V) \quad (14.5)$$

gdzie:

$$b_2 = 1 + K_{21} \cdot [\text{SO}_4^{-2}] \quad (14.6)$$

$$b_3 = 1 + K_{31} \cdot [\text{SO}_4^{-2}] + K_{32} \cdot [\text{SO}_4^{-2}]^2 \quad (14.7)$$

$$f_{23} = \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} = 10^{A(E-E_0)} \quad (14.8)$$

gdzie A stanowi odwrotność zależności (9.19).

Równanie (14.5) stanowi przekształconą formę bilansu stężeniowego dla żelaza. Równanie (14.8) otrzymano z przekształcenia równania Nernsta

$$E = E_0 + a \cdot \ln \left(\frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} \right) \quad (14.9)$$

dla pary $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$, gdzie:

$$a = \frac{RT}{F} = \frac{1}{A \cdot \ln 10} \quad (14.10)$$

Po podzieleniu zależności (14.5) i (14.4) stronami i prostym przekształceniu otrzymujemy:

$$f_{23} = \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} = \frac{b_2}{b_3} \cdot \frac{5\Phi}{1-5\Phi} \quad (14.11)$$

kolejno po podstawieniu równania (14.8) do równania (14.11) otrzymujemy:

$$E = E_0 - a \ln \frac{b_3}{b_2} + a \ln(5\Phi) - a \ln(1-5\Phi) \quad (14.12)$$

Natomiast po podzieleniu zależności (14.5) i (14.4) stronami i prostych przekształceniach z wykorzystaniem zależności (14.2) oraz zależności:

$$\frac{CV_{\text{eq}}}{C_0 V_0} = \Phi_{\text{eq}} = \frac{1}{5} \quad (14.13)$$

otrzymujemy:

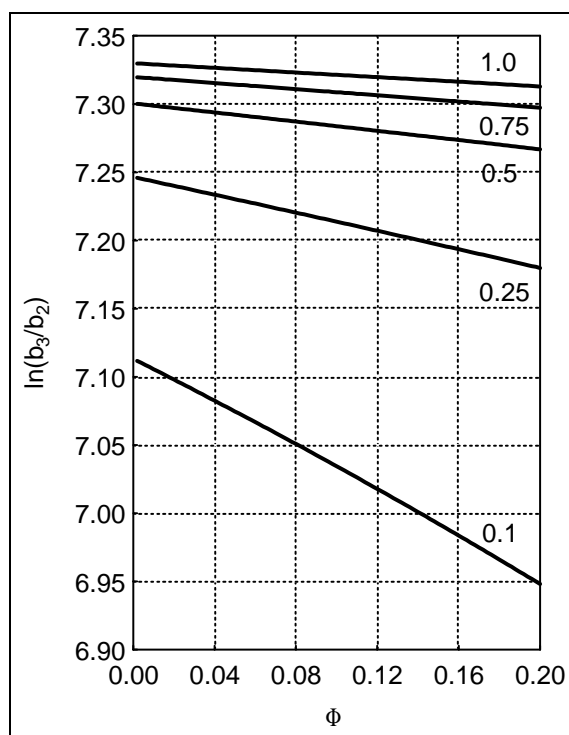
$$1 + f_{23} \cdot \frac{b_3}{b_2} = \frac{1}{1 - 5\Phi}$$

$$f_{23} \cdot \frac{b_3}{b_2} = \frac{\Phi}{\Phi_{\text{eq}} - \Phi} = \frac{V}{V_{\text{eq}} - V} \quad (14.14)$$

Podstawiając równanie (14.8) do równania (14.14) otrzymujemy:

$$V \cdot 10^{-A \cdot E} = \frac{b_3}{b_2} \cdot 10^{-A \cdot E_0} \cdot (V_{\text{eq}} - V) \quad (14.15)$$

Przeprowadzenie analizy specyjacyjnej na podstawie wyników symulacji miareczkowania umożliwiło sprawdzenie zależności $\ln(b_3/b_2)$ od Φ . Na Rys. 14.1 przedstawiono zależność $\ln(b_3/b_2) = f(\Phi)$ dla różnych wartości stężeń (C_a) kwasu siarkowego.



Rys. 14.1. Zależność $\ln(b_3/b_2)$ 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].

W celu wyprowadzenia kolejnych zależności wprowadzono założenie upraszczające (stąd nazwa: metoda Grana II w wersji uproszczonej) dotyczącej przyjęcia stałej wartości wyrażenia b_3/b_2 . Otrzymałą w ten sposób końcową postać funkcyjną wyrażenia dla metody Grana II dla układu Fe(II) – KMnO_4 przedstawiono poniżej:

$$V \cdot 10^{-A \cdot E} = R - S \cdot V \quad (14.16)$$

gdzie:

$$R = \frac{b_3}{b_2} \cdot 10^{-A \cdot E_0} \cdot V_{\text{eq}} \quad S = \frac{b_3}{b_2} \cdot 10^{-A \cdot E_0} \quad (14.17)$$

są parametrami równania prostej wyznaczanymi metodą najmniejszych kwadratów.

Stąd obliczamy:

$$V_{\text{eq}} = \frac{R}{S} \quad (14.18)$$

Dla drugiego z rozważanych układów Fe(II) – Ce(IV) stosujemy analogiczne wyprowadzenie jak w przypadku układu Fe(II) – KMnO₄. I tak po pomnożeniu bilansu stężeniowego dla żelaza (13.7) i bilansu stężeniowego dla ceru (13.8) odpowiednio przez $-(Z_1-3)$ oraz $-(Z_3-3)$ i dodaniu obu równań stronami do równania bilansu elektronowego (13.10) otrzymujemy:

$$[\text{Fe}^{+2}] + [\text{FeOH}^{+1}] + [\text{FeSO}_4] - [\text{Ce}^{+4}] - [\text{CeOH}^{+3}] - 2 \cdot [\text{Ce}_2(\text{OH})_3^{+5}] - 2 \cdot [\text{Ce}_2(\text{OH})_4^{+4}] - [\text{CeSO}_4^{+2}] - [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] - [\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{-2}] - (C_0 \cdot V_0 - C \cdot V) / (V_0 + V) = 0 \quad (14.19)$$

Dla wartości Φ z przedziału $0 \leq \Phi < 1$, przy niskich wartości pH, na podstawie wykresów analizy specjacyjnej (patrz Rys. 13.3 – 13.5) można zaniedbać stężenia form FeOH^{+1} , CeOH^{+3} , $\text{Ce}_2(\text{OH})_3^{+5}$, $\text{Ce}_2(\text{OH})_4^{+4}$ oraz wszystkich form Ce(IV) w równaniu (14.19). Podobnie w równaniu (13.7) możliwe jest zaniedbanie wszystkich form hydroksokompleksów żelaza. Korzystając z zależności (14.2), (14.3) otrzymujemy:

$$[\text{Fe}^{+2}] \cdot b_2 = C_0 \cdot V_0 \cdot (1 - \Phi) / (V_0 + V) \quad (14.20)$$

oraz równanie (14.5).

Po podzieleniu równania (14.5) przez równanie (14.20) i prostym przekształceniu otrzymujemy:

$$f_{23} = \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} = \frac{b_2}{b_3} \cdot \frac{\Phi}{1 - \Phi} \quad (14.21)$$

kolejno po podstawieniu równania (14.8) do równania (14.21) otrzymujemy:

$$E = E_0 - a \ln \frac{b_3}{b_2} + a \ln \Phi - a \ln(1 - \Phi) \quad (14.22)$$

Po podzieleniu równania (14.5) przez równanie (14.21) i prostych przekształceniach z wykorzystaniem zależności (14.2) i zależności:

$$\frac{CV_{\text{eq}}}{C_0 V_0} = 1 \quad (14.23)$$

spełnionej dla analizowanego układu, otrzymujemy:

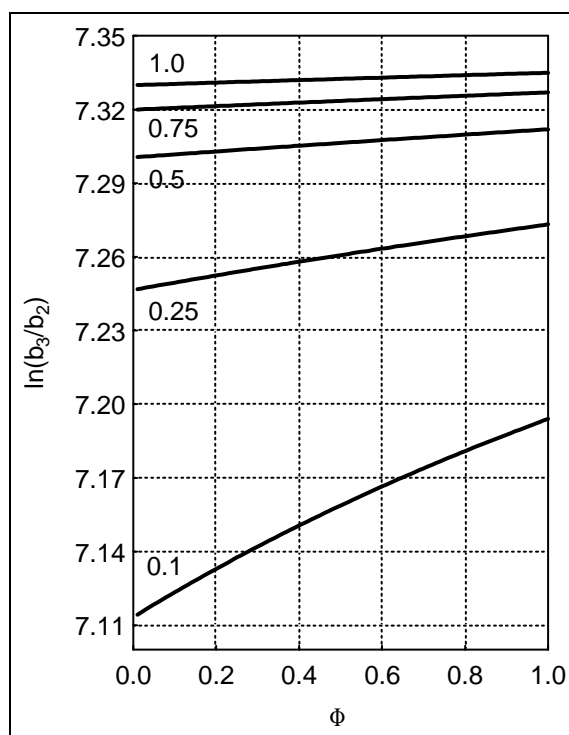
$$1 + f_{23} \frac{b_3}{b_2} = \frac{1}{1 - \Phi}$$

$$f_{23} \cdot \frac{b_3}{b_2} = \frac{\Phi}{\Phi_{\text{eq}} - \Phi} = \frac{V}{V_{\text{eq}} - V} \quad (14.24)$$

Podstawiając równanie (14.8) do równania (14.14) otrzymujemy:

$$V \cdot 10^{-AE} = V_{\text{eq}} \cdot \frac{b_3}{b_2} \cdot 10^{-AE_0} - \frac{b_3}{b_2} \cdot 10^{-AE_0} \cdot V \quad (14.25)$$

Przeprowadzenie analizy specyjacyjnej na podstawie wyników symulacji miareczkowania umożliwiło sprawdzenie zależności $\ln(b_3/b_2)$ od Φ . Na Rys. 14.2 przedstawiono zależność $\ln(b_3/b_2) = f(\Phi)$ dla różnych wartości stężeń (C_a) kwasu siarkowego.



Rys. 14.2. Zależność $\ln(b_3/b_2)$ od Φ dla układu Fe(II) – Ce(IV) 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], $C = 0.1$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l].

Końcowa forma zależności uzyskanej dla metody Grana II w wersji uproszczonej dla układu Fe(II) – Ce(IV) ma postać:

$$V \cdot 10^{-AE} = P - Q \cdot V \quad (14.26)$$

gdzie:

$$P = \frac{b_3}{b_2} \cdot V_{\text{eq}} \cdot 10^{-AE_0} \quad Q = \frac{b_3}{b_2} \cdot 10^{-AE_0} \quad (14.27)$$

Po wyznaczeniu wartości P i Q metodą najmniejszych kwadratów V_{eq} obliczamy ze wzoru:

$$V_{eq} = \frac{P}{Q} \quad (14.28)$$

Dla trzeciego z rozważanych przypadków, tj. dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > 1$ (za skokiem), dla wyprowadzenia odpowiednich zależności należy postępować tak jak przedstawiono poniżej. Oparto się o otrzymane dla poprzedniego przypadku równanie (14.19). Dla wartości $\Phi > 1$ oraz niskich wartości pH, na podstawie wykresów analizy specjacyjnej (Rys. 13.3 – 13.5) możliwe jest zaniedbanie udziałów hydrokompleksowych form $FeOH^{+1}$, $CeOH^{+3}$, $Ce_2(OH)_3^{+5}$, $Ce_2(OH)_4^{+4}$ oraz wszystkich pozostałych form Fe(II) w równaniu (14.19). Podobnie w równaniu (13.7) możliwe jest zaniedbanie wszystkich form hydroksokompleksów żelaza. Korzystając z zależności (14.2) oraz zależności:

$$\begin{aligned} [CeSO_4^{+1}] &= K_{31} \cdot [Ce^{+3}] \cdot [SO_4^{-2}] & [CeSO_4^{+2}] &= K_{41} \cdot [Ce^{+4}] \cdot [SO_4^{-2}] \\ [Ce(SO_4)_2^{-1}] &= K_{32} \cdot [Ce^{+3}] \cdot [SO_4^{-2}]^2 & [Ce(SO_4)_2] &= K_{42} \cdot [Ce^{+4}] \cdot [SO_4^{-2}]^2 \\ [Ce(SO_4)_3^{-3}] &= K_{33} \cdot [Ce^{+3}] \cdot [SO_4^{-2}]^3 & [Ce(SO_4)_3^{-2}] &= K_{43} \cdot [Ce^{+4}] \cdot [SO_4^{-2}]^3 \end{aligned} \quad (14.29)$$

otrzymujemy:

$$[Ce^{+3}] \cdot f_{34} \cdot b_4 = C_0 \cdot V_0 (\Phi - 1) / (V_0 + V) \quad (14.30)$$

$$[Ce^{+3}] \cdot (b_3 + f_{34} \cdot b_4) = C_0 \cdot V_0 \cdot \Phi / (V_0 + V) \quad (14.31)$$

gdzie:

$$b_3 = 1 + K_{31} \cdot [SO_4^{-2}] + K_{32} \cdot [SO_4^{-2}]^2 + K_{33} \cdot [SO_4^{-2}]^3 \quad (14.32)$$

$$b_4 = 1 + K_{41} \cdot [SO_4^{-2}] + K_{42} \cdot [SO_4^{-2}]^2 + K_{43} \cdot [SO_4^{-2}]^3 \quad (14.33)$$

$$f_{34} = \frac{[Ce^{+4}]}{[Ce^{+3}]} = 10^{A \cdot (E - E_0)} \quad (14.34)$$

współczynnik A stanowi odwrotność zależności (9.19).

Po podzieleniu równań (14.31) i (14.30) stronami otrzymujemy:

$$f_{34} = \frac{[Ce^{+4}]}{[Ce^{+3}]} = \frac{b_3}{b_4} \cdot (\Phi - 1) \quad (14.35)$$

kolejno z zestawienia równań (14.35) i (14.34) otrzymujemy:

$$E = E_0 - a \cdot \ln \frac{b_4}{b_3} + a \cdot \ln(\Phi - 1) \quad (14.36)$$

Po podzieleniu równania (14.31) przez równanie (14.30) i prostych przekształceniach z wykorzystaniem zależności (14.2) i (14.23) otrzymujemy:

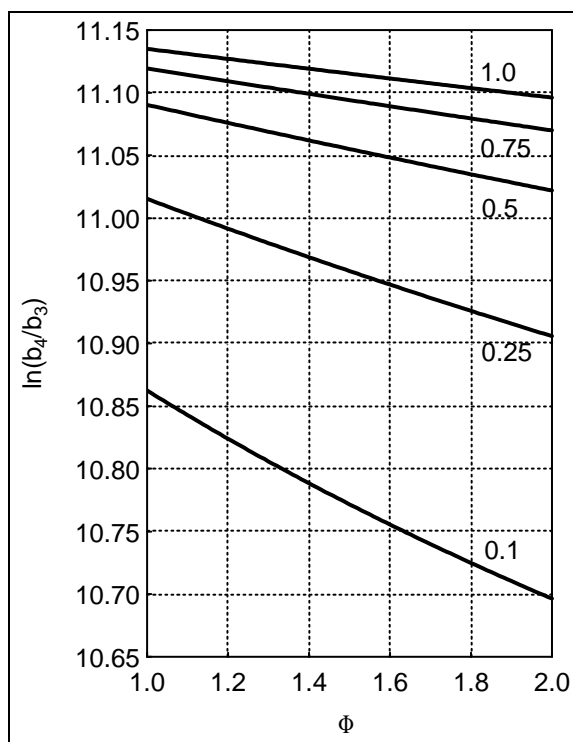
$$1 + \frac{1}{f_{34}} \cdot \frac{b_3}{b_4} = \frac{\Phi}{\Phi - 1}$$

$$f_{34} \cdot \frac{b_4}{b_3} = \frac{\Phi - \Phi_{eq}}{\Phi_{eq}} = \frac{V - V_{eq}}{V_{eq}} \quad (14.37)$$

Podstawiając równanie (14.34) do równania (14.37) otrzymujemy:

$$10^{AE} = -\frac{b_3}{b_4} \cdot 10^{AE_0} + \frac{b_3}{b_4} \cdot \frac{1}{V_{eq}} \cdot 10^{AE_0} \cdot V \quad (14.38)$$

Analogicznie do rozważanych uprzednio przypadków, przeprowadzenie analizy specyjacyjnej na podstawie wyników symulacji miareczkowania umożliwiło sprawdzenie zależności $\ln(b_4/b_3)$ od Φ . Na Rys. 14.3 przedstawiono zależność $\ln(b_4/b_3) = f(\Phi)$ dla różnych wartości stężeń (C_a) kwasu siarkowego zawartego w titrandzie.



Rys. 14.3. Zależność $\ln(b_4/b_3)$ od Φ dla układu Fe(II) – Ce(IV) 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], $C = 0.1$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l].

Przyjęto, że zmiany wartości b_4/b_3 , a co za tym idzie zmiany odwrotności tej wielkości są możliwe do zaniedbania. Przy tym założeniu, równanie (14.38) można zapisać jako:

$$10^{AE} = -U + W \cdot V \quad (14.39)$$

gdzie:

$$U = \frac{b_3}{b_4} \cdot 10^{AE_0}, \quad W = \frac{b_3}{b_4} \cdot \frac{1}{V_{eq}} \cdot 10^{AE_0} \quad (14.40)$$

Parametry U i W wyznaczamy metodą najmniejszych kwadratów, wartość V_{eq} obliczamy ze wzoru:

$$V_{\text{eq}} = \frac{U}{W} \quad (14.41)$$

Końcową postać równań regresji dla metody Grana II w rozważanych układach przedstawiono w Tab. 14.1.

Tab. 14.1. Końcowe zależności otrzymane dla metody Grana II w wersji uproszczonej.

Przypadek	Założenie	Postać funkcji	Wyznaczane parametry równania	Sposób obliczania V_{eq}
Fe(II) – KMnO ₄ $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$	$\ln(b_3/b_2) = \text{const}$	$V \cdot 10^{-AE} = R - S \cdot V$ (14.16)	$R = \frac{b_3}{b_2} \cdot 10^{-A \cdot E_0} \cdot V_{\text{eq}}$ $S = \frac{b_3}{b_2} \cdot 10^{-A \cdot E_0}$	$V_{\text{eq}} = \frac{R}{S}$
Fe(II) – Ce (IV) $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$	$\ln(b_3/b_2) = \text{const}$	$V \cdot 10^{-AE} = P - Q \cdot V$ (14.26)	$P = \frac{b_3}{b_2} \cdot 10^{-A \cdot E_0} \cdot V_{\text{eq}}$ $Q = \frac{b_3}{b_2} \cdot 10^{-A \cdot E_0}$	$V_{\text{eq}} = \frac{P}{Q}$
Fe(II) – Ce (IV) $\Phi > \Phi_{\text{eq}}$	$\ln(b_4/b_3) = \text{const}$	$10^{AE} = -U + W \cdot V$ (14.39)	$U = \frac{b_3}{b_4} \cdot 10^{A \cdot E_0}$ $W = \frac{b_3}{b_4} \cdot \frac{1}{V_{\text{eq}}} \cdot 10^{A \cdot E_0}$	$V_{\text{eq}} = \frac{U}{W}$

Na Rys. 14.4 zaprezentowano wyniki obliczeń związanych z badaniem wpływu stężenia kwasu siarkowego zawartego w titrandzie na błąd względny symulowanego oznaczenia (ε_w):

$$\varepsilon_w = \frac{V_{\text{eq}}^t - V_{\text{eq}}}{V_{\text{eq}}^t} \cdot 100 [\%] \quad (14.42)$$

gdzie:

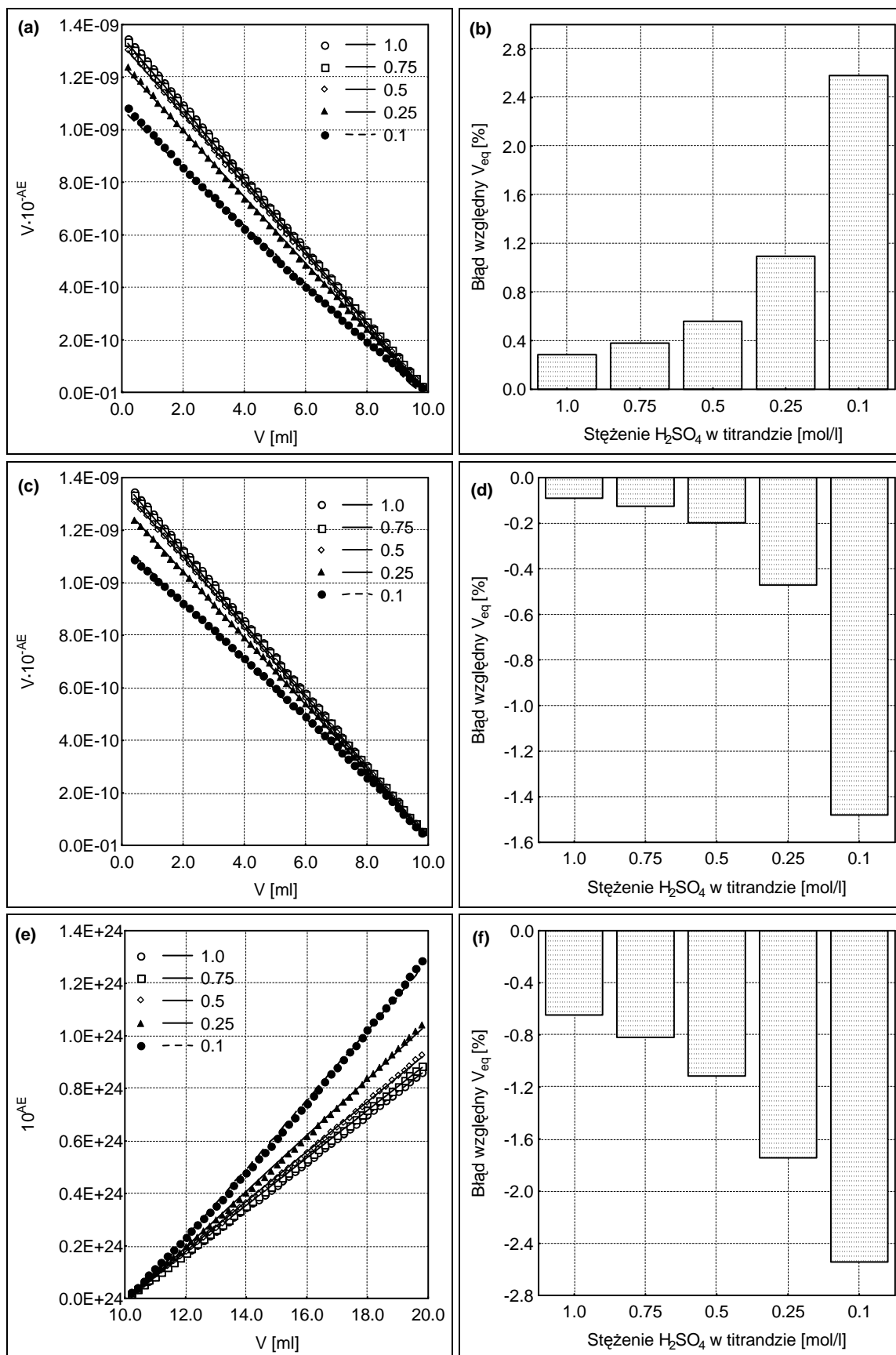
V_{eq}^t – teoretyczna objętość punktu końcowego miareczkowania, wynosząca 10.0 [ml] dla obu analizowanych układów

V_{eq} – objętość punktu równoważnikowego miareczkowania, wyznaczona na podstawie obliczeń.

Rysunki (14.4a,c,e) przedstawiają zależność odpowiedniej funkcji dla metody Grana II w wersji uproszczonej (patrz Tab. 14.1) od objętości dodanego titranta V [ml] wraz z dopasowanymi liniami regresji. Na Rys. (14.4b,d,f) przedstawiono błąd względny dla V_{eq} , odpowiadający poszczególnym oznaczeniom. We wszystkich przypadkach tj. dla

układu Fe(II) – KMnO_4 dla $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$ (Rys. 14.4a,b); układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$ (14.4c,d) oraz układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{\text{eq}}$ (Rys. 14.4e,f), wartości stężenia H_2SO_4 podano w legendzie (Rys. 14.4a,c,e) lub obok odpowiedniego słupka błędu (Rys. 14.4b,d,f).

Z analizy danych przedstawionych na Rys. 14.4 można stwierdzić, że stężenie kwasu siarkowego w titrandzie wpływa na przebieg zależności funkcji Grana II od objętości dodanego titranta. We wszystkich trzech przypadkach obniżenie stężenia kwasu powoduje wygięcie odpowiednich linii. Zakrzywienie to ma negatywny wpływ na otrzymywane wyniki oznaczeń, gdyż wraz z obniżaniem stężenia kwasu siarkowego rośnie błąd względny V_{eq} . Z dużym prawdopodobieństwem można wskazać, iż efekt ten jest związany z tym, iż zastosowane podczas wyrowadzania odpowiednich zależności, przybliżenie dotyczące stałości odpowiednich wielkości b_3/b_2 i b_4/b_3 funkcjonuje gorzej dla niższych stężeń kwasu siarkowego. Porównując wyniki przedstawione na Rys. 14.1 – 14.3 z wynikami przedstawionymi na Rys. 14.4, można wyciągnąć wnioski, co do kierunku występujących zmian. Im mniejsze zmiany wielkości b_3/b_2 i b_4/b_3 , tym mniejszy błąd względny V_{eq} oznaczenia.



Rys. 14.4. Wpływ stężenia H_2SO_4 (C_a) zawartego w titrandzie na wyniki oznaczania metodą Grana II w wersji uproszczonej, dla przypadku Fe(II) – $KMnO_4$ dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (a, b), Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (c, d) oraz dla Fe(II) – Ce(IV) $\Phi > \Phi_{eq}$ (e, f). Szczegóły w tekście.

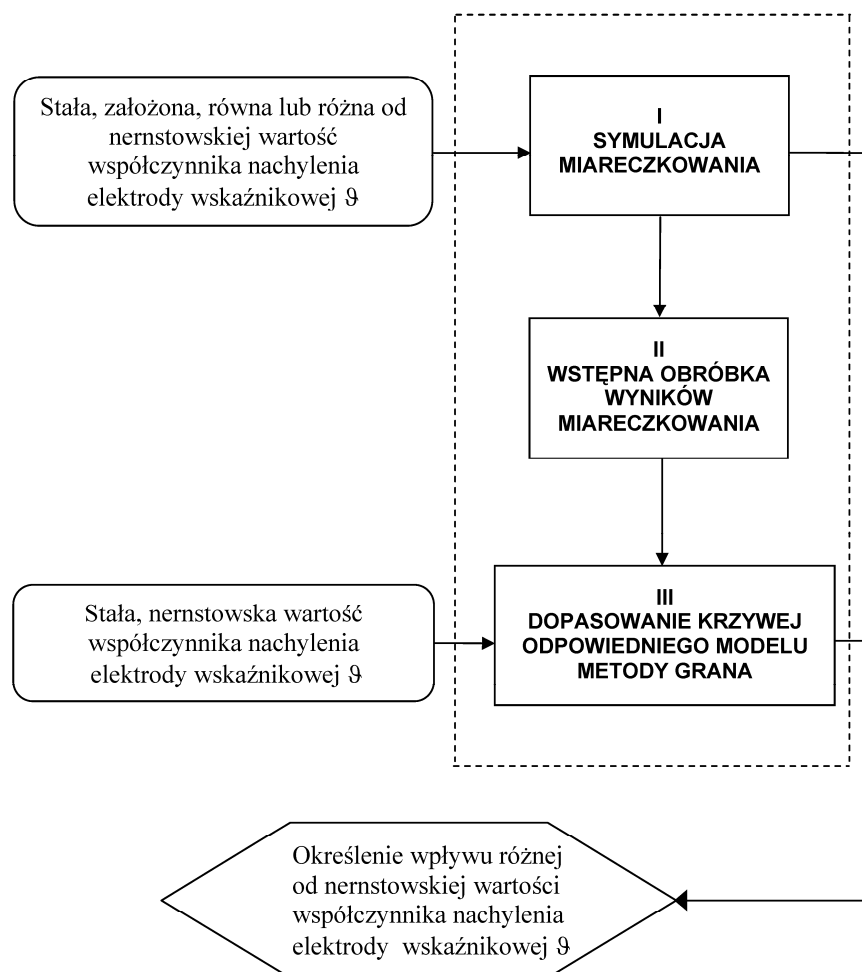
Różnice w poziomie błędów ujawniają się również pomiędzy poszczególnymi przypadkami. O ile stwierdzone różnice pomiędzy układem Fe(II) – KMnO₄, a układem Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{eq}$ były możliwe do przewidzenia, o tyle różnice z poziomu otrzymywanych błędów pomiędzy układem Fe(II) – KMnO₄, a układem Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$ mogą być z pozoru zaskakujące. Wydawać by się mogło, że skoro dla tych przypadków uzyskano niemal identyczne krzywe miareczkowania (patrz Rys. 13.1) to również wyniki uzyskane na podstawie tych krzywych powinny być bardzo zbliżone do siebie. Jednakże w tym miejscu warto jednak zwrócić uwagę na to, że odpowiednie zależności funkcyjne i przeprowadzone obliczenia otrzymywane są nie tylko z wykorzystaniem krzywych miareczkowania, lecz także w dużym stopniu oparte są na szczegółowej analizie specyjnej badanych układów. Wartości ilorazów b_3/b_2 i b_4/b_3 są zależne między innymi od stężenia jonów siarczanowych, które zmienia się w trakcie miareczkowania w obu rozważanych układach w różny sposób. W jednym przypadku, do titranda dodawany jest obojętny roztwór nadmanganianu potasu, w drugim zaś mocno zakwaszony roztwór siarczanu ceru (IV). Powoduje to, że otrzymywane zależności $\ln(b_3/b_2) = f(V)$ są różne dla obu układów (porównaj Rys. 14.1 i Rys. 14.2). Przyjęcie założenia dotyczącego stałej wartości $\ln(b_3/b_2)$ powoduje więc generowanie błędu różnego w obu przypadkach. Powyższe spostrzeżenia potwierdzają regułę, która stosowana jest przy bilansowaniu układów elektrolitycznych z wykorzystaniem uogólnionej metody Michałowskiego i opisaną m.in. w pracach [21, 41] która mówi, że każdy, rozpatrywany układ titrand-titrant wymaga odrębnej i gruntownej analizy. Zmiany stężeń poszczególnych form pierwiastków, jakie zachodzą w trakcie miareczkowania zależą bowiem zarówno od rodzaju analitu (składników towarzyszących) jak i rodzaju reagenta dodawanego w titrancie.

Na bazie wyników otrzymanych we wszystkich trzech analizowanych przypadkach stwierdzono, że wyniki obarczone najmniejszym błędem otrzymywane są dla stężenia kwasu siarkowego równego $C_a = 1.0$ [mol/l]. Stężenie to przyjęto jako optymalne i stosowano konsekwentnie przy przeprowadzaniu dalszych symulacji. Roztwory analitu zawierające kwas siarkowy o stężeniu rzędu 1.0 [mol/l] były również stosowane w pracy [25] przy przeprowadzaniu doświadczalnych oznaczeń w oparciu o zmodyfikowaną metodę Grana I dla układu zawierającego formy Fe(II) i Fe(III) miareczkowane nadmanganianem potasu.

Kolejnym etapem badań symulacyjnych było sprawdzenie wpływu współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ na uzyskiwane wyniki oznaczeń. W rzeczywistych oznaczeniach laboratoryjnych wartość tego współczynnika jest wyznaczana na drodze kalibracji [152–156]. Kalibracja elektrody wiąże się z dodatkowym nakładem czasu i środków. Z tych względów, w odpowiednich równaniach przyjmowana jest nernstowska wartość współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ wynosząca 59.1 [mV]. W niektórych pracach bazujących jedynie na uproszczonym zapisie równania reakcji, bez wykorzystania wspomaganie komputerowego, stosowane są jeszcze mniej dokładne przybliżenia. Przy próbach wyprowadzenie równań metod Grana na dla reakcji redoks uproszczenia polegają na przyjęciu okrągłej wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej wynoszącej 60.0 [mV]. [149, 150]. Zastosowane w pracy doktorskiej podejście do zagadnienia związanych z wykorzystaniem metod Grana w układach redoksowych dało unikalną możliwość sprawdzenia wpływu tego typu uproszczeń na otrzymywane wyniki symulowanego oznaczania. Współczynnik A bądź jego odwrotność występuje w odpowiednich zależnościach (patrz Rozdział 9 oraz Załączniki 4b, 5b), których wykorzystanie wraz z innymi współzależnościami, danymi analitycznymi i fizykochemicznymi umożliwia sformułowanie odpowiedniego zestawu bilansów i powoduje, że możliwe staje się analizowanie układów redoks i symulacja procesów w nich zachodzących.

W obliczeniach opisywanych dotychczas w niniejszej pracy doktorskiej przyjmowano nernstowską wartość współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ , która liczbowo odpowiada wartości współczynnika $1/A$ wyrażonego zależnością (9.19); $\vartheta = 1/A$. Jednak w oznaczeniach laboratoryjnych rzeczywista wartość tego współczynnika często może odbiegać od wartości nernstowskiej; $\vartheta \neq 1/A$. Przeprowadzenie badań z wykorzystaniem wspomaganie komputerowego do oznaczeń wykonywanych metodą Grana stwarza możliwość przyjęcia na etapie symulacji miareczkowania różnych od nernstowskiej wartości ϑ . Dzięki temu na etapie tym generowany jest błąd, którego wielkość zależy od tego, w jakim stopniu przyjęta wartość współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej odbiega od wartości nernstowskiej. Od strony technicznej, w kodzie programu, modyfikacja ta polegała na przypisaniu wyrażeniu $1/A$ wartości różnej od 59.1. Postępowanie takie nie jest poprawne pod względem formalnym, gdyż współczynnik $1/A$ jest zarezerwowany jedynie dla $T = 298.15$ K i elektrod, które zachowują się zgodnie z równaniem Nernsta [41]. To jednak, ta pewnego rodzaju

nieściłości była podyktowana jedynie wygodą prowadzonych obliczeń, gdyż umożliwiała uniknięcia wprowadzania dodatkowych oznaczeń. Natomiast na etapie dopasowywania odpowiednich funkcji Grana II w wersji uproszczonej (patrz Tab. 14.1) przyjmowana jest zawsze wartość współczynnika ϑ równa 59.1 [mV]. Cel obliczeń tego typu leży więc w sprawdzeniu, jak błąd związany z faktem, że rzeczywista wartość ϑ odbiega od wartości nernstowskiej przekłada się na błędy uzyskiwanych oznaczeń. Sposób przeprowadzania tych eksperymentów zaprezentowano na schematycznie na Rys. 14.5.



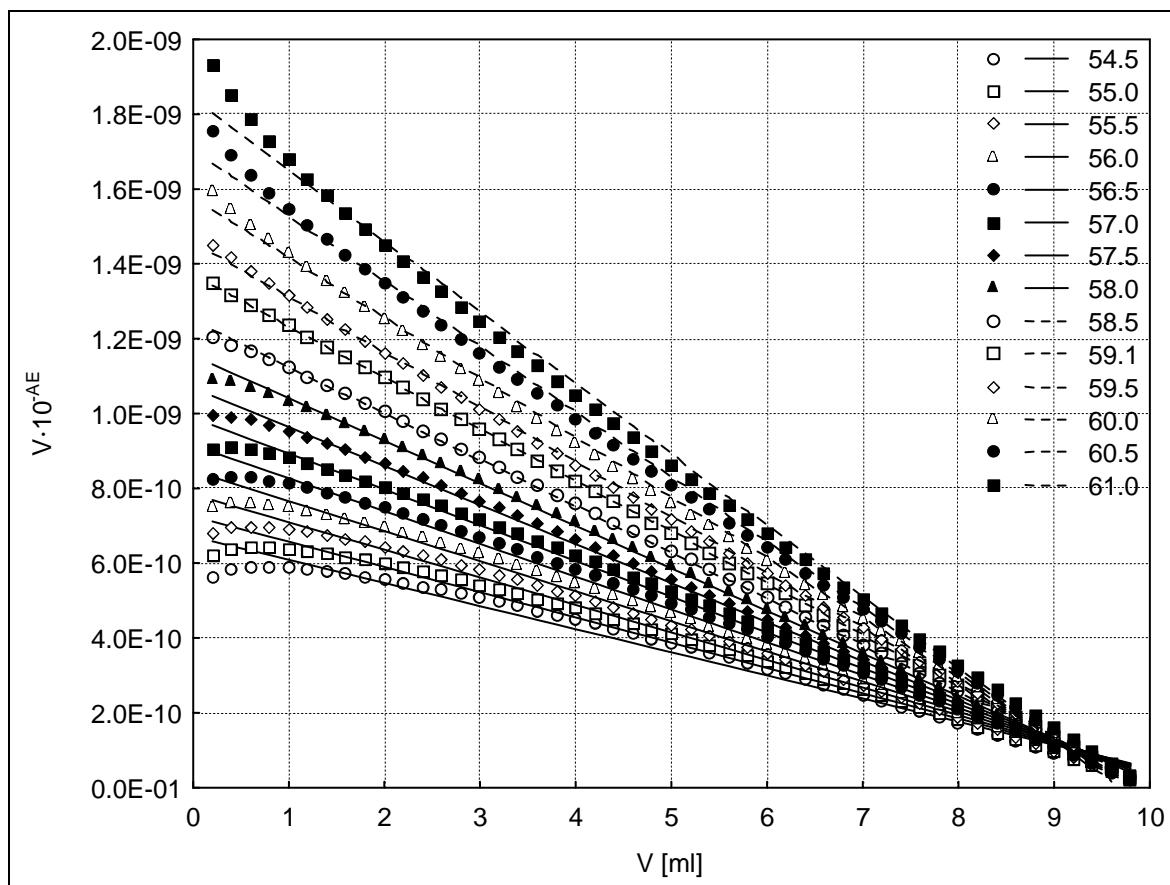
Rys. 14.5. Schemat ideowy – badania symulacyjne wpływu współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ na wyniki oznaczeń wykonywanych według odpowiedniego wariantu metody Grana

Na Rys. 14.6–14.8 przedstawiono wyniki przeprowadzonych obliczeń dla poszczególnych przypadków, odpowiednio dla układu Fe(II) – KMnO₄ (Rys. 14.6); Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi < \Phi_{eq}$ (Rys. 14.7); Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi > \Phi_{eq}$ (Rys. 14.8). Stężenia i objętości roztworów przyjęto takie, jak to podano na str. 83. Stężenie kwasu siarkowego (C_a) w titrandzie wynosiło 1.0 [mol/l]. Objętość porcji dodawanego titranta (ΔV) wynosiła

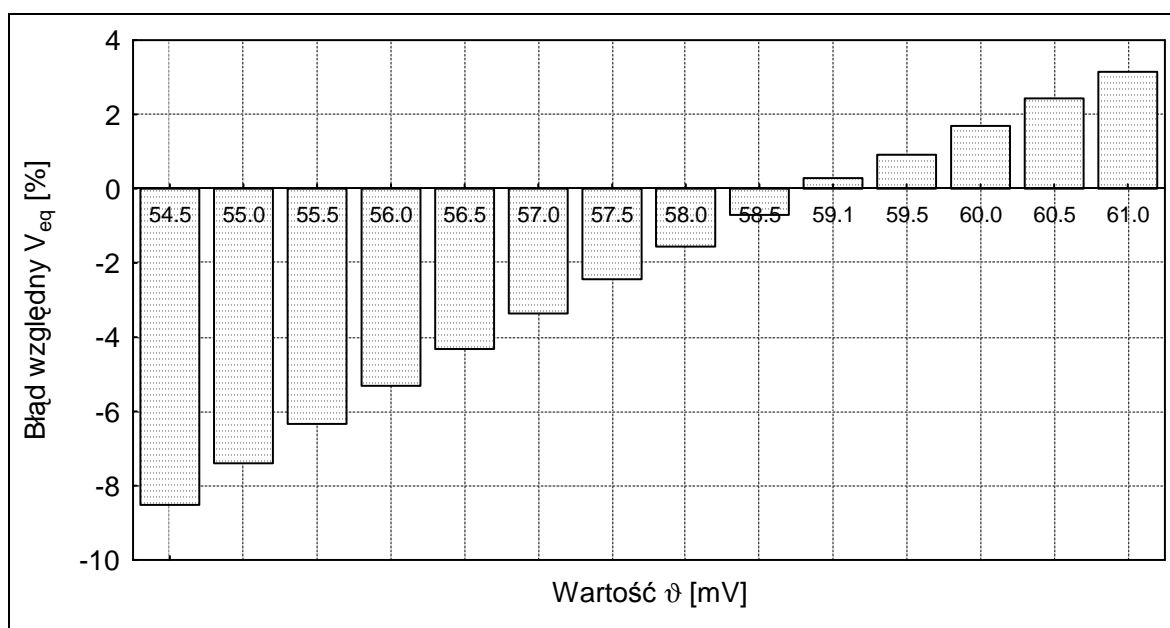
0.2 [mV]. Na Rys. 14.6a, 14.7a, 14.8a, przedstawiono odpowiednie funkcje Grana wraz z dopasowanymi liniami regresji dla odpowiednich wartości ϑ podanych w legendzie. Na Rys. 14.6b, 14.7b, 14.8b przedstawiono w postaci słupków błędy, jakie są związane z przyjęciem różnych wartości współczynnika ϑ . Wartości tych błędów odpowiadają poszczególnym liniom regresji na Rys. 14.6a, 14.7a, 14.8a.

Na Rys. 14.6–14.8 przedstawiono zbiory krzywych uzyskanych przy różnej wartości współczynnika ϑ . Bardzo łatwo zauważyć, że krzywe ulegają wygięciu wraz z oddalaniem się od wartości nernstowskiej tego współczynnika. Wygięcie to jest bardzo widoczne dla skrajnych wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej, szczególnie dla dwu pierwszych rozważanych przypadków. Efekt ten jest mniejszy dla układu Fe(II) – Ce(IV) w zakresie $\Phi > \Phi_{eq}$. Łatwo zauważyć, że znaczne wygięcie krzywych wpływa na otrzymywany błąd oznaczenia, który rośnie w miarę oddalania się od wartości nernstowskiej oraz zmienia znak ze zmianą kierunku wygięcia krzywych. Wydaje się to zrozumiałe, gdy weźmie się pod uwagę to, że stosowane w modelowaniu funkcje zawarte w Tab. 14.1, zakładają prostoliniowy przebieg opisywanych zależności. Dla dwu pierwszych przypadków minimum błędu oznaczenia występuje dla wartości nernstowskiej, natomiast dla trzeciego z rozważanych przypadków minimum to jest przesunięte do wartości 58.0 [mV]. Trudno jednoznacznie stwierdzić, co spowodowało takie przesunięcie. Najbardziej prawdopodobne wydaje się być interpretacja mówiąca, że jest to wypadkowy efekt stanowiący nałożenie się dwóch czynników. Pierwszy z nich stanowi założenie stałej wartości $\ln(b_4/b_3)$, drugim natomiast jest związany z przyjęciem różnej od nernstowskiej wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ .

Rozważając przyczyny występowania zaobserwowanych błędów, warto zwrócić uwagę, że przyjęcie niernstowskiej wartości ϑ w obliczeniach na etapie symulacji miareczkowania powoduje zmiany w otrzymywanych wartościach potencjału i tym samym przesunięcie otrzymywanych krzywych miareczkowania. Odpowiada to sytuacji, gdy podczas wykonywania oznaczeń laboratoryjnych rzeczywista wartość współczynnika ϑ odbiega od nernstowskiej. Efekty te przedstawiono na Rys. 14.9 i Rys. 14.10. Dla uproszczenia, podano jedynie wartości liczbowe skrajnych spośród rozważanych wartości współczynnika ϑ [mV]. Otrzymywane krzywe miareczkowania zmieniają się regularnie ze zmianą tego współczynnika.

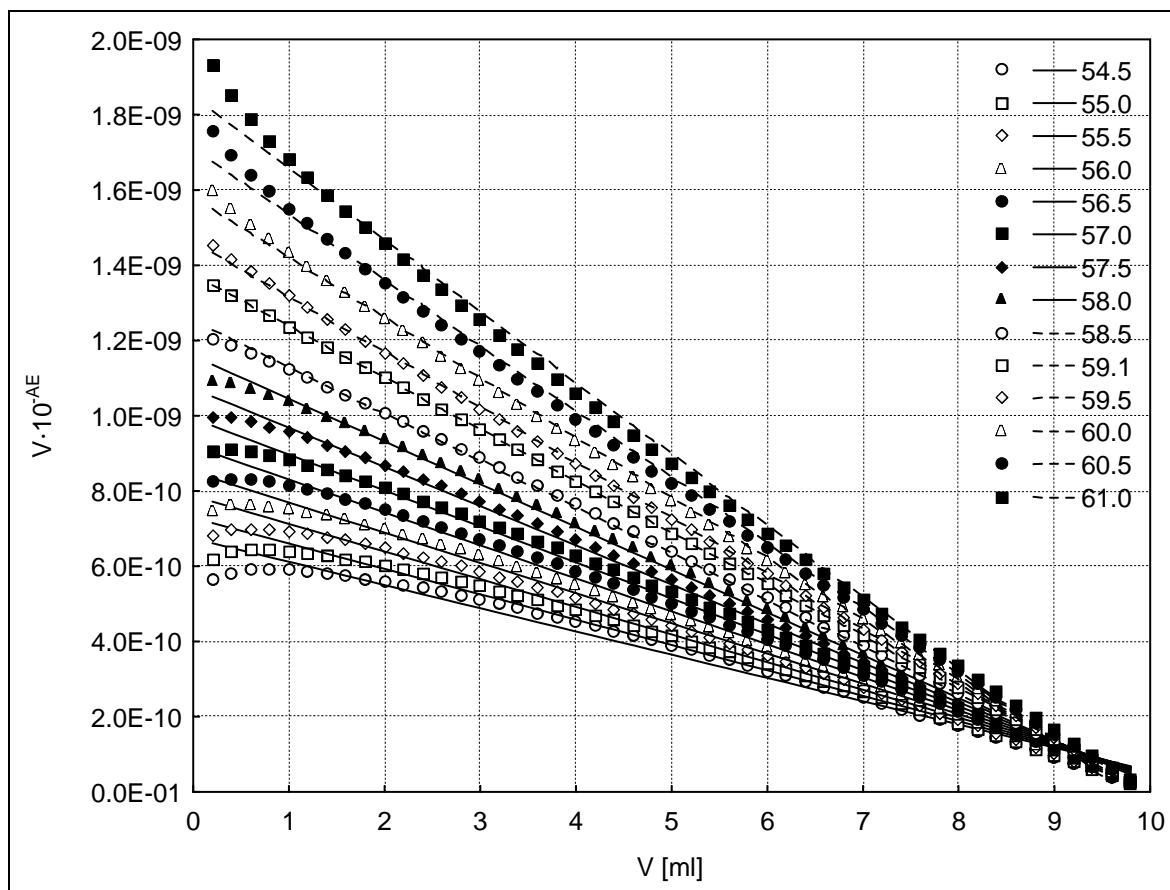


(a)

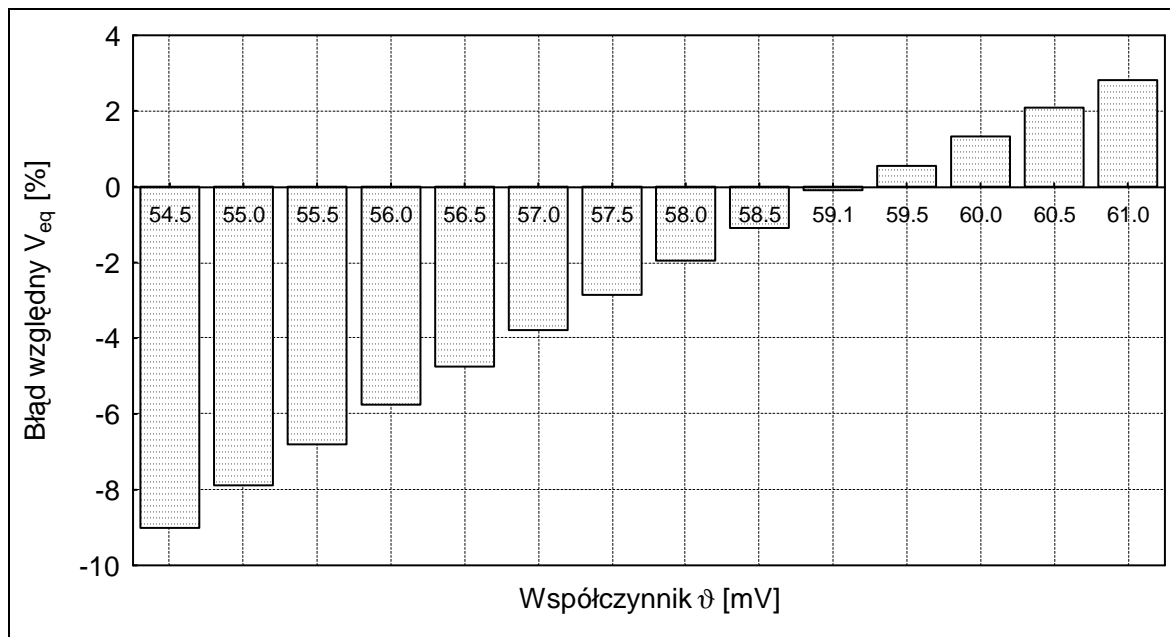


(b)

Rys. 14.6. Wyznaczone teoretycznie funkcje dla metody Grana II uproszczonej w układzie Fe(II) – KMnO_4 ($\Phi < \Phi_{\text{eq}}$) wraz z dopasowanymi liniami regresji, otrzymane przy różnych wartościach współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ (a) oraz odpowiadające im wartości błędu względnego V_{eq} (b). W legendzie (a) i przy odpowiednim słupku błędu (b) podano wartości współczynnika ϑ [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.02$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml].

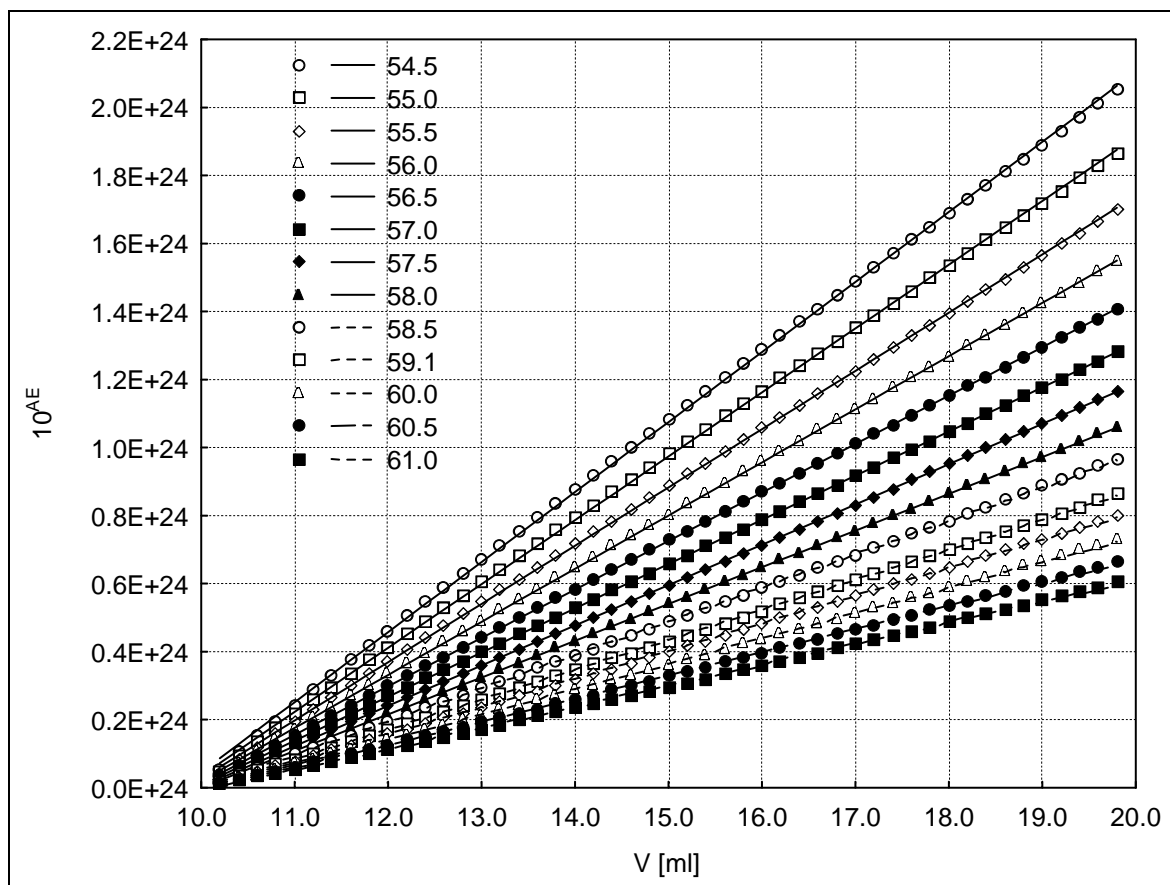


(a)

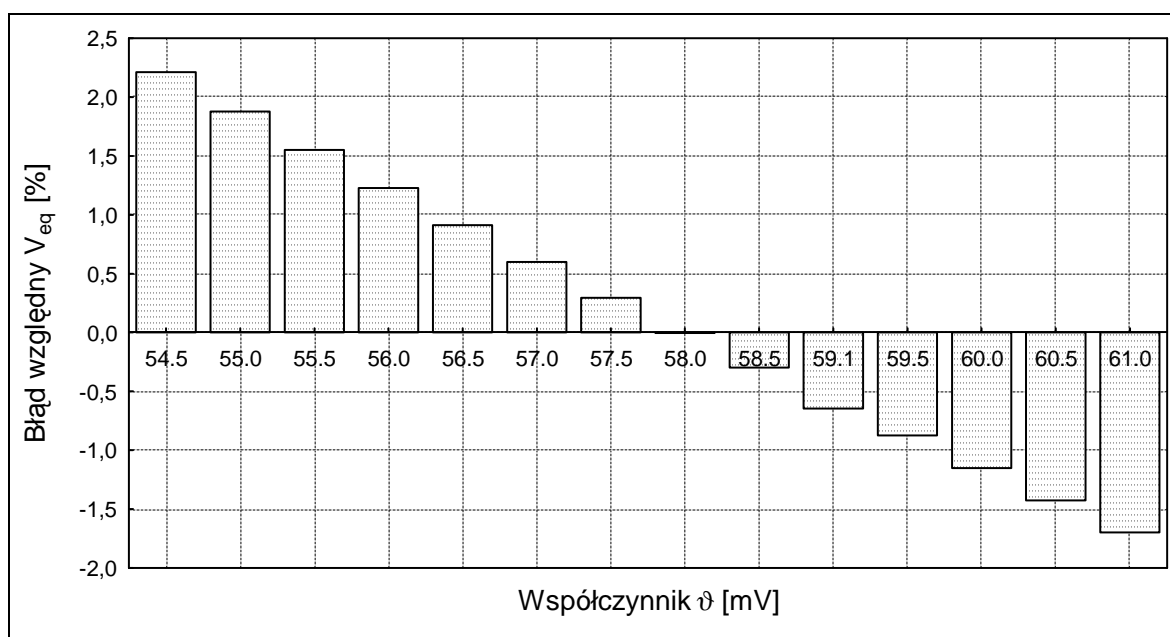


(b)

Rys. 14.7. Wyznaczone teoretycznie funkcje dla metody Grana II uproszczonej w układzie $\text{Fe(II)} - \text{Ce(IV)}$ ($\Phi < \Phi_{eq}$) wraz z dopasowanymi liniami regresji, otrzymane przy różnych wartościach współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ (a) oraz odpowiadające im wartości błędu względnego V_{eq} (b). W legendzie (a) i przy odpowiednim słupku błędu (b) podano wartości współczynnika ϑ [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml].

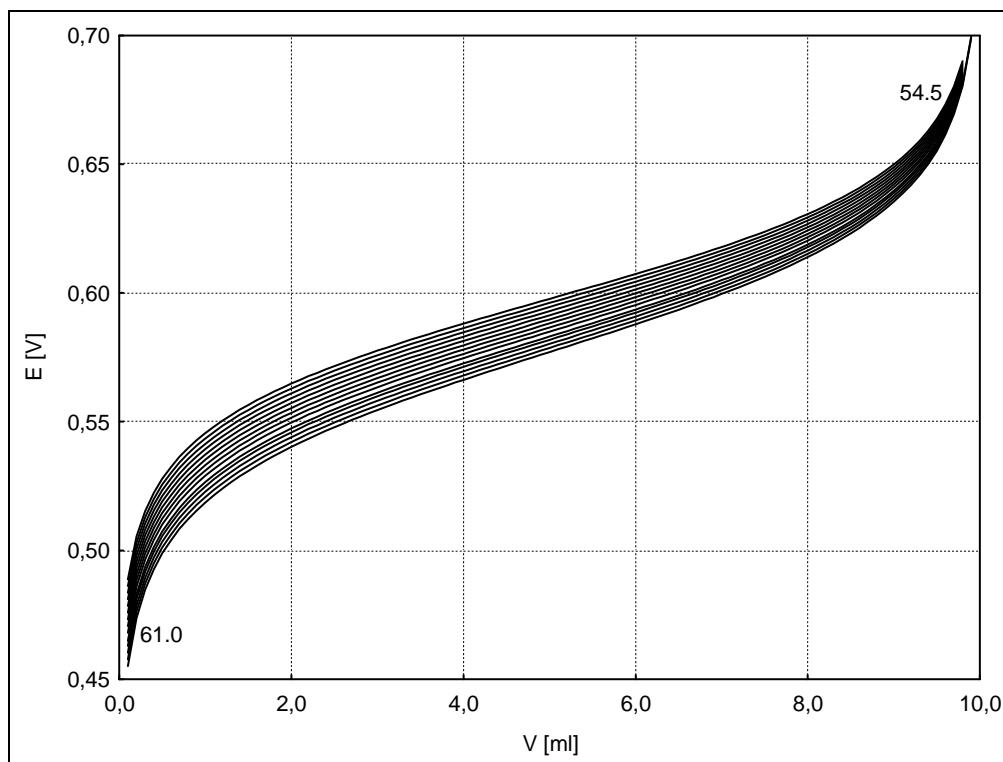


(a)

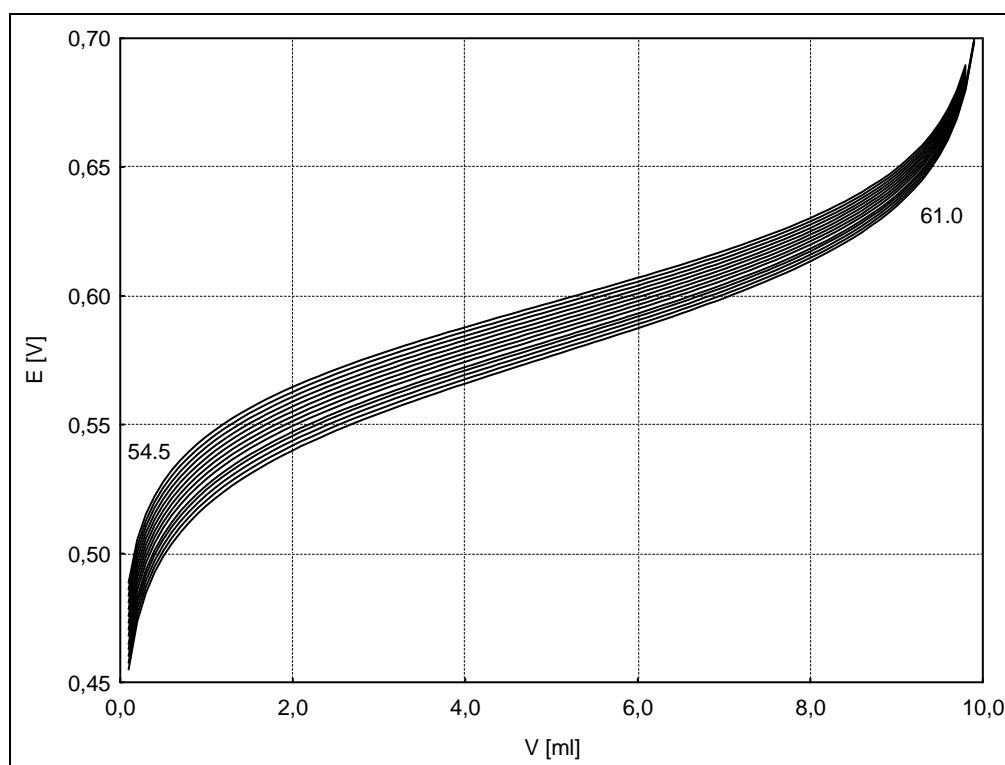


(b)

Rys. 14.8. Wyznaczone teoretycznie funkcje dla metody Grana II uproszczonej w układzie Fe(II) – Ce(IV) ($\Phi > \Phi_{eq}$) wraz z dopasowanymi liniami regresji, otrzymane przy różnych wartościach współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ (a) oraz odpowiadające im wartości błędów względnego V_{eq} (b). W legendzie (a) i przy odpowiednim słupku błęd (b) podano wartości współczynnika ϑ [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml].

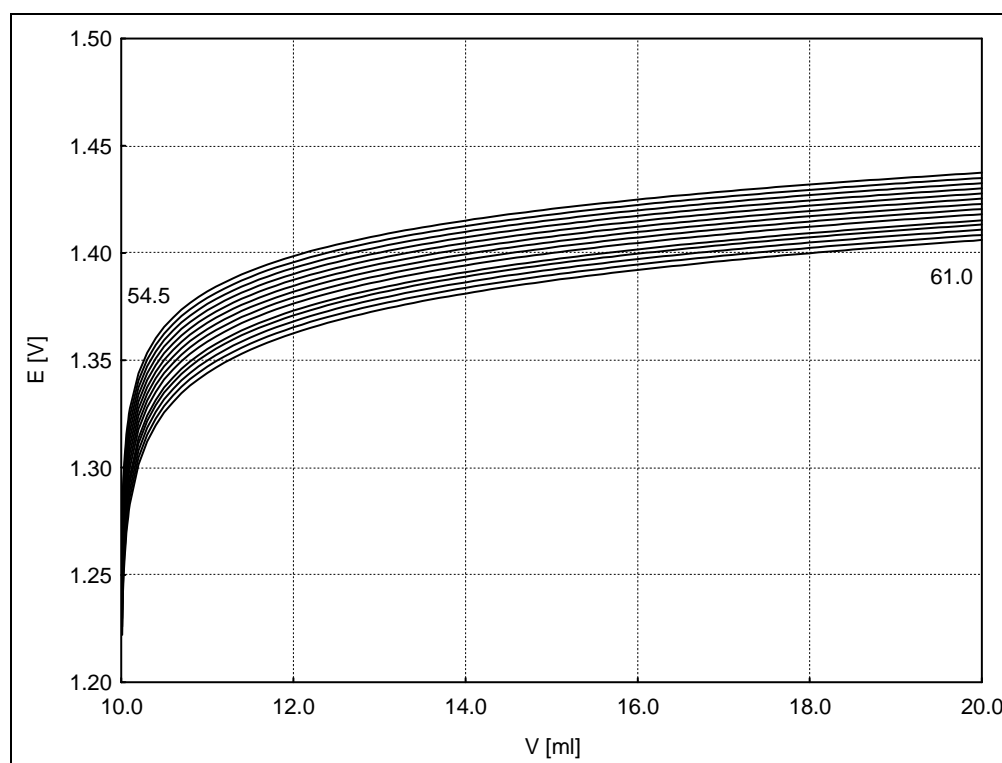


(a)



(b)

Rys. 14.9. Wpływ przyjętej w obliczeniach wartości współczynnika ϑ na przebieg krzywych miareczkowania dla układu Fe(II) – KMnO_4 (a) i dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$ (b). $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l] (a, b); $C = 0.02$ [mol/l] (a); $C = 0.1$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l] (b). Wartość współczynnika ϑ [mV] podano dla skrajnych linii. Otrzymywane krzywe miareczkowania zmieniają się regularnie ze zmianą tego współczynnika.



Rys. 14.10. Wpływ przyjętej w obliczeniach wartości współczynnika ϑ na przebieg krzywych miareczkowania dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{eq}$. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l]. Wartość współczynnika ϑ [mV] podano dla skrajnych linii. Otrzymywane krzywe miareczkowania zmieniają się regularnie ze zmianą tego współczynnika.

Miareczkowanie jonów Fe(II) za pomocą roztworu Ce(IV) i wyznaczenie punktu równoważnikowego V_{eq} metodą Grana II rozważano w pracy [157]. Autorzy podają, że otrzymywane przez nich funkcje dla metody Grana II znacząco odbiegały od liniowości. Funkcje te posiadały znaczną krzywiznę początkową. W związku z tym, wyznaczenie punktu końcowego miareczkowania z wykorzystaniem tej metody było mniej korzystne w porównaniu z metodami lokalizacji opartymi na zastosowaniu metody pochodnych krzywej miareczkowania. W rezultacie, około 50 % wyników uzyskiwanych przed skokiem, w początkowym zakresie miareczkowania nie mogła być wykorzystywana do wyznaczenia funkcji Grana II, a następnie do wyznaczenia punktu końcowego miareczkowania. W pracy [151], oznaczano Fe(III) za pomocą roztworu Ce(IV), po uprzedniej redukcji jonów Fe(III) na odpowiedniej kolumnie zawierającej srebrowy odczynnik redukujący. W pracy tej autorzy opierają się jedynie na uproszczonym zapisie równania reakcji oraz zakładają, że całość wprowadzonego do układu żelaza występuje jedynie w postaci form Fe^{+2} i Fe^{+3} . Otrzymana przy tych, drastycznych założeniach dla metody Grana II przed skokiem zależność przedstawiona jest następującym równaniem:

$$V \cdot 10^{-AE} = V_{eq} \cdot 10^{-AE_0} - V \cdot 10^{AE_0} \quad (14.43)$$

Zależność ta przypomina wyprowadzone w pracy równanie:

$$V \cdot 10^{-AE} = V_{eq} \cdot \frac{b_3}{b_2} \cdot 10^{-AE_0} - \frac{b_3}{b_2} \cdot 10^{-AE_0} \cdot V \quad (14.16)$$

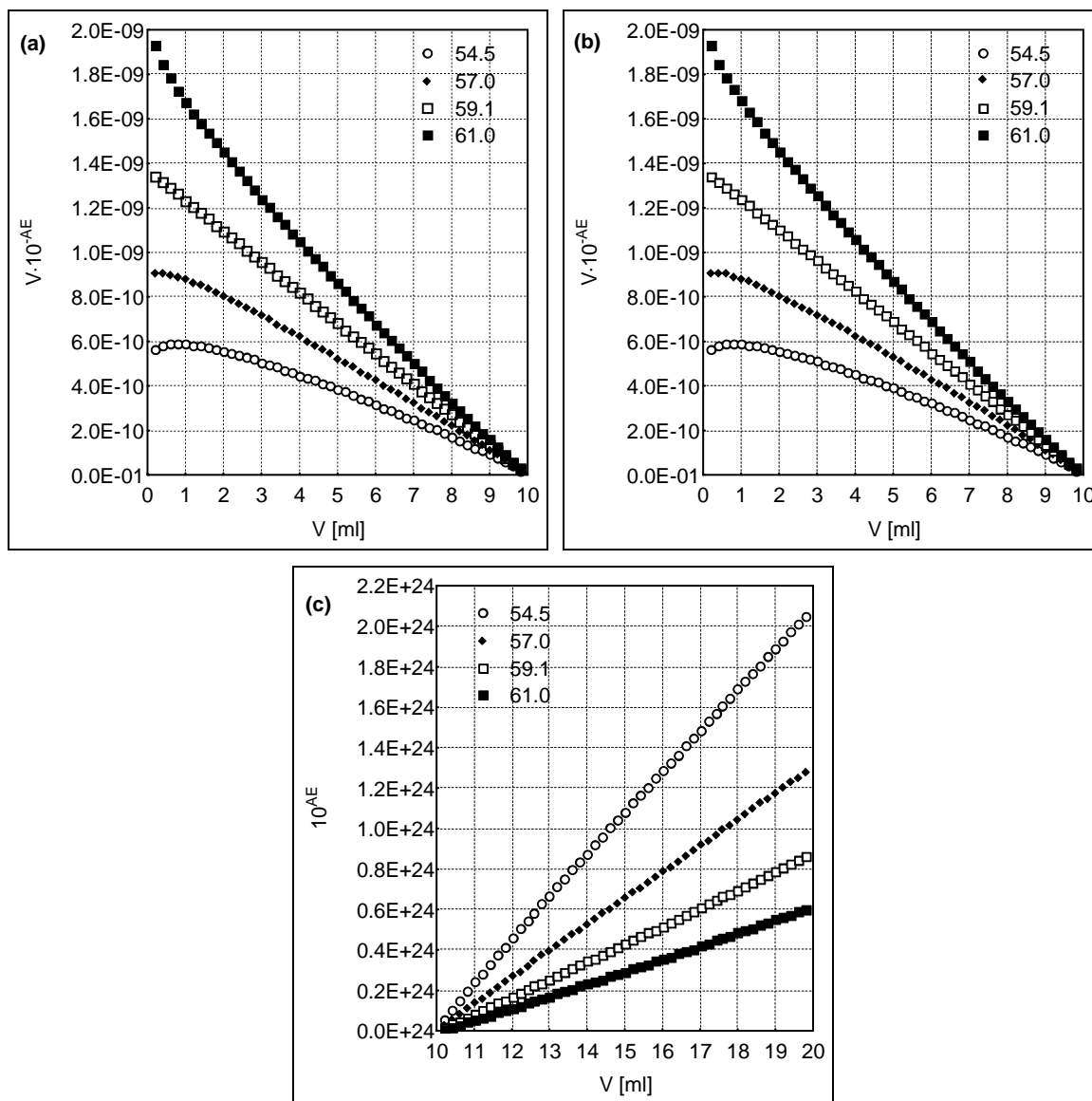
Równanie wyprowadzone w oparciu o uogólnioną metodę Michałowskiego zawiera, więc dodatkowy człon b_3/b_2 . Wielkość ta, jak również iloraz b_4/b_3 , ogrywają kluczową rolę w rozważaniach dotyczących metody Grana II w rozpatrywanych układach redoksowych. W dalszej części pracy zawarte będą liczne odwołania do obu tych wielkości.

W pracach [149,150] autorzy podają, że wyznaczanie punktu końcowego miareczkowania jest rzadko stosowane w układach redoksowych z powodu faktu, że tylko kilka układów wykazuje nernstowską wartość odpowiedzi elektrody wskaźnikowej. Podane są proste kryteria wyboru odpowiednich części krzywych miareczkowania tak, aby możliwe było uzyskiwanie dokładnych wyników oznaczania. Autorzy tych prac rozważają miareczkowania zachodzące w układach kwasowo-zasadowych, strąceniowych, kompleksometrycznych, a także reakcjach redoks. Jednakże tym ostatnim poświęcają stosunkowo mało uwagi, a ich rozważania dotyczące tych układów są również bardzo pobieżne i nie zawierają jakiegokolwiek prezentacji graficznej uzyskanych wyników. Sugerują, że zakrzywienie uzyskiwanych przez nich eksperymentalnie funkcji Grana II spowodowane jest w głównej mierze sprawą niecałkowitego przebiegu reakcji w pobliżu punktu końcowego miareczkowania. Biorąc pod uwagę powyższe doniesienia, bardzo istotne jest sprawdzenie, jak nieliniowość otrzymywanych krzywych Grana wpływa na wyniki otrzymywanych oznaczeń oraz czy możliwe jest wybranie takiego zakresu, w którym otrzymywane krzywe są liniowe z zachowaniem dokładności otrzymywanych wyników.

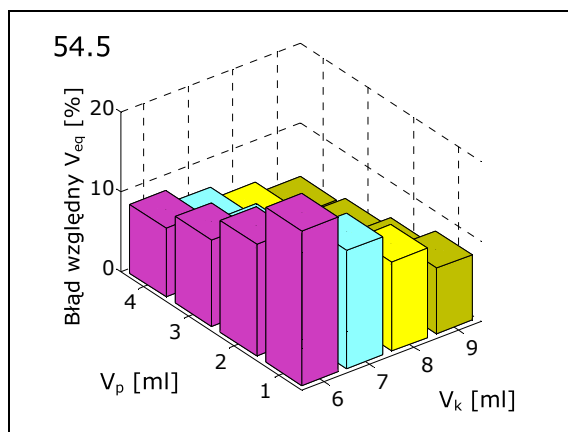
W dotychczasowych badaniach nad wpływem współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej na dokładność oznaczeń, punkt końcowy miareczkowania wyznaczano na podstawie punktów rejestrowanych w całym zakresie miareczkowania tj. 0.2 – 9.8 [ml]. Wielkość porcji titranta (ΔV) wynosiła 0.2 ml. Stwierdzono, że uwzględnianie punktów z zakrzywionych części krzywych miareczkowania otrzymywanych dla nienernstowskich wartości współczynnika θ wpływa niekorzystnie na dokładność uzyskiwanych wyników oznaczania. W związku z tym, celowe było sprawdzenie, czy i jak odrzucenie poszczególnych punktów ze skrajnych części odpowiedniej połowy krzywej miareczkowania wpłynie na zmieszenie popełnianych błędów. Do obliczeń wykorzystano

jedynie linie dla czterech wartości współczynnika ϑ : 54.5, 57.0, 59.1, 61.0 [mV] dla wszystkich trzech rozważanych układów, które zebrano na Rys. 14.11 (porównaj z Rys. 14.6 – 14.8). Funkcje Grana wyznaczone były jedynie w wybranych zakresach, tak aby w przybliżeniu można było wyznaczyć obszar, w którym uzyskiwane są najlepsze wyniki. Na Rys. 14.12 przedstawiono zebrane wyniki symulacji otrzymane kolejno dla układu Fe(II) – KMnO_4 dla $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$ (Rys. 14.12a–d), Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$ (Rys. 14.12e–h), Fe(II) – Ce(IV) $\Phi > \Phi_{\text{eq}}$ (Rys. 14.12i–l), dla różnych zakresów odpowiednich krzywych. Na pierwszej osi zaznaczono początkową objętość dodanego titranta (V_p), na drugiej osi zaznaczono objętość końcową (V_k). Słupkami zaznaczona jest wielkość błędu względnego V_{eq} dla odpowiednich par (V_p, V_k).

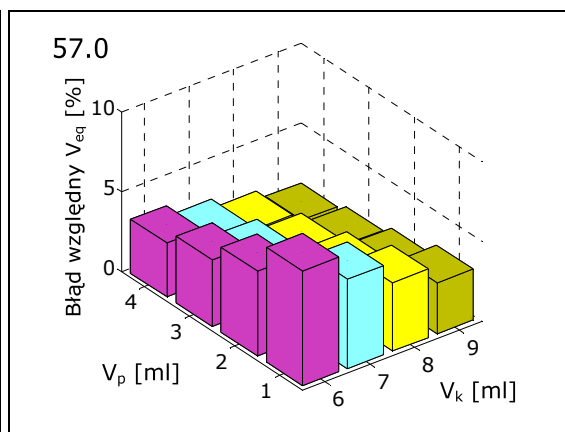
Do obliczeń wybrano takie zakresy, dla których odpowiednie wartości V_p i V_k zmieniane były z krokiem 1.0 [ml]. Możliwe było oczywiście przeprowadzenie bardziej szczegółowych obliczeń i odrzucanie jedynie pojedynczych punktów pomiarowych tzn. dla porcji titranta (ΔV) wynoszącej 0.2 [ml]. Związane byłoby to jednak ze sporymi nakładami czasu. Uznano, iż korzystniejsze będzie przeprowadzenie obliczeń mniej szczegółowych, ale pozwalających na uzyskanie informacji dotyczącej dokładności badanej metody, pochodzące z szeregu różnych zakresów. Do doboru odpowiedniego zakresu punktów pomiarowych korzystne mogłoby się również zastosowanie algorytmu wykorzystującego filtry Kalmana. Metoda ta była stosowana m.in. przez Michałowskiego w pracy [20].



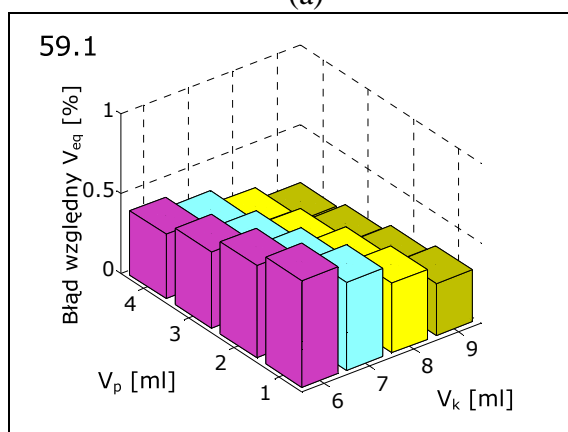
Rys. 14.11. Wybrane funkcje Grana II otrzymane przy różnej wartości współczynnika ϑ [mV] (wartości podane w legendzie) odpowiednio dla układu $\text{Fe(II)} - \text{KMnO}_4$ (a), $\text{Fe(II)} - \text{Ce(IV)}$ dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (b) i $\Phi > \Phi_{eq}$ (c) dla których badano wpływ doboru punktów pomiarowych na dokładność uzyskiwanych wyników.



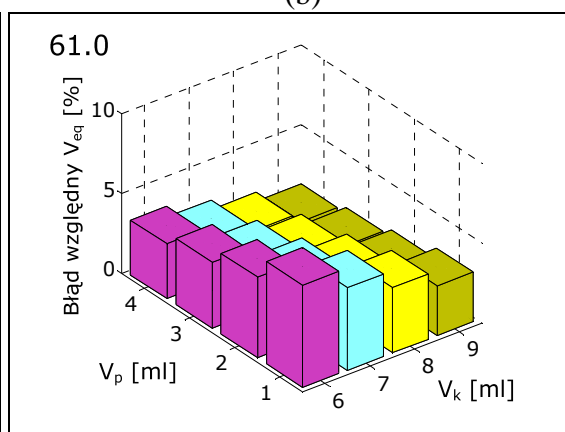
(a)



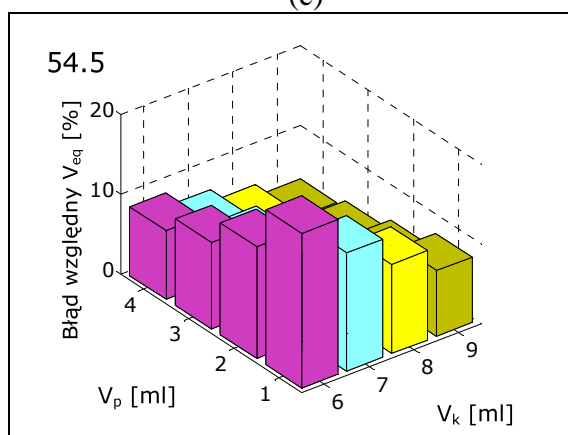
(b)



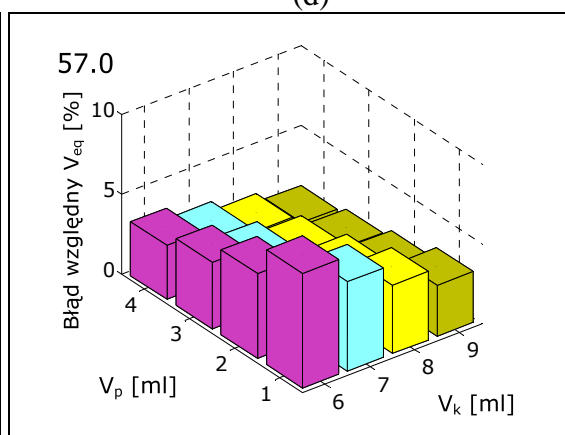
(c)



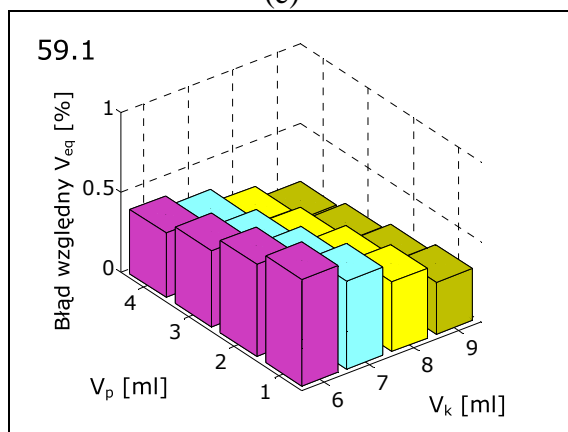
(d)



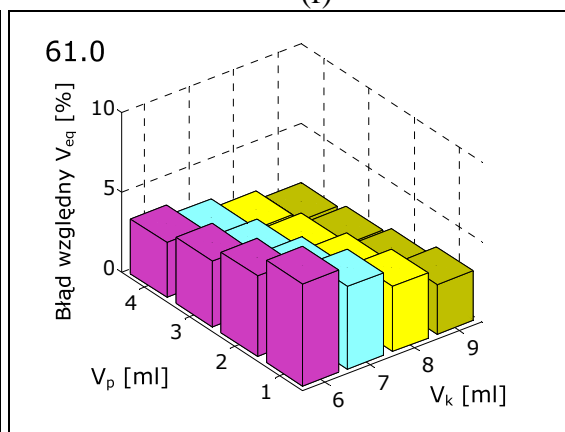
(e)



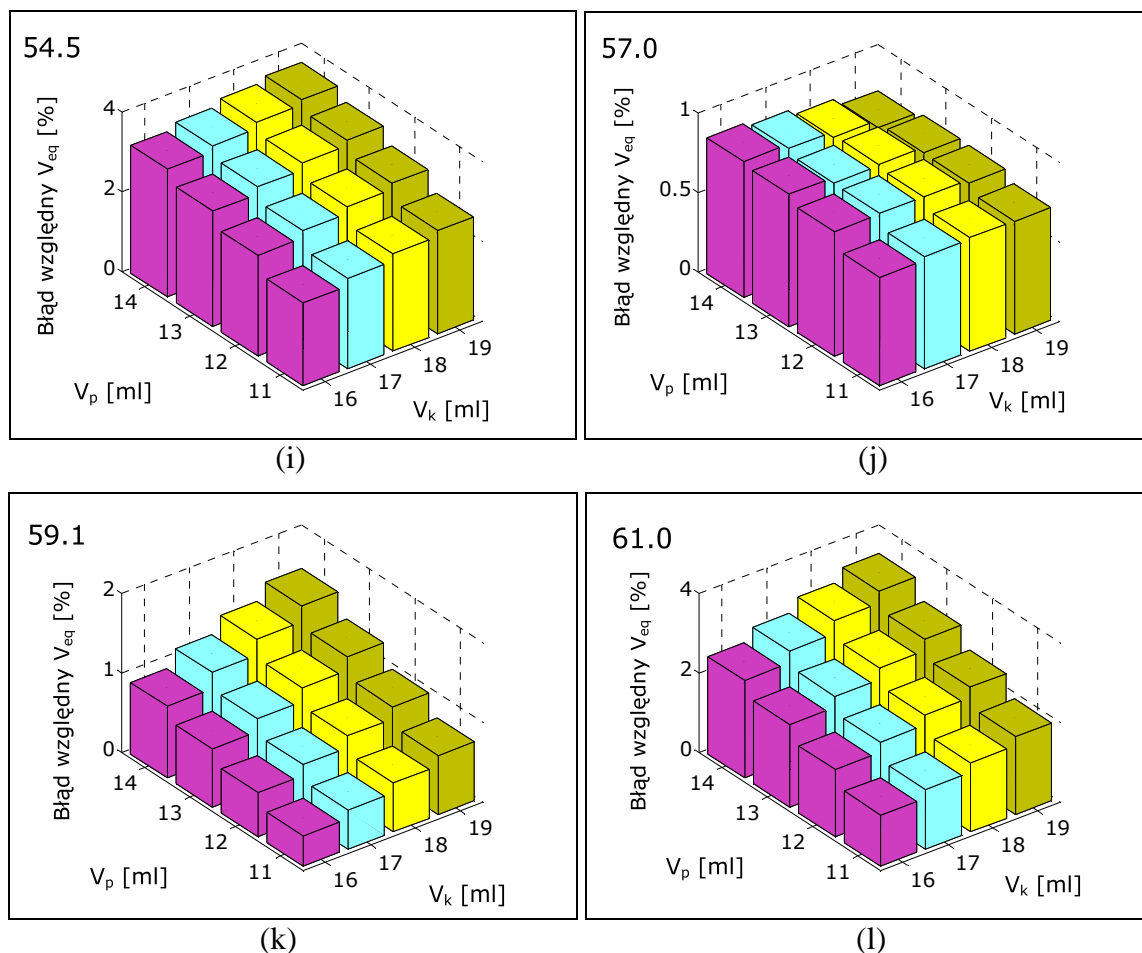
(f)



(g)



(h)

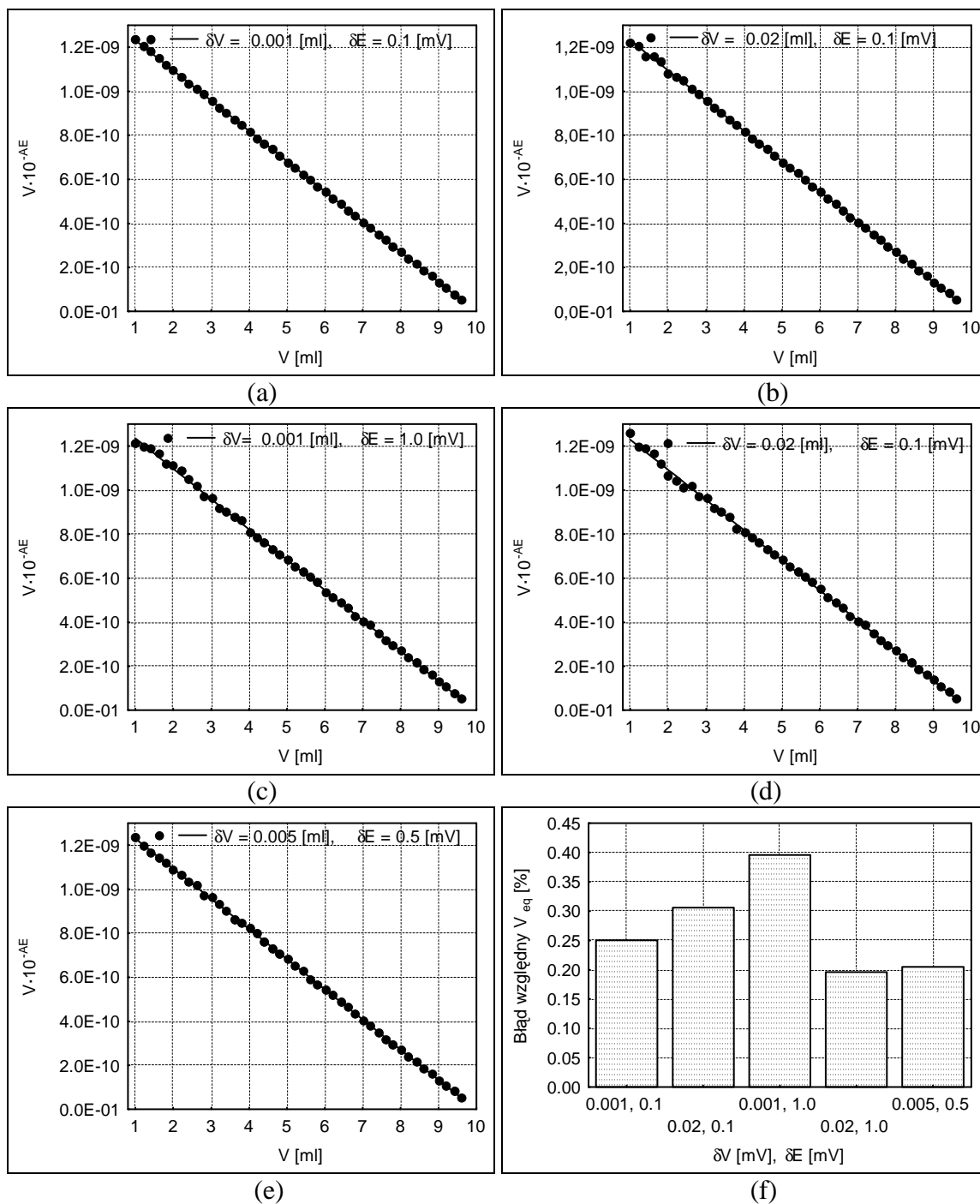


Rys. 14.12. Metoda Grana II w wersji uproszczonej. Wpływ wyboru zakresu punktów pomiarowych na wartość błędu względnego V_{eq} odpowiednio dla układu Fe(II) – $KMnO_4$ (a–d), Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (e–h) i $\Phi > \Phi_{eq}$ (i–l). Wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] podano na poszczególnych rysunkach składowych. Przyjęte stężenia i objętości roztworów podano na str. 83. Objętość porcji titranta (ΔV) wynosiła 0.2 [ml].

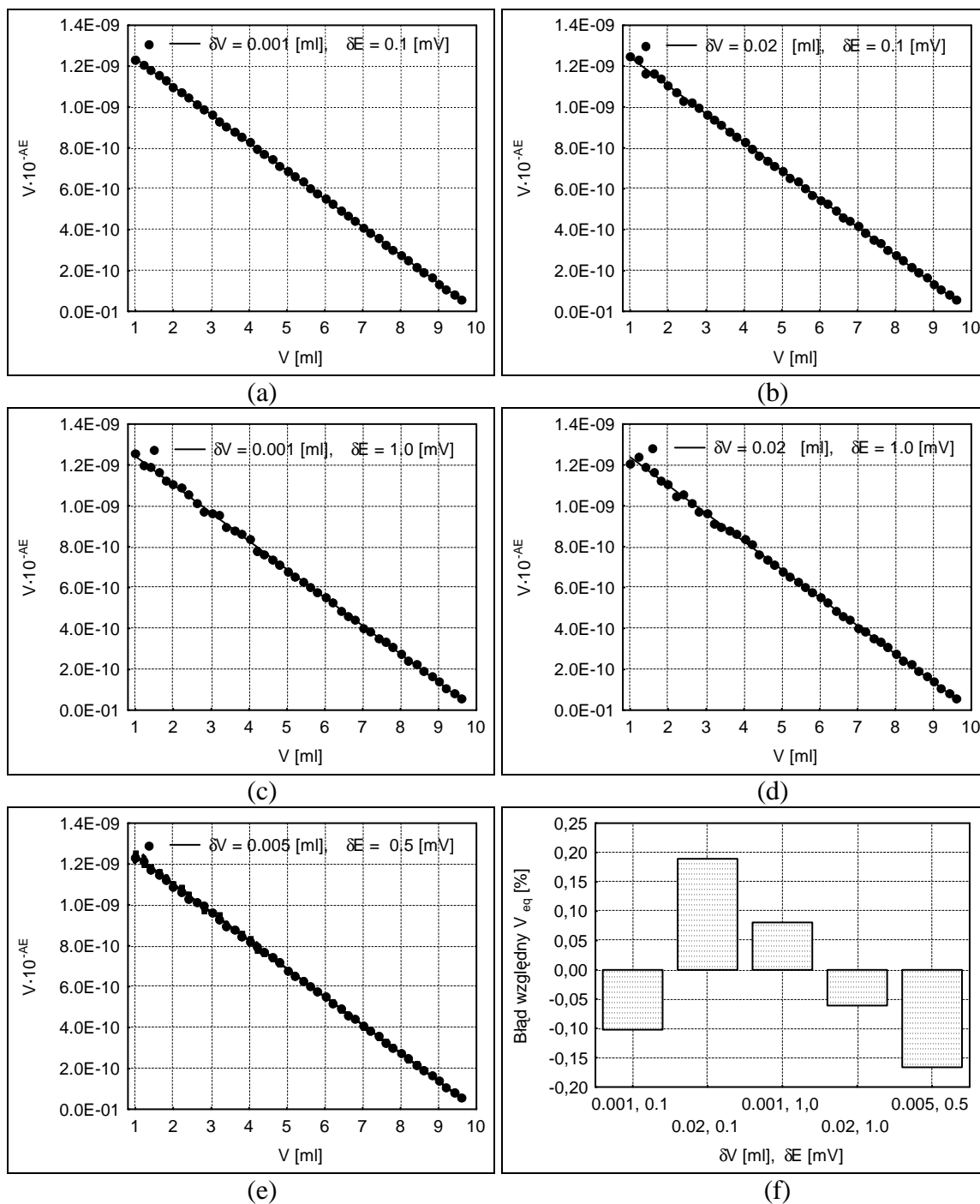
Na podstawie Rys. 14.12 można stwierdzić, podobnie jak w przypadku analizy zależności przedstawionych na Rys. 14.6 – 14.8, że dla różnej od nernstowskiej wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej występuje znaczny błąd względny V_{eq} , który rośnie w miarę oddalania się od tej wartości. Zmiany te są duże i szczególnie widoczne dla dwu pierwszych z rozważanych przypadków (14.12a – d, 14.12e – h). Uzyskiwane wyniki obarczone są błędami na poziomie od kilku do kilkunastu procent w zależności od wyboru zakresu pomiarowego. W mniejszym stopniu zmiany te są zauważalne dla trzeciego z rozważanych przypadków (14.12i – k). Jest to prawdopodobnie związane z faktem, że otrzymywane dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{eq}$ zależności funkcyjne posiadają dużo mniejszą krzywiznę. Jednak i w tym przypadku błędy względne V_{eq} kształtują się na poziomie dochodzącym do około 5 %. W wypadkach, w których przy odpowiednich obliczeniach przyjęto wartość współczynnika ϑ równą 59.1 [mV], błędy

względne V_{eq} dla dwu pierwszych przypadków występują na poziomie 0.2 – 0.5 % w zależności od przyjętego zakresu pomiarowego. Dla trzeciego z rozważanych przypadków są one odpowiednio na poziomie 0.4 – 2.0 %. Sugerowałoby to, że dla tego układu błąd wnoszony przez przyjęcie założenia o stałości wielkości $\ln(b_4/b_3)$, jest większy niż przy analogicznych założeniach przyjmowanych dla pozostałych przypadków. Łatwo można zauważyć, że dla przypadków, w których wyniki zbierane są z pierwszej części krzywej miareczkowania, odrzucanie początkowych punktów pomiarowych wpływa korzystnie na dokładność uzyskiwanych wyników. Podobnie wybór punktów znajdujących się przed samym skokiem krzywej miareczkowania powoduje zmniejszenie błędu względnego V_{eq} . Wyniki obliczeń są w tym przypadku zgodne z tym, co doświadczalnie stwierdzono w pracy [157]. Dla układu Fe(II) – Ce(IV), dla drugiej części krzywej miareczkowania można zaobserwować podobną tendencję, jednak w tym przypadku korzystne jest odrzucanie punktów z końcowych części odpowiedniego fragmentu krzywej miareczkowania.

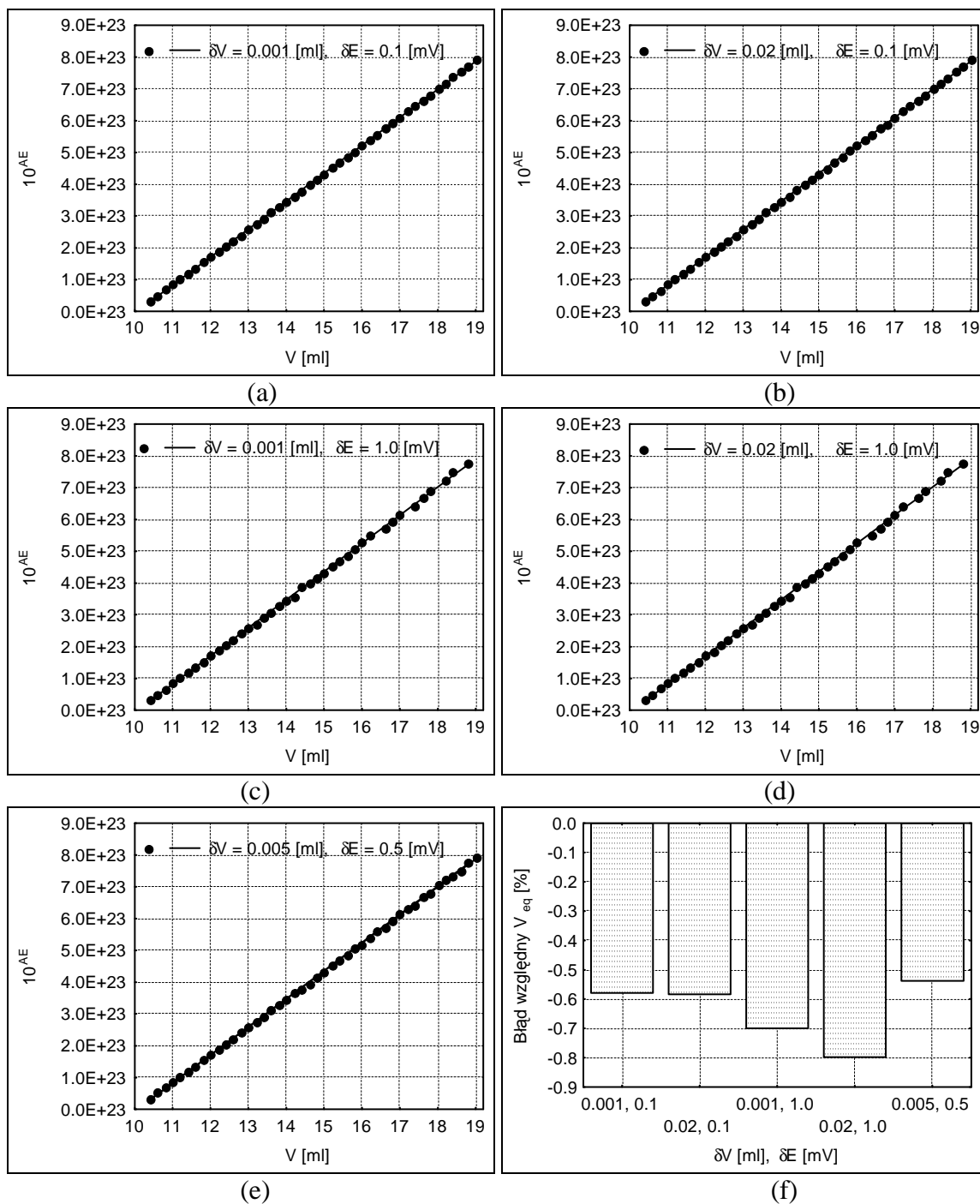
W kolejnym etapie przeprowadzono obliczenia, których celem było sprawdzenie wpływu błędu popełnianego podczas dozowania kolejnych porcji titranta δV [ml], oraz błędu związanego z dokładnością odczytu wartości potencjału δE [mV] na wartość otrzymywanego błędu oznaczenia (patrz Rozdział 12). Obliczenia wykonano dla pięciu wybranych par poziomów (δV , δE) i dla nernstowskiej wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej. Symulacje przeprowadzono dla szerokiego zakresu objętości dodawanego titranta tj. 1.0 – 9.6 [ml] i objętości kolejnych porcji wynoszących 0.2 [ml]. Zebrane wyniki przedstawiono na Rys. 14.13 – 14.15 kolejno dla układu Fe(II) – KMnO_4 dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (Rys. 14.13), Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (Rys. 14.14), Fe(II) – Ce(IV) $\Phi > \Phi_{eq}$ (Rys. 14.15). Wartości funkcji Grana II w wersji uproszczonej obliczone po dodatku kolejnych porcji titranta w zależności od objętości dodanego titranta V wraz z odpowiednio dopasowanymi liniami regresji pokazano na rysunkach a–e, wartości błędu względnego V_{eq} popełnianego dla poszczególnych wartości (δV , δE) przedstawiono na rysunkach f. Wartości (δV , δE), przy których wykonywano obliczenia, zaznaczono w legendzie oraz na osi przy odpowiednim słupku błędu.



Rys. 14.13. Wpływ błędu popełnianego podczas dozowania kolejnych porcji titranta δV [ml] i dokładności rejestracji potencjału δE [mV] na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) metodą Grana II w wersji uproszczonej, dla układu Fe(II) – $KMnO_4$. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.02$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml]. Wartości ($\delta V, \delta E$) podano w legendzie i przy odpowiednim słupku błędów.



Rys. 14.14. Wpływ błędu popełnianego podczas dozowania kolejnych porcji titranta δV [ml] i dokładności rejestracji potencjału δE [mV] na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) metodą Grana II w wersji uproszczonej, dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml]. Wartości ($\delta V, \delta E$) podano w legendzie i przy odpowiednim słupku błędu.



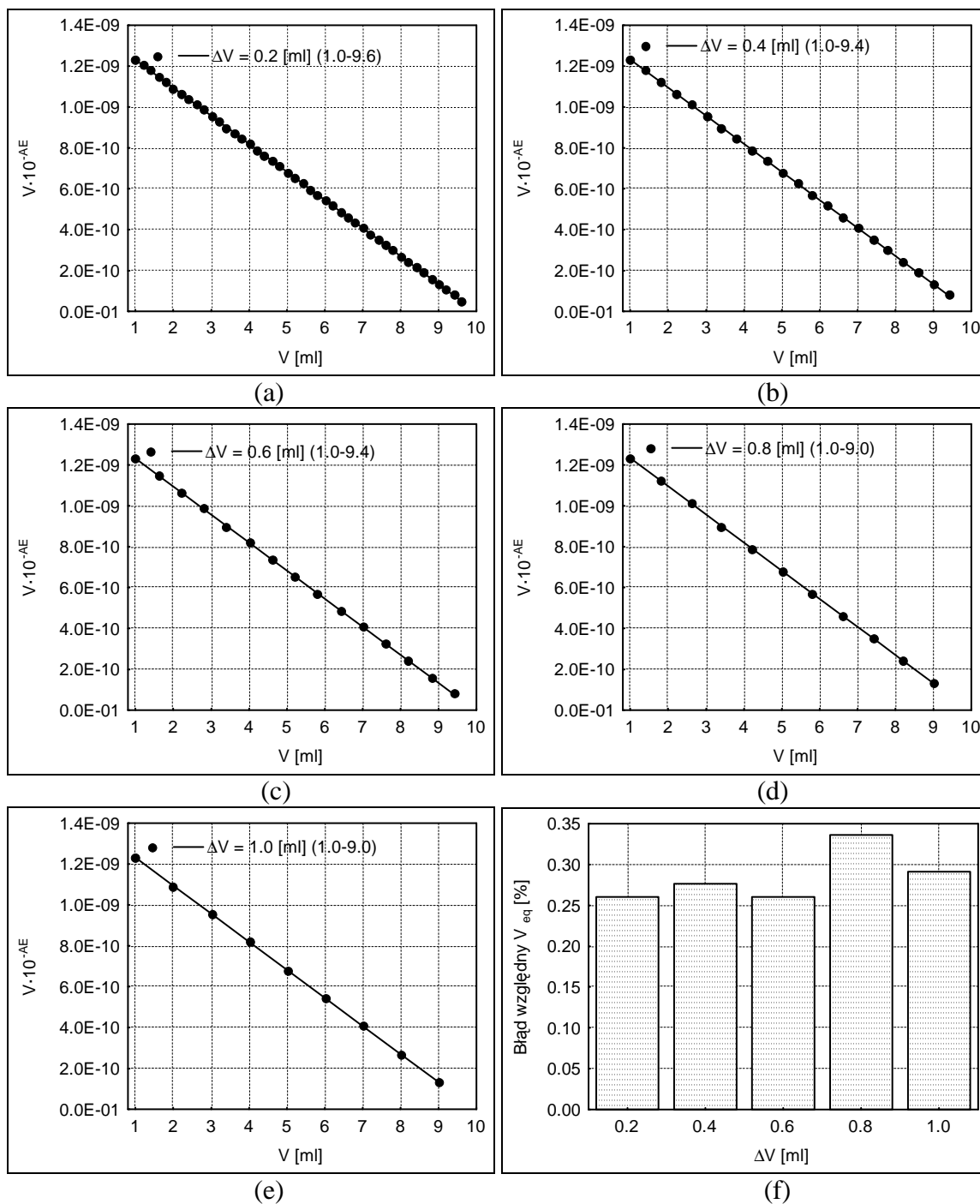
Rys. 14.15. Wpływ błędu popełnianego podczas dozowania kolejnych porcji titranta δV [ml] i dokładności rejestracji potencjału δE [mV] na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) metodą Grana II w wersji uproszczonej, dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{eq}$. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml]. Wartości ($\delta V, \delta E$) podano w legendzie i przy odpowiednim słupku błędu.

Wykresy otrzymywanych funkcji Grana charakteryzują się nieznacznym rozrzutem wyznaczonych punktów, nawet dla przy wysokim poziomie błędów $\delta V = 0.02$ [ml] i $\delta E = 1.0$ [mV] dla V i E . Odpowiada to stosunkowo niewielkiemu błędowi oznaczania, który dla przeprowadzonych obliczeń nie przekracza 1.0 %. Wykonane obliczenia dają wstępne informacje co do poziomu otrzymywanych błędów oznaczania. Z uwagi zarówno na niewielką liczbę przyjętych poziomów δV , δE , jak i na fakt, że obliczenia zostały przeprowadzone jednokrotnie dla każdej pary $(\delta V, \delta E)$, dokładne stwierdzenie, w jakim stopniu niedokładności związane z dodawaniem titranta i odczytem potencjału wpływają na końcowy wynik oznaczania, jest trudne. W programie komputerowym wykorzystywany jest dodatkowo algorytm oparty na generatorze liczb pseudolosowych (patrz Załączniki 4–5), skonstruowany w taki sposób, że w przypadku wykonywania ponownych obliczeń dla tych samych poziomów $(\delta V, \delta E)$ wygenerowane pary (V, E) są różne co do wartości od otrzymywanych poprzednio. Tak więc wyniki otrzymywane dla dwóch kolejnych cykli obliczeniowych (patrz Rys. 12.1) różnią się między sobą. W swoim założeniu tak zaprojektowany algorytm ma imitować przeprowadzanie dwu lub więcej kolejnych oznaczeń laboratoryjnych. Jak wiadomo, w oznaczeniach tych otrzymuje się wyniki z różnymi błędami nawet dla kolejnych oznaczeń wykonywanych w tych samych warunkach bezpośrednio po sobie. Szczegółową analizę utrudnia również fakt, że błąd wynikający z założeń przyjętych podczas wyprowadzania odpowiednich zależności funkcyjnych (patrz Tab. 14.1) może nakładać się z błędami przypadkowymi objętości dodawanego titranta i błędami związanymi z zaokrągleniem wartości potencjału. W związku z tym można się spotkać z przypadkami otrzymywania stosunkowo niskich wartości błędu względnego V_{eq} dla wysokich wartości δV i δE oraz stosunkowo wysokich wartości błędu względnego V_{eq} dla niskich wartości δV i δE , podobnie jak to ma miejsce w przypadku wyników zaprezentowanych na przykład na Rys. 14.14f.

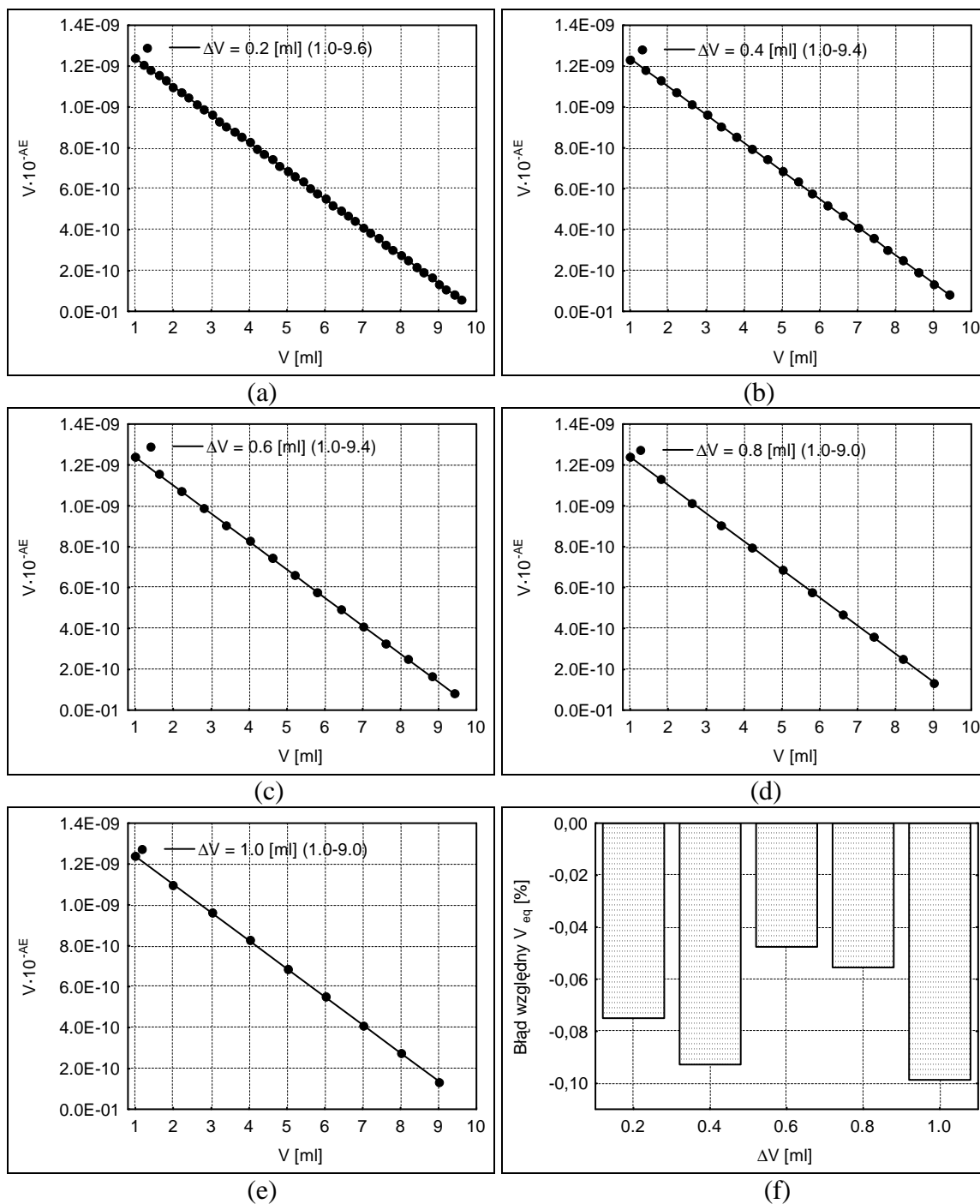
Przy wykonywaniu seryjnych miareczkowań korzystne jest uzyskiwanie dokładnych wyników w krótkim przedziale czasu [158–160]. Związane jest to z ilością dodatków kolejnych porcji titranta i wielkością samej porcji titranta. W kolejnym etapie obliczeń sprawdzono, jaki wpływ ma objętość porcji dodanego titranta na dokładność uzyskiwanych wyników. Obliczenia przeprowadzono w szerokim zakresie objętości. Wartość współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ przyjęto równą 59.1 [mV]. Symulacje wykonano dla dwu różnych poziomów dokładności $(\delta V, \delta E)$. Dla pierwszego z nich wartości δV i δE przyjęto równe odpowiednio: 0.002 [ml], 0.1 [mV]. Dla drugiego

z poziomów wartości te wynosiły odpowiednio 0.02 [ml], 1.0 [mV]. Wyniki obliczeń dla wszystkich trzech rozważanych przypadków zawarto na Rys. 14.16 – 14.21. Na rysunkach a–e pokazano odpowiednio wyznaczone funkcje Grana II wraz z odpowiednimi liniami regresji. W legendach podano objętości porcji dodawanego titranta ΔV równe odpowiednio 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 [ml] oraz właściwy zakres punktów pomiarowych, które były wykorzystywane przy obliczeniach. Na rysunkach f pokazano błąd względny w ocenie V_{eq} , jaki odpowiada wynikom uzyskanym na podstawie odpowiednich linii zaprezentowanych na rysunkach a–e.

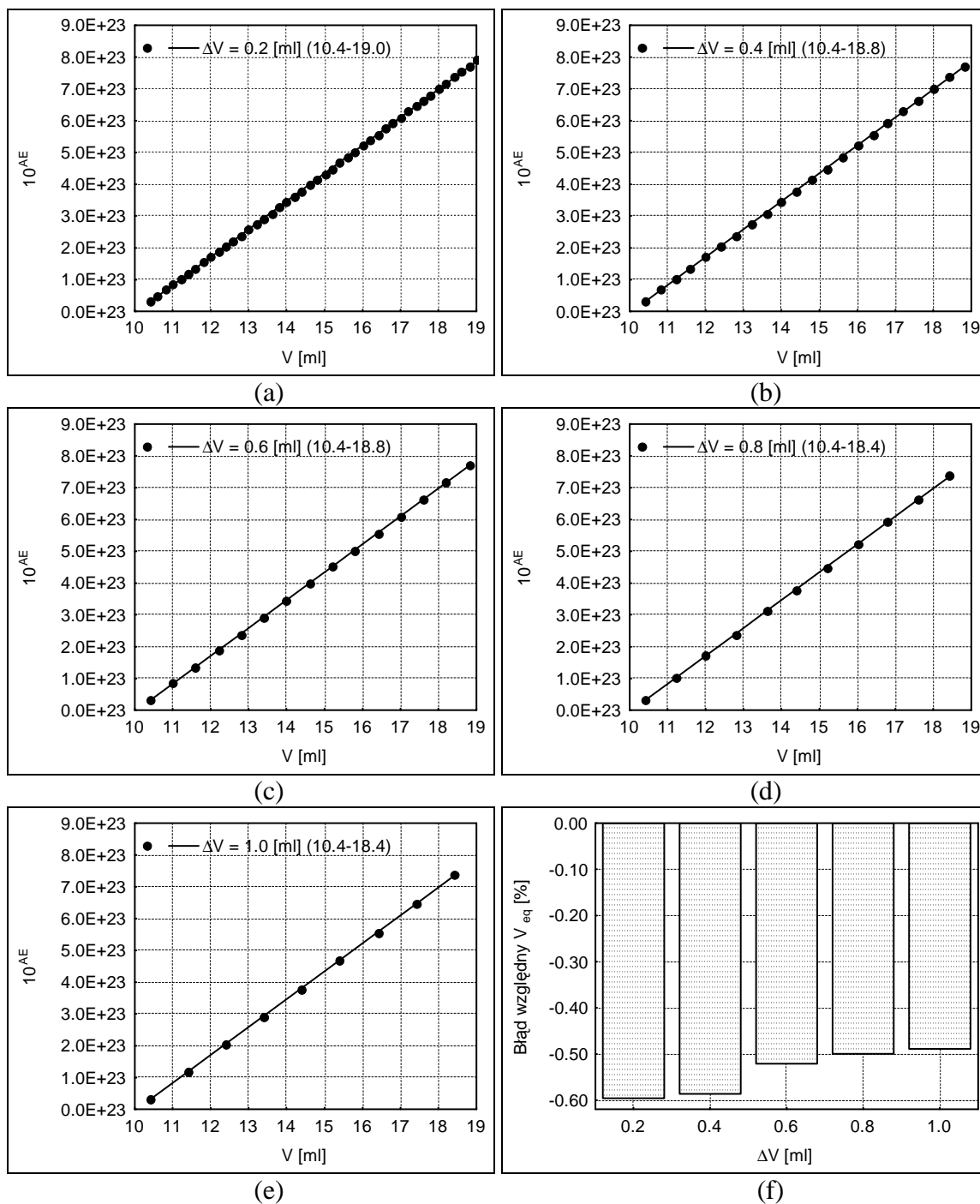
Na podstawie przeprowadzonych obliczeń można stwierdzić, że dla obu badanych poziomów dokładności (δV , δE), otrzymywane są wyniki charakteryzujące się niewielkim rozrzutem punktów. Przy czym rozrzut dla wyższych wartości ($\delta V, \delta E$) jest nieznacznie większy. Podobnie jak w przypadku badań wpływu błędu związanego z dodatkiem titranta δV i dokładnością odczytu wskazań potencjału δE , ze względów wymienionych na str. 121 możliwa jest jedynie przybliżona ocena otrzymanych wyników. Stąd niektóre wartości błędu uzyskane dla odpowiednich poziomów δV , δE pokazane na Rys. 14.16 – 14.21 różnią się od odpowiadających im wartości błędu pokazanych na Rys. 14.13 – 14.15. Łatwo zauważyć, że we wszystkich przypadkach, gdy w obliczeniach przyjmowana jest nernstowska wartość nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ (Rys. 14.13 – 14.21), wielkość błędu względnego V_{eq} nie przekracza poziomu 1 % dla wszystkich rozważanych poziomów (δV , δE) i wszystkich wartości objętości dodawanego titranta.



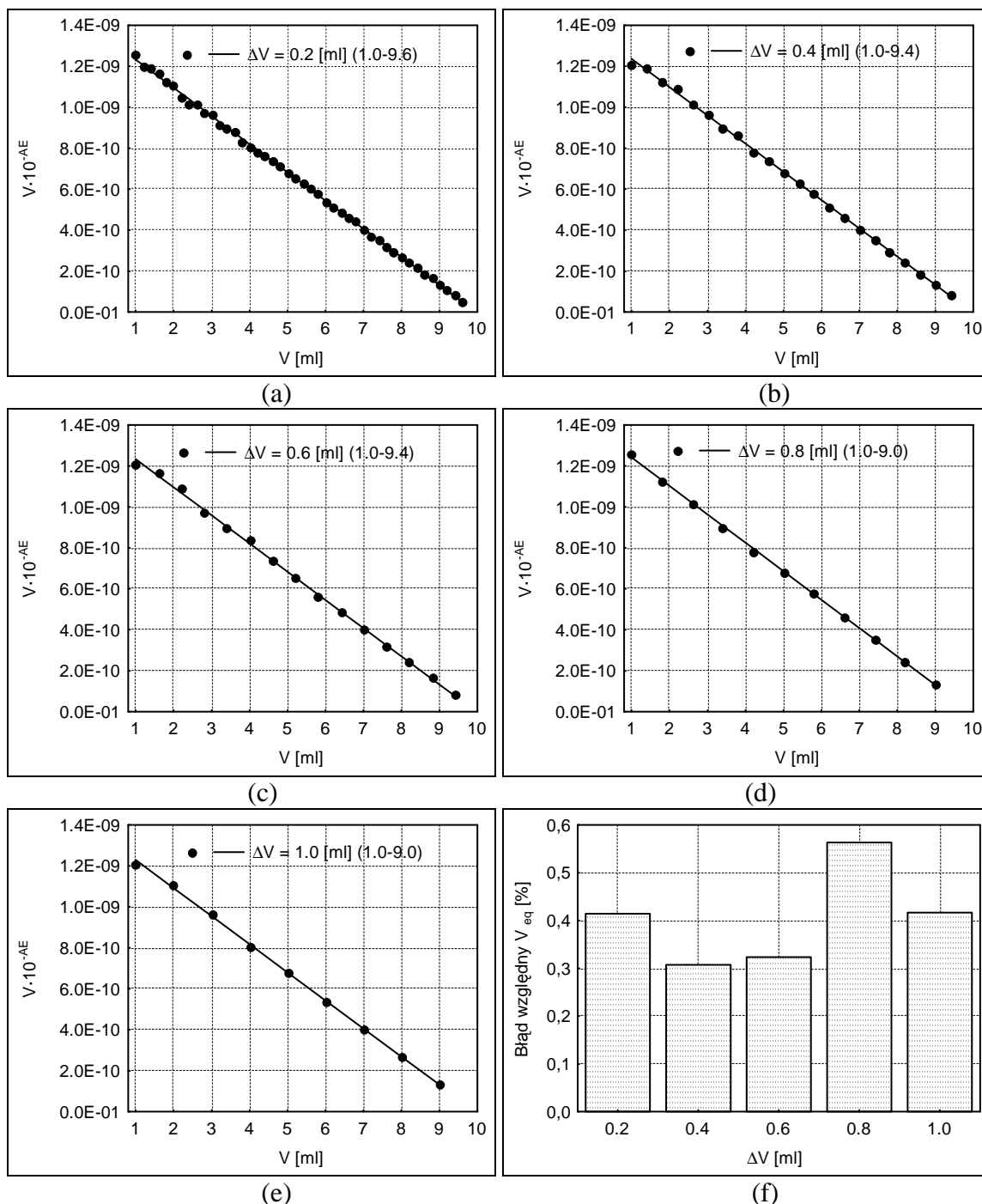
Rys. 14.16. Metoda Grana II uproszczona dla układu $\text{Fe(II)} - \text{KMnO}_4$ w zakresie $\Phi < \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio 0.002 [ml] i 0.1 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.02$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta [ml] podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błędów (f).



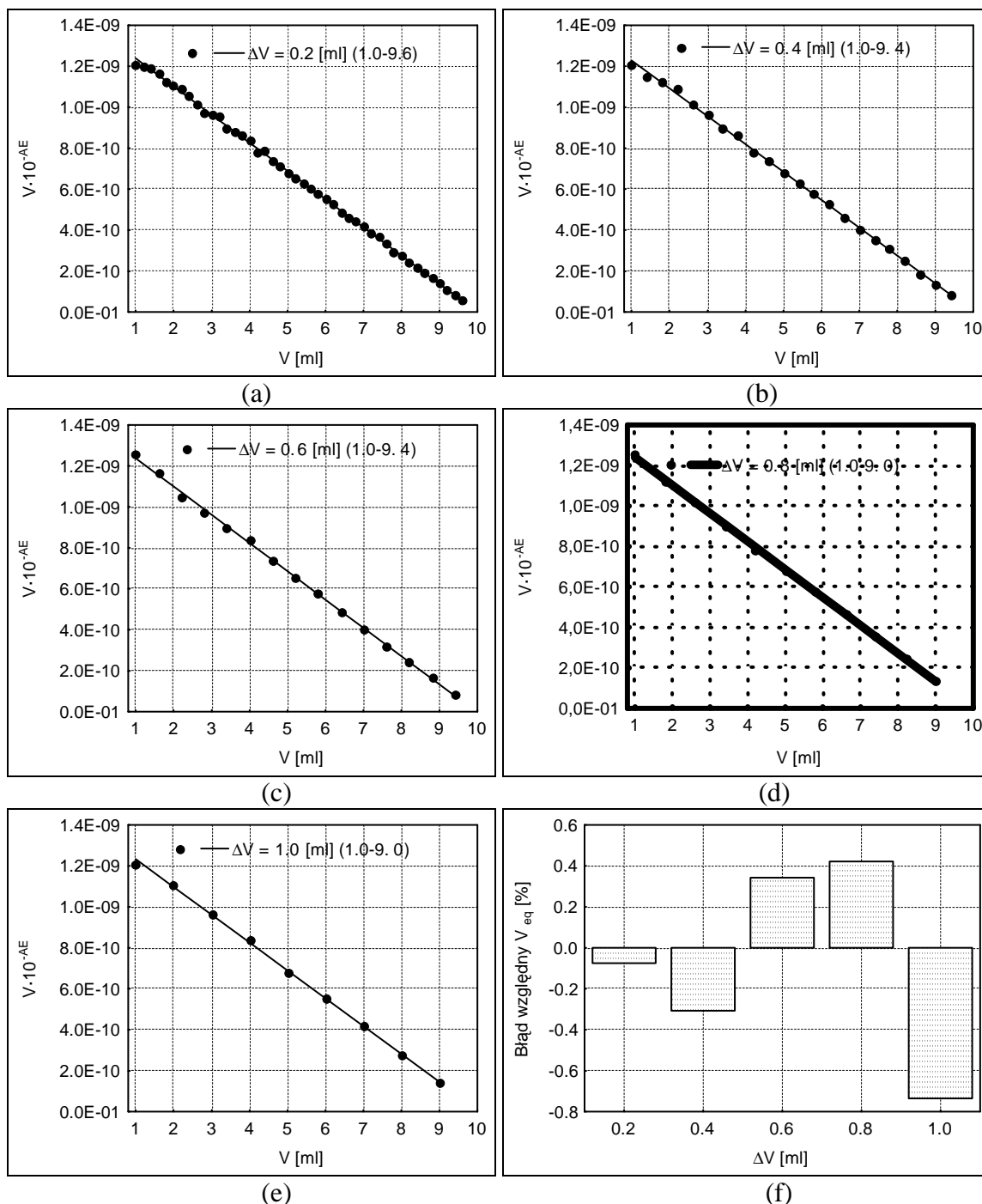
Rys. 14.17. Metoda Grana II uproszczona dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio 0.002 [ml] i 0.1 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta równą 0.2 [ml]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta [ml] podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błędów (f).



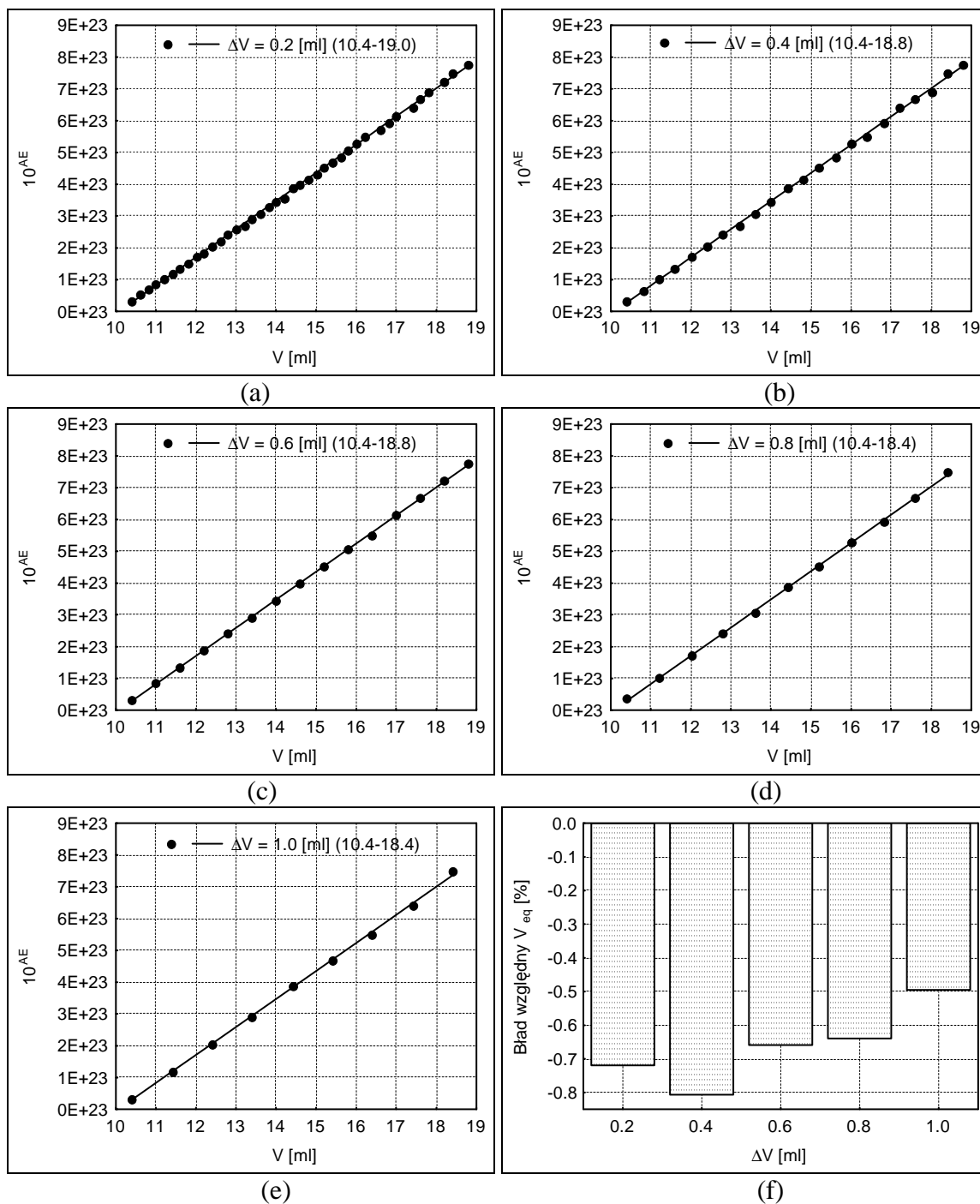
Rys. 14.18. Metoda Grana II uproszczona dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio 0.002 [ml] i 0.1 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta [ml] podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błędów (f).



Rys. 14.19. Metoda Grana II uproszczona dla układu Fe(II) – KMnO_4 dla $\Phi < \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio 0.02 [ml] i 1.0 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.02$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta [ml] podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błęd (f).



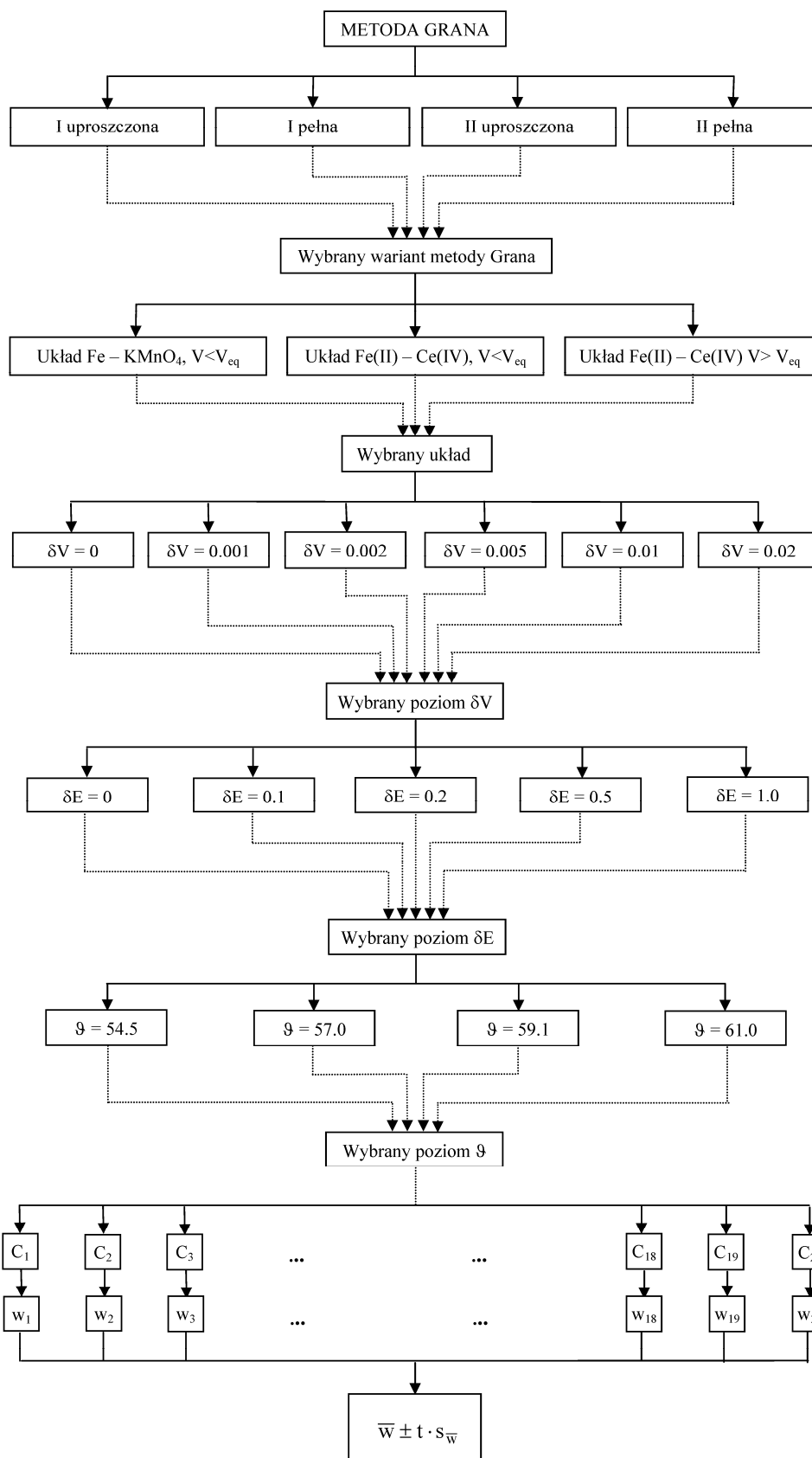
Rys. 14.20. Metoda Grana II uproszczona dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio 0.02 [ml] i 1.0 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta [ml] podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błęd (f).



Rys. 14.21. Metoda Grana II uproszczona dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio 0.02 [ml] i 1.0 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta [ml] podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błędów (f).

Z uwagi na to, że w przypadku przeprowadzania pojedynczych symulacji uzyskiwane są zmienne wartości błędu względnego w ocenie V_{eq} , kolejny etap pracy doktorskiej stanowiło przeprowadzenie badań umożliwiających uzyskanie informacji dotyczącej zarówno dokładności jak i precyzji symulowanych oznaczeń. Analogiczne obliczenia dotyczące innych wariantów metody Grana zostaną opisane w dalszej części tej pracy.

W przeprowadzonych obliczeniach uwzględniono cztery poziomy wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ (patrz Rys. 14.12), oraz sześć poziomów dokładności dozowania kolejnych porcji titranta δV i pięć poziomów dokładności odczytu wartości potencjału δE . Obliczenia wykonano dla wartości stężeń i objętości podanych na str. 83. Wielkość porcji titranta (ΔV) przyjęto równą 0.2 [ml]. Podobnie jak w przypadku poprzednio przeprowadzonych obliczeń przyjęto stosunkowo szeroki zakres objętości dodawanego titranta wynoszący 1.0 – 9.6 [ml] dla $\Phi < \Phi_{eq}$ oraz 10.4 – 19.0 dla $\Phi > \Phi_{eq}$. Symulacje wykonywano w oparciu o skrypty MATLAB-a, działające według algorytmu przedstawionego na Rys. 14.1 i 14.2. Przykładowe programy dołączono do pracy jako Załącznik 4 i Załącznik 5. Na Rys.14.22 zebrano informacje dotyczącą badań nad dokładnością i precyzją poszczególnych, rozważanych w pracy wariantów metody Grana z uwzględnieniem poziomów parametrów, jakie były przyjmowane podczas wykonywania serii obliczeń.



Rys. 14.22. Schemat poziomów dokładności wartości pomiarowych poszczególnych obliczeń wykonywanych w badaniach nad dokładnością i precyzją rozważanych w pracy doktorskiej wariantów metody Grana; δV [ml], δE [mV], ϑ [mV].

Każdorazowo dla generowanego zbioru wartości (V_j , E_j), oraz dla odpowiednio przyjętych wartości δV , δE oraz ϑ przeprowadzano serię $N = 20$ kolejnych cykli obliczeniowych. Z uzyskanych wyników obliczano średni błąd oznaczenia (z) podany wzorem:

$$z = 1/20 \cdot \sum_{j=1}^N |w_{(j)}| \quad (14.44)$$

gdzie wartość błędu względnego V_{eq} (ε_w) dla j -tego oznaczenia określa wzór (14.42). Średni błąd oznaczenia rzadko odpowiadał średniej arytmetycznej otrzymanych wyników wyrażonej wzorem

$$\bar{w} = 1/20 \cdot \sum_{j=1}^{j=20} w_j \quad (14.45)$$

Zakładając, że otrzymywane wyniki charakteryzują się rozkładem normalnym wyznaczono również przedziały ufności otrzymywanych wartości średnich ze wzoru [161]:

$$PU = \bar{w} \pm t s_{\bar{w}} \quad (14.46)$$

gdzie:

współczynnik t dla $N - 1 = 19$ stopni swobody na poziomie ufności $\alpha = 0.95$ wynosi 2.093.

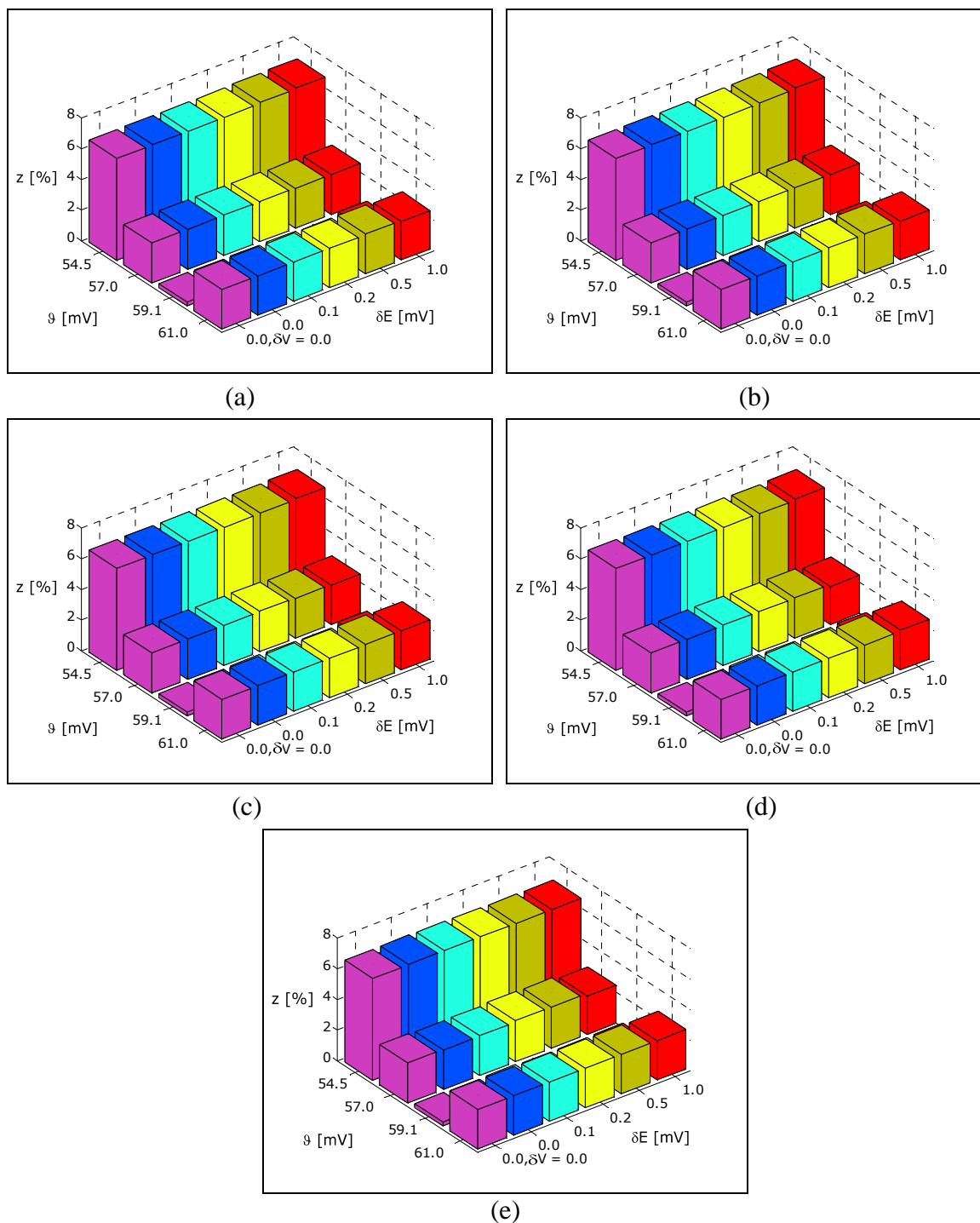
$s_{\bar{w}}$ – odchylenie standardowe średniej arytmetycznej, które dla rozważanych przypadków wyznaczano ze wzoru

$$s_{\bar{w}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{j=20} (w_j - \bar{w})^2}{N(N-1)}} \quad (14.47)$$

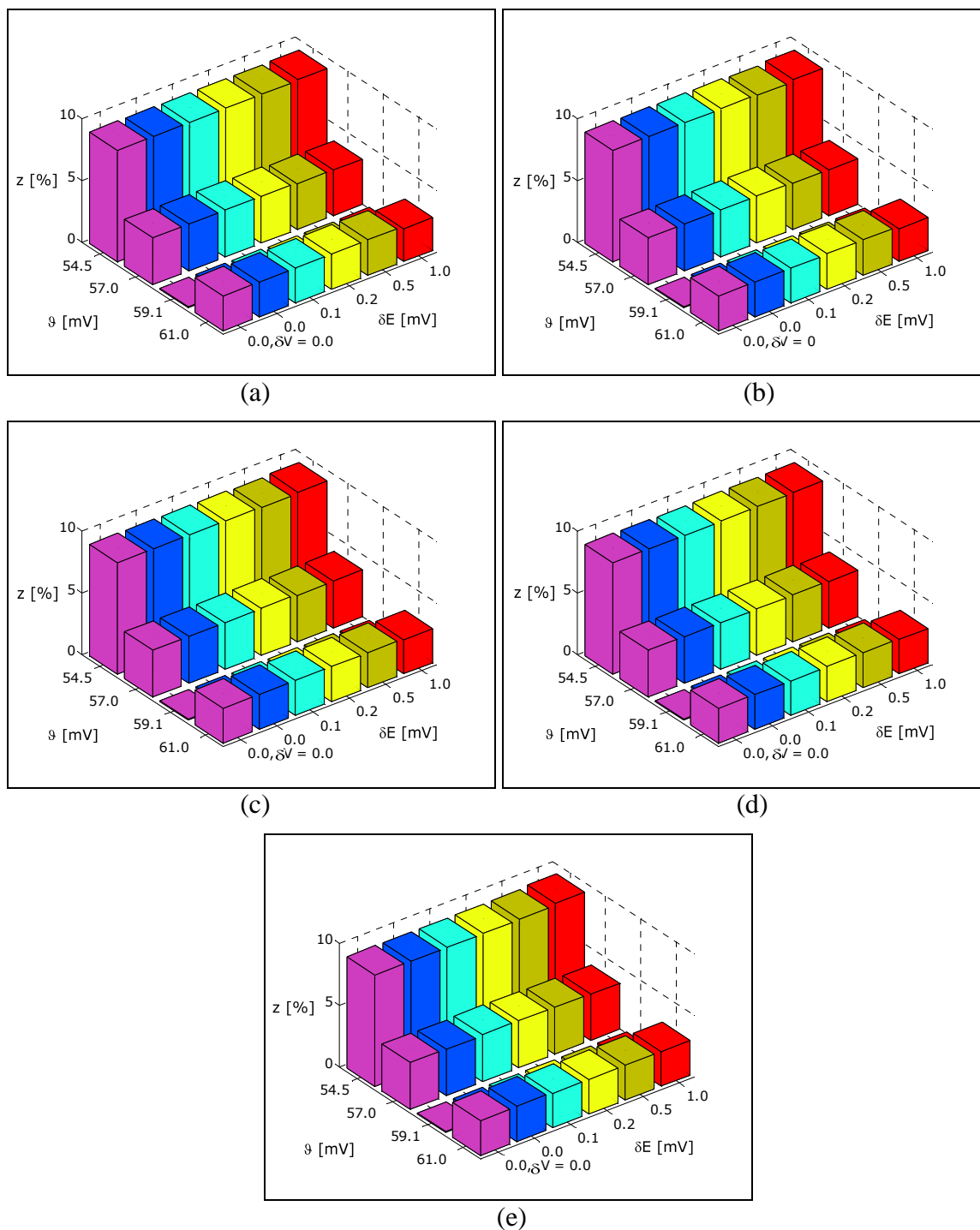
Wyniki obliczeń przeprowadzonych dla metody Grana II w wersji uproszczonej pokazano na Rys. 14.23 – 14.25. Na Rys. 14.21 – 14.23 przedstawiono łączny wpływ błędu związanego z przyjęciem różnej od nernstowskiej wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ oraz błędu związanego z dokładnością rejestracji potencjału δE na średnią wartość błędu oznaczenia (z). Dla każdego z trzech rozważanych przypadków pokazano pięć wykresów uzyskanych przy różnej wartości maksymalnego błędu dozowania kolejnych porcji titranta δV . Na każdym ze składowych wykresów, w pierwszym rzędzie dodatkowo dołączono wyniki, otrzymane w przypadku braku błędów związanych z dodatkiem kolejnych porcji titranta oraz błędu związanego z dokładnością rejestracji potencjału odpowiednio: $\delta V = 0.0$, $\delta E = 0.0$. Na Rys. 14.26 przedstawiono wartości średniej arytmetycznej uzyskiwanych wyników wraz z wyznaczonymi przedziałami ufności. Poszczególne punkty pogrupowano tak, aby dla danej wartości maksymalnego błędu dozowania, titranta otrzymać serię wyników uzyskanych przy

zadanej wartości błędu związanego z rejestracją wartości potencjału δE . Uwzględniono obliczenia przeprowadzone we wszystkich trzech rozważanych przypadkach, dla wyników uzyskanych przy czterech wybranych wartościach współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ . Wartości te zostały podane na poszczególnych wykresach.

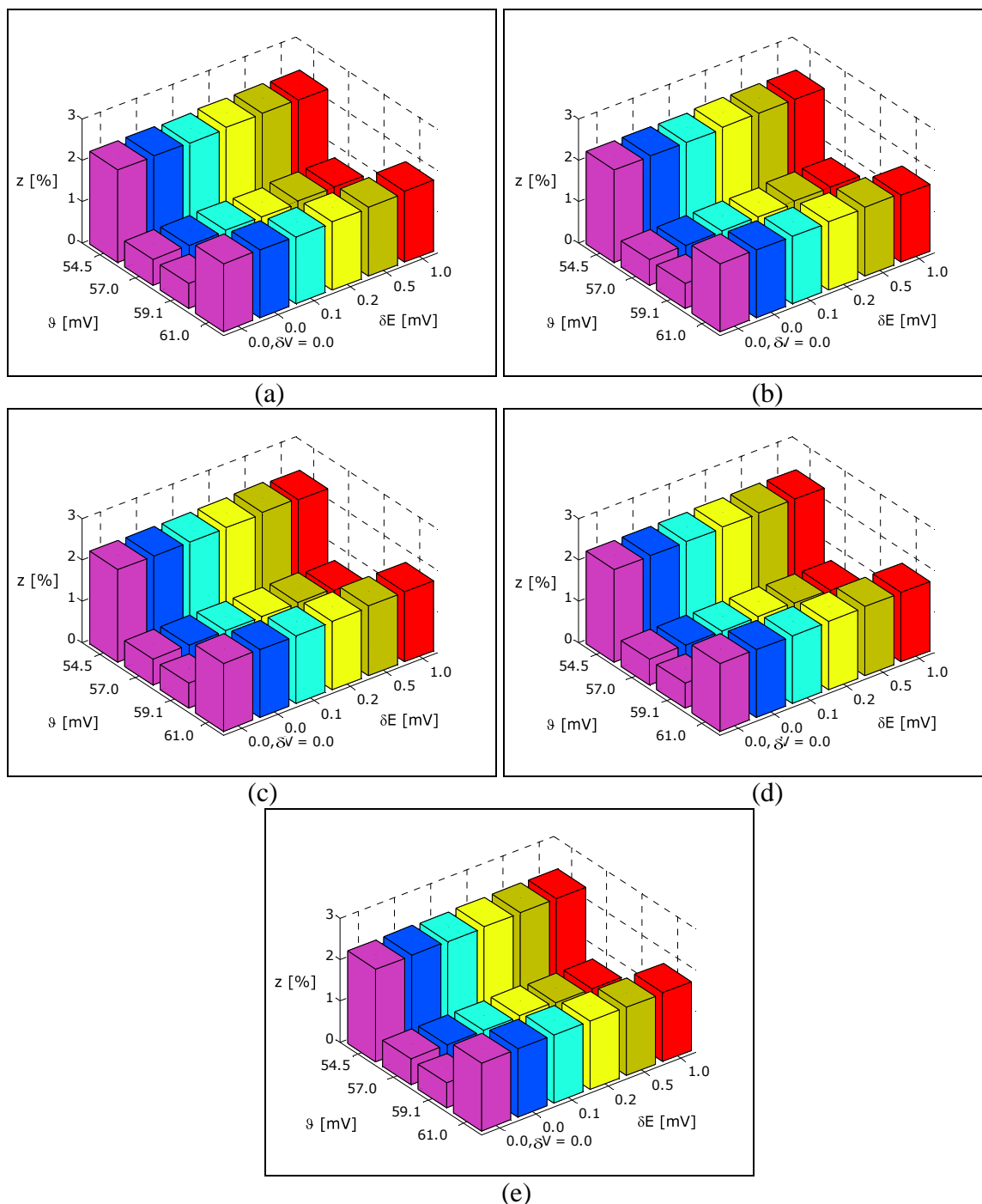
Znalezienie zakresu, w którym korzystne byłoby przeprowadzenie badań nad dokładnością i precyzją uzyskiwanych wyników było stosunkowo trudne. Opierając się jedynie na wynikach zaprezentowanych na Rys. 14.12 możliwe byłoby przyjęcie również innego zakresu objętości dodawanego titranta. Przy wyborze zakresu starano się o to, by uwzględniał on jak największą liczbę punktów pomiarowych; wybrano więc zakres możliwie szeroki. Odrzucono punkty z zakresu 0.2–1.0 dla $\Phi < \Phi_{eq}$, a w przypadku $\Phi > \Phi_{eq}$ punkty dla objętości dodanego titranta większej niż 19.0 [ml], gdyż uwzględnianie tych punktów generowało błędy rzędu kilkunastu procent. Dodatkowo zakres punktów pomiarowych dobierano tak, by w ten sposób, aby możliwe było porównanie wyników uzyskiwanych dla wszystkich czterech rozważanych w pracy wariantów metody Grana. Pozostałe warianty omówione zostaną w dalszej części pracy doktorskiej.



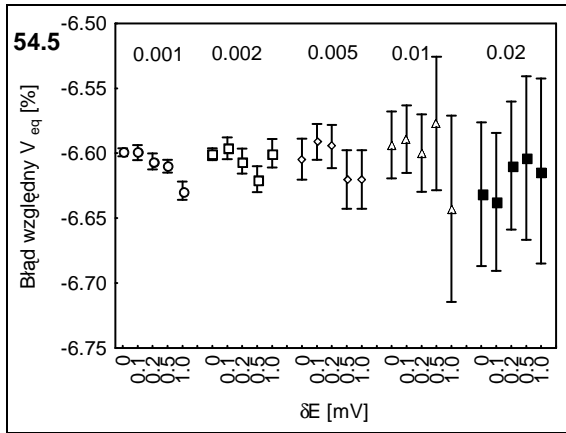
Rys. 14.23. Metoda Grana II uproszczona dla układu Fe(II) – KMnO_4 przy $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$. Wykres słupkowy zależności średniego błęd oznaczenia (z) uzyskany na podstawie wyników $N = 20$ serii pomiarowych od współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] oraz dokładności rejestracji potencjału δE [mV]. Wielkość maksymalnego błęd popełnianego przy dozowaniu kolejnych porcji titranta przyjęto jako równy odpowiednio: 0.001 (a), 0.002 (b), 0.005 (c), 0.01 (d), 0.02 (e) [ml]. W pierwszym rzędzie dodatkowo dołączono wyniki otrzymane dla $\delta V = 0.0$, $\delta E = 0.0$.



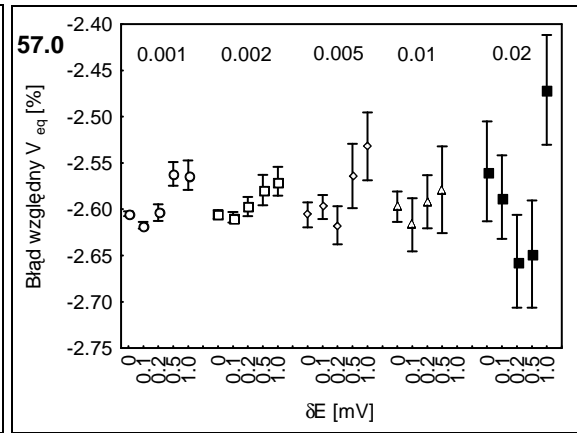
Rys. 14.24. Metoda Grana II uproszczona dla układu Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi < \Phi_{eq}$. Wykres słupkowy zależności średniego błędu oznaczenia z uzyskany na podstawie wyników $N = 20$ serii pomiarowych od współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] oraz dokładności rejestracji potencjału (δE [mV]). Wielkość maksymalnego błędu popełnianego przy dozowaniu kolejnych porcji titranta przyjęty jako równy odpowiednio: 0.001 (a), 0.002 (b), 0.005 (c), 0.01 (d), 0.02 (e) [ml]. W pierwszym rzędzie dodatkowo dołączono wyniki otrzymane dla $\delta V = 0.0$, $\delta E = 0.0$.



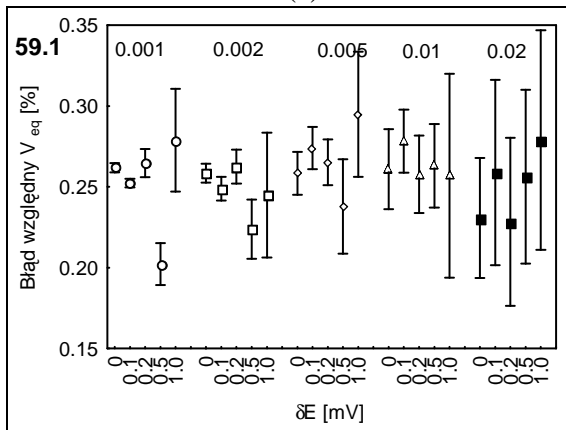
Rys. 14.25. Metoda Grana II uproszczona dla układu Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi > \Phi_{eq}$. Wykres słupkowy zależności średniego błędu oznaczenia (z) uzyskany na podstawie wyników $N = 20$ serii pomiarowych od współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] oraz dokładności rejestracji potencjału δE [mV]. Wielkość maksymalnego błędu popełnianego przy dozowaniu kolejnych porcji titranta przyjęty jako równy odpowiednio: 0.001 (a), 0.002 (b), 0.005 (c), 0.01 (d), 0.02 (e) [ml]. W pierwszym rzędzie dodatkowo dołączono wyniki otrzymane dla $\delta V = 0.0$, $\delta E = 0.0$.



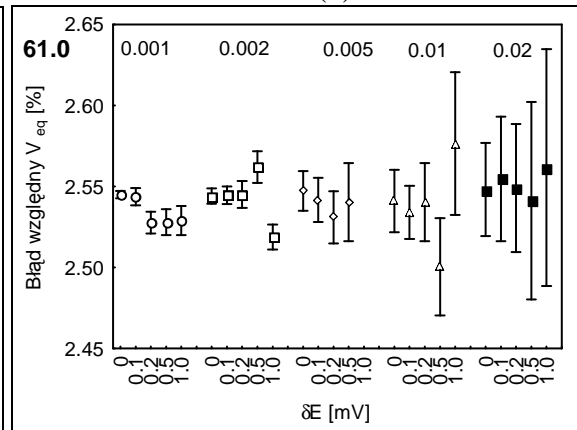
(a)



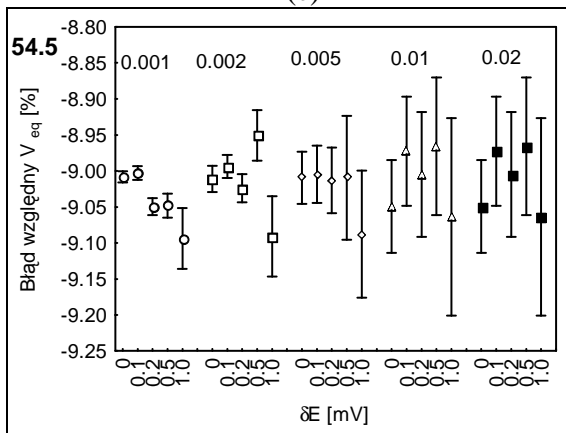
(b)



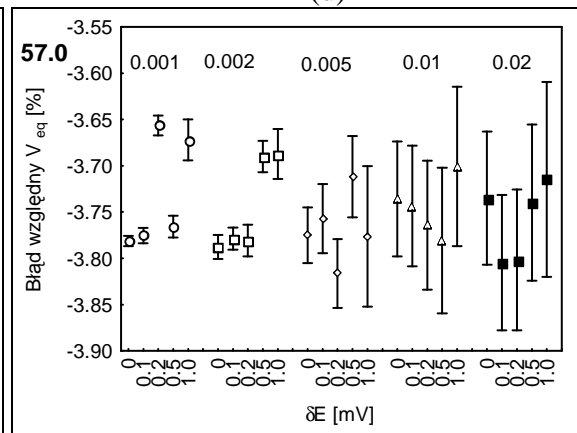
(c)



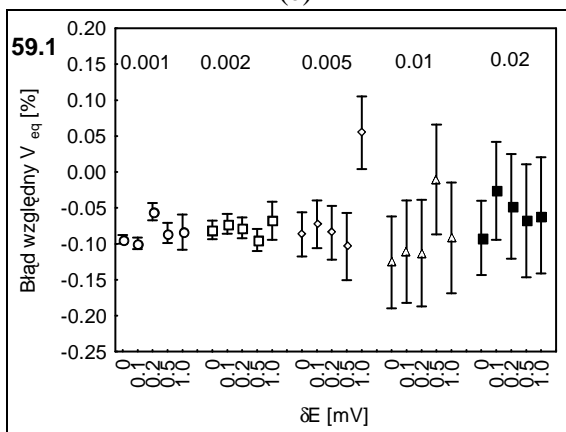
(d)



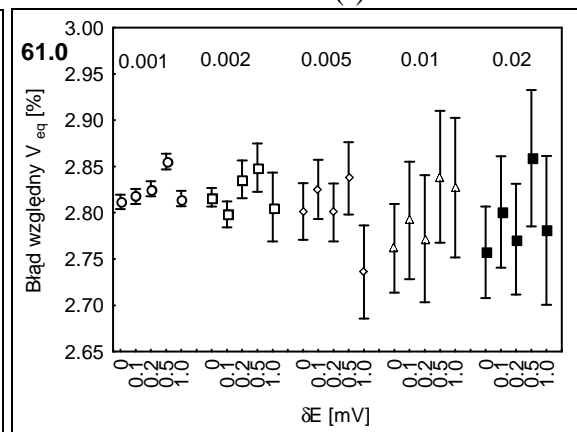
(e)



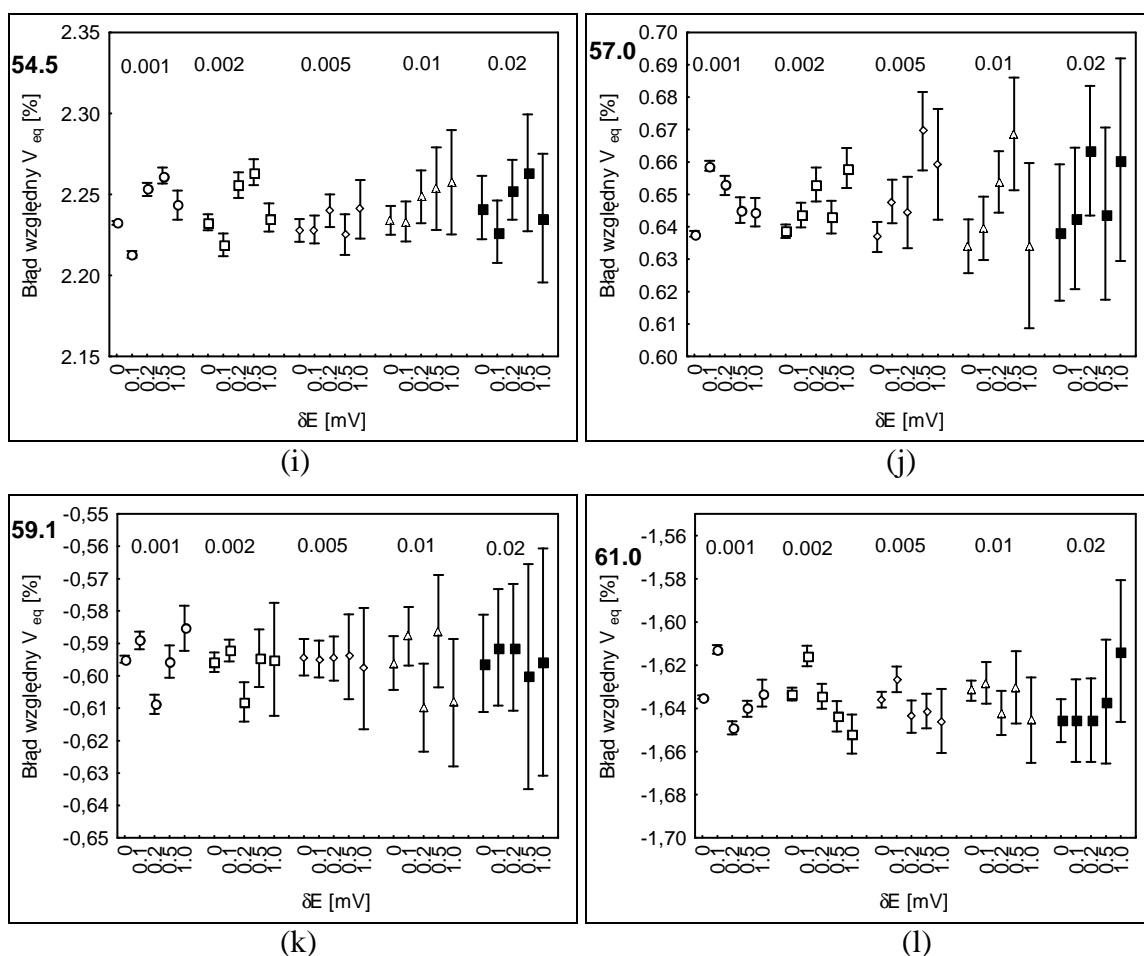
(f)



(g)



(h)



Rys. 14.26. Metoda Grana II uproszczona. Wartości średnie serii $N = 20$ równoległych oznaczeń wraz z odpowiadającymi im przedziałami ufności. Na rysunkach składowych przedstawiono kolejne serie otrzymane dla poszczególnych wartości maksymalnego błędu związanego z dodatkiem kolejnych porcji titranta δV , którego wartość zaznaczono nad poszczególnymi seriami, przy różnej wartości błędu związanego z dokładnością rejestracji potencjału δE , którego wartości podano na osi odciętych. Wyniki otrzymano przy czterech różnych wartościach współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV], podanym na każdym z wykresów, odpowiednio dla układu Fe(II) – $KMnO_4$ (a – d), Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (e – h) i $\Phi > \Phi_{eq}$ (i – l).

Na podstawie przeprowadzonych badań dotyczących wyznaczania punktu końcowego miareczkowania metodą Grana II w wersji uproszczonej daje się zauważyć, że na końcowy wynik oznaczania wpływa wiele czynników. Niektóre z nich omówiono w oparciu o przeprowadzone symulacje. Uzyskane wyniki charakteryzują się bardzo dobrą precyzją, o czym świadczą wąskie przedziały ufności dla odpowiednich wartości średnich. Zarówno zmiany maksymalnego błędu δV jak i błędu δE nie wpływają w zasadniczy sposób na zmianę średniego błędu oznaczania (z). Istotny jest natomiast wpływ współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ . Powoduje to, że słupki błędów otrzymywane dla tych samych wartości ϑ charakteryzują się niemal identyczną wysokością (Rys. 14.23–14.25). Z kolei na podstawie analizy Rys. 14.26 łatwo zauważyć,

że zwiększenie poziomu niedokładności podczas dodatku kolejnych porcji titranta i odczytanie wartości potencjału wpływa na zwiększenie poszczególnych przedziałów ufności. Średnia arytmetyczna uzyskiwanych wyników pozostaje w przybliżeniu na stałym poziomie, zwiększa się natomiast wartość odchylenia standardowego średniej, co powoduje poszerzenie odpowiednich przedziałów ufności.

Na bazie wykonanych obliczeń, można stwierdzić, że metoda Grana II w wersji uproszczonej pozwala na uzyskiwanie dokładnych wyników, dla których błąd względny nie przekracza 1% jedynie w przypadku oznaczeń dla nernstowskiej wartości współczynnika ϑ . Gdy rzeczywista wartość ϑ odbiega od wartości nernstowskiej otrzymane wyniki obarczone są błędem tym większym, im większa jest różnica między nachyleniem rzeczywistym i nernstowskim. Zależy ono również od przyjętego zakresu punktów pomiarowych, stężenia (C_a) kwasu siarkowego w titrandzie, natomiast w nieznacznym stopniu zależy od wielkości błędów δV , δE .

15. METODA GRANA II W WERSJI PEŁNEJ

W przypadku metody Grana II w wersji uproszczonej, omówionej w Rozdziale 14, zakładano, że odpowiednie wartości wyrażeń $\ln(b_3/b_2)$ i $\ln(b_4/b_3)$ w równaniach (14.15), (14.25), (14.38) mają wartość stałą. Wydaje się, że korzystniejszym i bardziej dokładnym rozwiązaniem powinno być przyjęcie, że powyższe wielkości są liniowymi funkcjami objętości dodanego titranta. Poszczególne funkcje otrzymane przy zastosowaniu takiego przybliżenia nazwano umownie funkcjami Grana II w wersji pełnej. Odpowiednie równania dla wszystkich trzech rozważanych przypadków zostaną wyprowadzone w oparciu o równania przedstawione w Rozdziale 14. W odpowiednich zależnościach zastosowano indeksy (1, 2, 3) odpowiednio dla przypadków Fe(II) – KMnO₄, Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$ oraz Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{eq}$.

W pierwszym przypadku, dla układu Fe(II) – KMnO₄ w oparciu o równanie (14.15) przyjęto założenie (patrz Rys. 14.1):

$$\ln\left(\frac{b_3}{b_2}\right) = \alpha_1 - \beta_1 V \quad (15.1)$$

po przekształceniu otrzymano:

$$\frac{b_3}{b_2} = e^{\alpha_1} \cdot e^{-\beta_1 V} \quad (15.2)$$

następnie po rozwinięciu drugiej części równania (15.2) w szereg Maclaurina i ograniczeniu się jedynie do dwóch członów dostajemy:

$$e^{-\beta_1 V} \approx 1 - \beta_1 V \quad (15.3)$$

Po podstawieniu (15.2 – 15.3) do (14.15) i oznaczając:

$$\gamma_1 = 10^{-AE_0} \cdot e^{\alpha_1} \quad (15.4)$$

otrzymano kwadratowe równanie regresji:

$$V \cdot 10^{-AE} = A_1 V^2 - B_1 V + C_1 \quad (15.5)$$

gdzie:

$$A_1 = \gamma_1 \beta_1 \quad B_1 = \gamma_1 (V_{eq} \beta_1 + 1) \quad C_1 = \gamma_1 V_{eq} \quad (15.6)$$

Na podstawie odpowiednio wygenerowanych par punktów (V_j , E_j) wyznaczano poszczególne parametry równania (15.5). Objętość punktu równoważnikowego V_{eq} obliczono z zależności (15.6), skąd otrzymano równanie kwadratowe względem V_{eq} :

$$A_1 V_{eq}^2 - B_1 V_{eq} + C_1 = 0 \quad (15.7)$$

z którego po rozwiązaniu otrzymano:

$$V_{\text{eq}} = \frac{B_1 - \sqrt{B_1^2 - 4 \cdot A_1}}{2 \cdot A_1} \quad (15.8)$$

$$V_{\text{eq}} = \frac{B_1 + \sqrt{B_1^2 - 4 \cdot A_1}}{2 \cdot A_1} \quad (15.9)$$

Wartość V_{eq} wyznaczano z równania (15.8), gdyż drugi z pierwiastków równania kwadratowego przyjmuje zbyt wysoką, pozbawioną sensu fizycznego wartość.

Funkcję Grana dla drugiego z rozważanych przypadków wyprowadzono opierając się o równanie (14.25). Końcową postać równania dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$ otrzymuje się analogicznie jak w u przypadku układu Fe(II) – KMnO₄. Na wstępie przyjęto założenie (patrz Rys. 14.2):

$$\ln\left(\frac{b_3}{b_2}\right) = \alpha_2 + \beta_2 V \quad (15.10)$$

z której po przekształceniu otrzymano:

$$\frac{b_3}{b_2} = e^{\alpha_2} \cdot e^{\beta_2 V} \quad (15.11)$$

Następnie rozwijając drugą część równania (15.11) w szereg Maclaurina i ograniczając się jedynie do dwóch członów dostajemy:

$$e^{\beta_2 V} \approx 1 + \beta_2 V \quad (15.12)$$

Po podstawieniu (15.11 – 15.12) do (14.25) i oznaczeniu:

$$\gamma_2 = 10^{-AE_0} \cdot e^{\alpha_2} \quad (15.13)$$

otrzymano kwadratowe równanie regresji:

$$V \cdot 10^{-AE} = -A_2 V^2 + B_2 V + C_2 \quad (15.14)$$

gdzie:

$$A_2 = \gamma_2 \beta_2 \quad B_2 = \gamma_2 (V_{\text{eq}} \beta_2 - 1) \quad C_2 = \gamma_2 V_{\text{eq}} \quad (15.15)$$

Na podstawie odpowiednio wygenerowanych par punktów (V_j, E_j) wyznaczano poszczególne parametry równania (15.14). Objętość punktu równoważnikowego V_{eq} obliczano z zależności (15.15), skąd otrzymano równanie kwadratowe względem V_{eq} :

$$A_2 V_{\text{eq}}^2 - B_2 V_{\text{eq}} - C_2 = 0 \quad (15.16)$$

Po jego rozwiązaniu otrzymano:

$$V_{\text{eq}} = \frac{B_2 - \sqrt{B_2^2 + 4 \cdot A_2}}{2A_2} \quad (15.17)$$

$$V_{\text{eq}} = \frac{B_2 + \sqrt{B_2^2 + 4 \cdot A_2}}{2 \cdot A_2} \quad (15.18)$$

Wartość V_{eq} wyznaczano ze wzoru (15.18), gdyż w tym przypadku pierwszy z pierwiastków przyjmował wartości pozbawione sensu fizycznego.

Przy wyprowadzaniu zależności Grana II dla układu Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi > \Phi_{\text{eq}}$ oparto się o równanie (14.38). Na wstępie przyjęto założenie (patrz Rys. 14.3):

$$\ln\left(\frac{b_4}{b_3}\right) = \alpha_3 - \beta_3 V \quad (15.19)$$

z którego po przekształceniu otrzymano:

$$\frac{b_3}{b_4} = e^{-\alpha_3} \cdot e^{\beta_3 V} \quad (15.20)$$

następnie rozwijając człon $e^{\beta_3 V}$ w szereg Maclaurina:

$$e^{\beta_3 V} \approx 1 + \beta_3 V \quad (15.21)$$

a także oznaczając

$$\gamma_3 = 10^{\text{AE}0} \cdot e^{-\alpha_3} \cdot (1/V_{\text{eq}}) \quad (15.22)$$

Otrzymano stąd równanie regresji:

$$10^{\text{AE}} = A_3 \cdot V^2 + B_3 \cdot V - C_3 \quad (15.23)$$

gdzie:

$$A_3 = \gamma_3 \cdot \beta_3 \quad B_3 = \gamma_3(1 - \beta_3 \cdot V_{\text{eq}}) \quad C_3 = \gamma_3 \cdot V_{\text{eq}} \quad (15.24)$$

Powyższe parametry wyznaczano na podstawie komputerowo wygenerowanych par punktów (V_j, E_j), przy zastosowaniu metody najmniejszych kwadratów. Objętość punktu równoważnikowego V_{eq} obliczono z zależności (15.24), skąd otrzymano równanie kwadratowe względem V_{eq} :

$$A_3 \cdot V_{\text{eq}}^2 + B_3 \cdot V_{\text{eq}} - C_3 = 0 \quad (15.25)$$

Rozwiązanie powyższego równania stanowią:

$$V_{\text{eq}} = \frac{-B_3 - \sqrt{B_3^2 + 4 \cdot A_3 \cdot C_3}}{2 \cdot A_3} \quad (15.26)$$

$$V_{\text{eq}} = \frac{-B_3 + \sqrt{B_3^2 + 4 \cdot A_3 \cdot C_3}}{2 \cdot A_3} \quad (15.27)$$

Wartość objętości titranta w punkcie równoważnikowym miareczkowania obliczano ze wzoru (15.27), gdyż pierwszy z pierwiastków przyjmuje wartości ujemne.

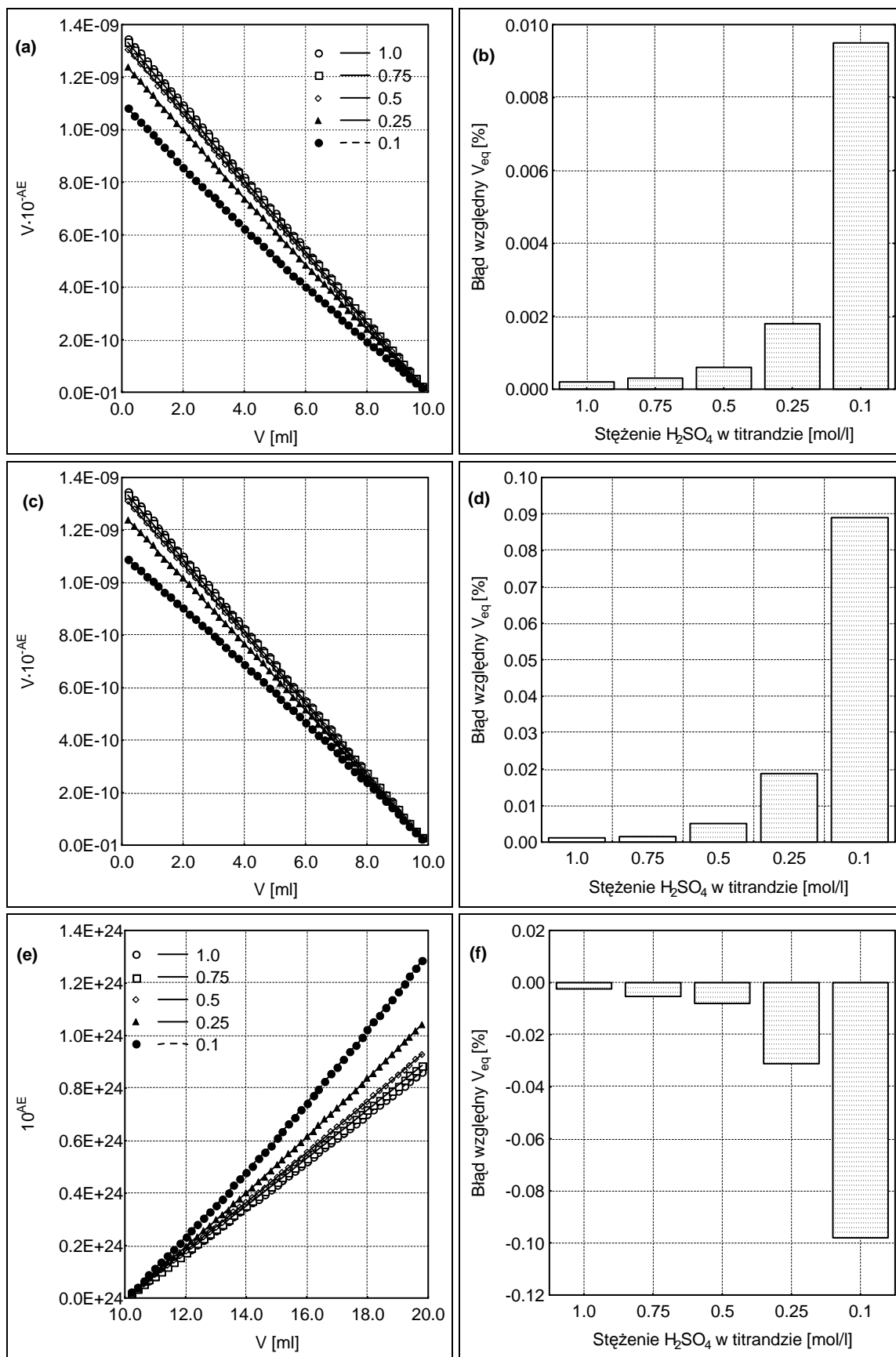
Wzory otrzymane dla metody Grana II w wersji pełnej dla wszystkich trzech rozważanych przypadków zebrano w Tab. 15.1. W badaniach symulacyjnych dotyczących metody Grana II w wersji pełnej, poszczególne etapy obliczeń wykonywano w kolejności analogicznej jak w przypadku metody Grana II w wersji uproszczonej.

Pierwszy etap stanowiło sprawdzenie wpływu stężenia kwasu siarkowego na dokładność uzyskiwanych wyników. Na Rys. 15.1 zaprezentowano wyniki obliczeń uzyskane odpowiednio dla układu Fe(II) – KMnO₄ dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (15.1a, b); układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (Rys. 15.1c, d) oraz układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{eq}$ (Rys. 15.1e, f) wartości stężenia H₂SO₄ podano w legendzie (Rys. 15.1a, c, e) lub obok odpowiedniego słupka błędu (Rys. 15.1b, d, f). Rys. 15.1a, c, e przedstawiają zależność odpowiedniej funkcji dla metody Grana II w wersji pełnej (patrz Tab. 15.1) w zależności od objętości dodanego titranta V [ml] wraz z dopasowanymi liniami regresji. Na Rys. 15.1b, d, f przedstawiono błąd względny, jaki odpowiada poszczególnym oznaczeniom.

Tab. 15.1. Końcowe zależności otrzymane dla metody Grana II w wersji pełnej w układzie Fe(II) – KMnO₄, oraz w układzie Fe(II) – Ce(IV).

Przypadek	Założenie	Postać funkcji	Wyznaczane parametry równania	Sposób obliczania V _{eq}
Fe(II) – KMnO ₄ $\Phi < \Phi_{eq}$	$\ln(b_3/b_2) =$ $\alpha_1 - \beta_1 \cdot V$	$V \cdot 10^{-AE} =$ $A_1 V^2 - B_1 V + C_1$ (15.5)	$A_1 = \gamma_1 \beta_1$ $B_1 = \gamma_1 (V_{eq} \beta_1 + 1)$ $C_1 = \gamma_1 V_{eq}$	$V_{eq} = \frac{B_1 - \sqrt{B_1^2 - 4 \cdot A_1 \cdot C_1}}{2A_1}$
Fe(II) – Ce (IV) $\Phi < \Phi_{eq}$	$\ln(b_3/b_2) =$ $\alpha_2 + \beta_2 \cdot V$	$V \cdot 10^{-AE} =$ $-A_2 V^2 + B_2 V + C_2$ (15.14)	$A_2 = \gamma_2 \beta_2$ $B_2 = \gamma_2 (V_{eq} \beta_2 - 1)$ $C_2 = \gamma_2 V_{eq}$	$V_{eq} = \frac{B_2 - \sqrt{B_2^2 + 4 \cdot A_2 \cdot C_2}}{2A_2}$
Fe(II) – Ce (IV) $\Phi > \Phi_{eq}$	$\ln(b_4/b_3) =$ $\alpha_3 - \beta_3 \cdot V$	$10^{AE} =$ $A_3 V^2 + B_3 V - C_3$ (15.23)	$A_3 = \gamma_3 \cdot \beta_3$ $B_3 = \gamma_3 (1 - \beta_3 \cdot V_{eq})$ $C_3 = \gamma_3 \cdot V_{eq}$	$V_{eq} = \frac{-B_3 + \sqrt{B_3^2 + 4 \cdot A_3 \cdot C_3}}{2A_3}$

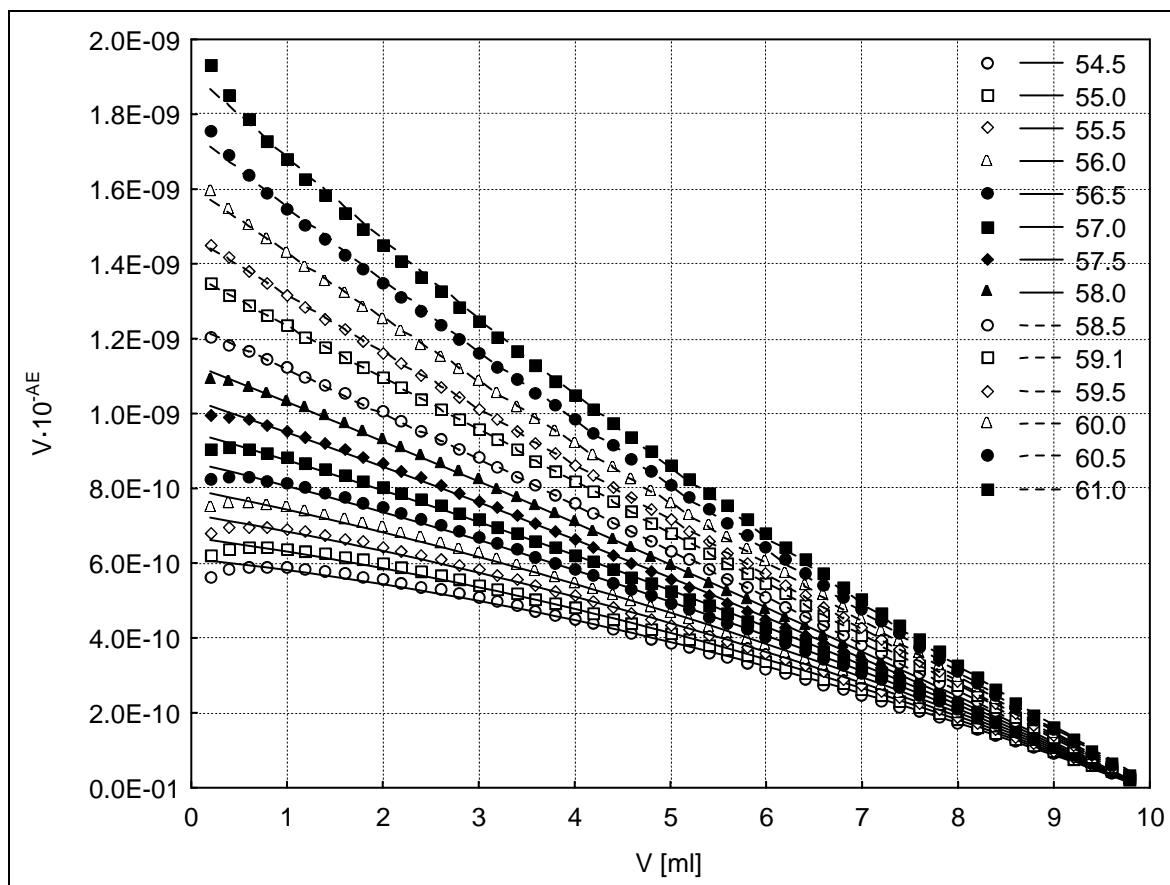
Obliczone wartości funkcji Grana II w wersji uproszczonej są dokładnie takie same jak w przypadku metody Grana II w wersji pełnej. W przypadku metody Grana II w wersji uproszczonej przyjmowany jest model liniowy, natomiast w przypadku metody Grana II w wersji pełnej przyjmowana jest odpowiednia funkcja kwadratowa względem objętości dodanego titranta (porównaj Tab. 14.1 z Tab. 15.1 oraz Rys. 14.4 z Rys. 15.1). Z analizy wyników przedstawionych na Rys. 15.1 można stwierdzić, że stężenie kwasu siarkowego wpływa na wartość błędu względnego oznaczeń. Występuje tutaj efekt podobny do stwierdzonego w przypadku metody Grana II w wersji uproszczonej, mianowicie zmniejszanie stężenia kwasu siarkowego powoduje wzrost błędów. Jednak pomimo wygięcia odpowiednich zależności funkcyjnych wartości otrzymywanych błędów względnych dla poszczególnych oznaczeń są na niskim poziomie, który nie przekracza 0.1 [%]. Uzyskano zatem ponad 10-krotne zwiększenie dokładności otrzymywanych wyników w porównaniu do metody Grana II w wersji uproszczonej. Zastosowanie modeli opartych na równaniach kwadratowych pozwala na uzyskanie lepszego dopasowania, a w efekcie końcowym na daleko idącą redukcję wpływu stężenia kwasu siarkowego zawartego w titrandzie na dokładność oznaczeń.



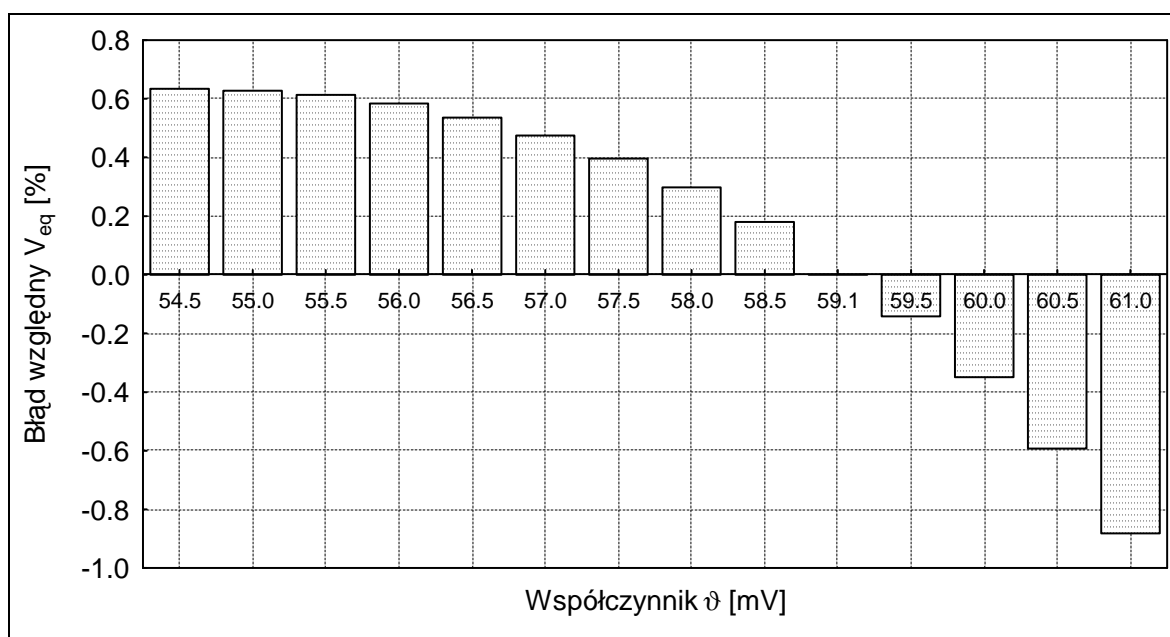
Rys. 15.1. Wpływ stężenia H_2SO_4 (C_a) zawartego w titrandzie na wyniki oznaczania metodą Grana II w wersji pełnej, dla przypadku $Fe(II) - KMnO_4$ dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (a, b), $Fe(II) - Ce(IV)$ dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (c, d) oraz $Fe(II) - Ce(IV)$ dla $\Phi > \Phi_{eq}$ (e, f). Szczegóły w tekście.

W dalszych obliczeniach przyjęto najwyższe stężenie kwasu siarkowego zawartego w titrandzie równe 1.0 [mol/l].

W kolejnym etapie sprawdzono wpływ przyjęcia różnej od nernstowskiej wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ na dokładność wyników oznaczeń. Na Rys. 15.2–15.4 przedstawiono wyniki przeprowadzonych obliczeń dla poszczególnych rozważanych przypadków, odpowiednio dla układu Fe(II) – KMnO_4 (Rys. 15.2); Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$ (Rys. 15.3); Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi > \Phi_{\text{eq}}$ (Rys. 15.4). Stężenia i objętości roztworów przyjęto takie jak to podano na str. 83. Objętość porcji dodawanego titranta (ΔV) wynosiła 0.2 [ml]. Na Rys. 15.2a, 15.3a, 15.4a, przedstawiono odpowiednie funkcje Grana wraz z dopasowanymi liniami regresji dla odpowiednich wartości ϑ podanych w legendzie. Na Rys. 15.2b, 15.3b, 15.4b w postaci słupków przedstawiono błędy odpowiadające różnym wartości ϑ . Wartości tych błędów odpowiadają poszczególnym liniom regresji na Rys. 15.2a, 15.3a, 15.4a.

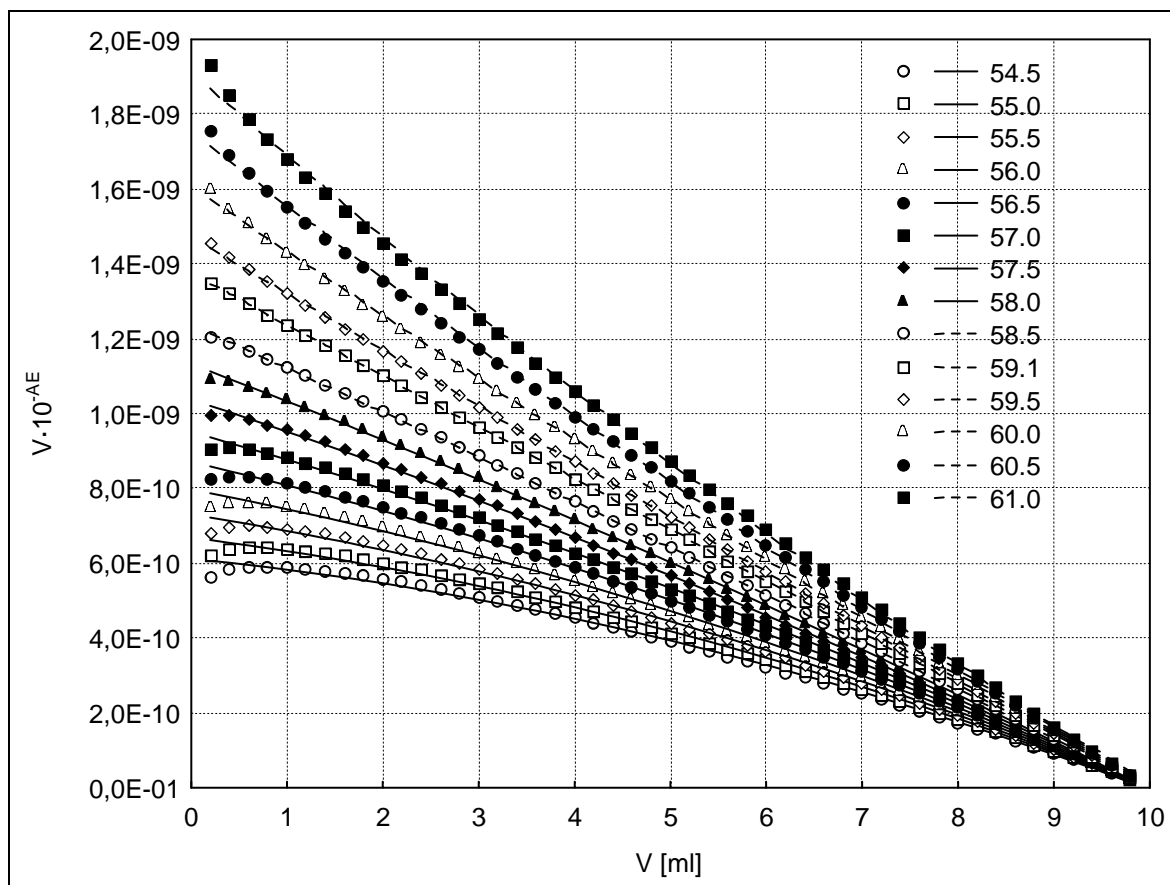


(a)

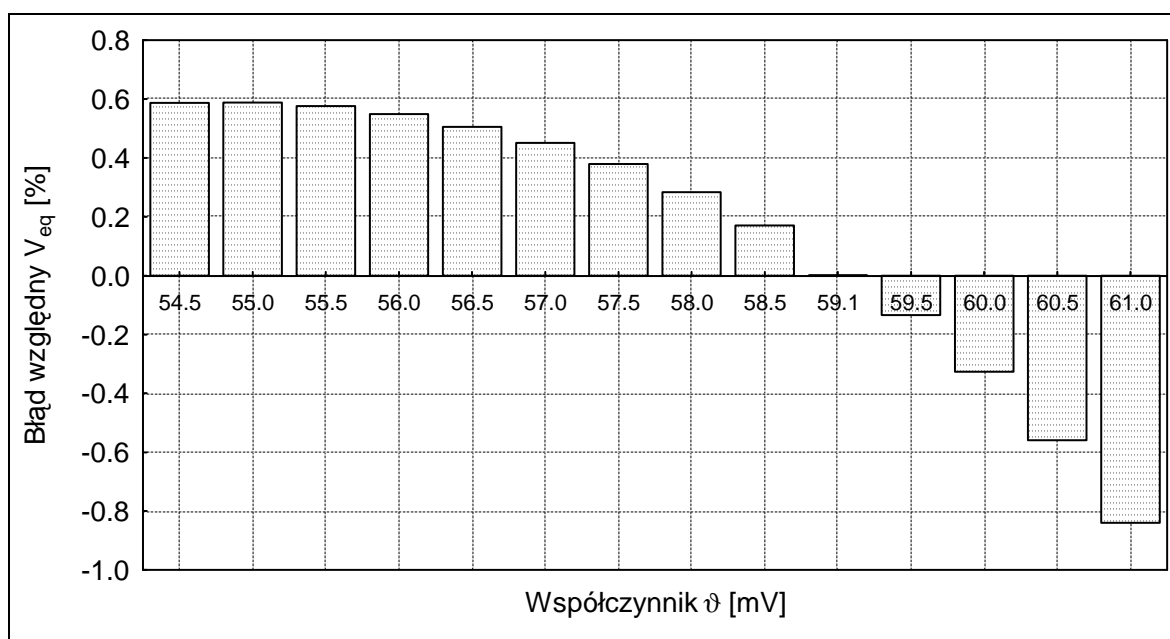


(b)

Rys. 15.2. Wyznaczone teoretycznie funkcje dla metody Grana II pełnej w układzie Fe(II) – KMnO_4 ($\Phi < \Phi_{eq}$) wraz z dopasowanymi liniami regresji, otrzymane przy różnych wartościach współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] (a) oraz odpowiadające im wartości błędu względnego V_{eq} (b). W legendzie (a) i przy odpowiednim słupku błędu (b) podano wartości współczynnika ϑ [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.02$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml].

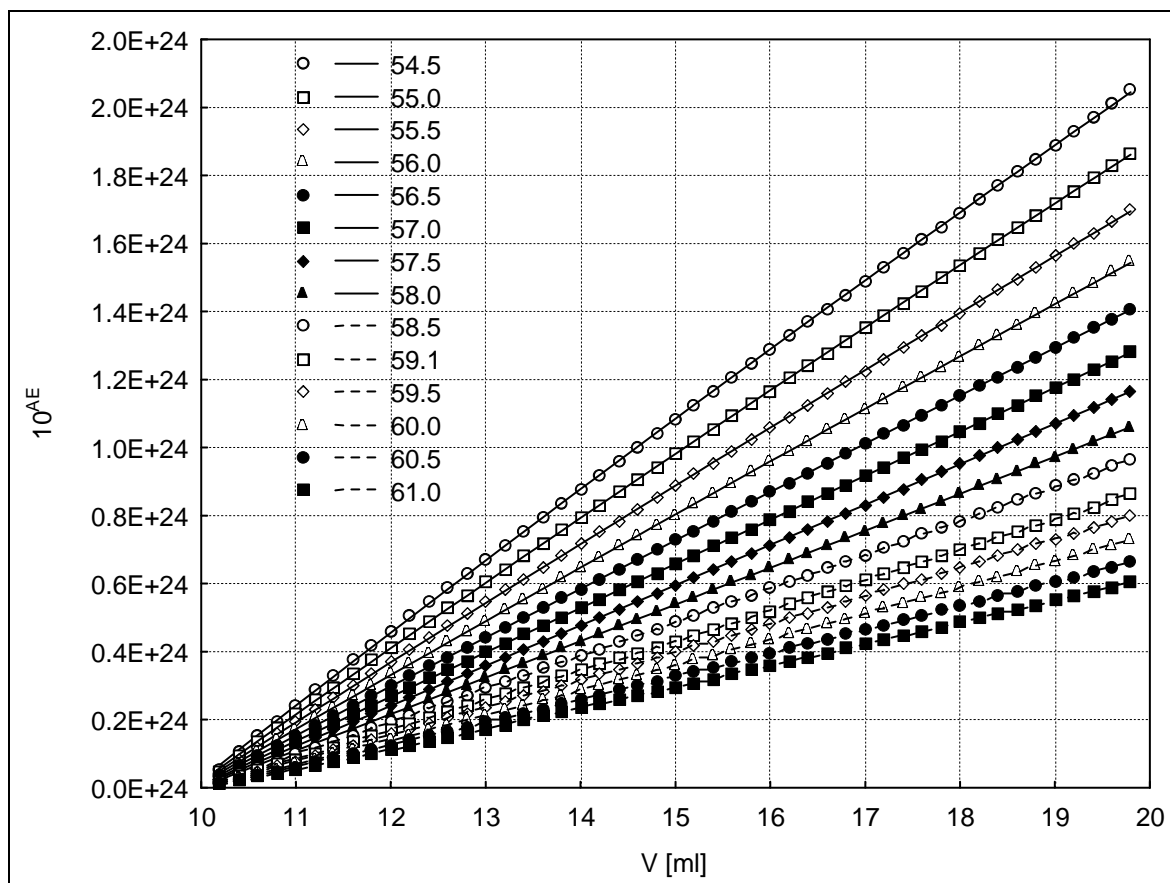


(a)

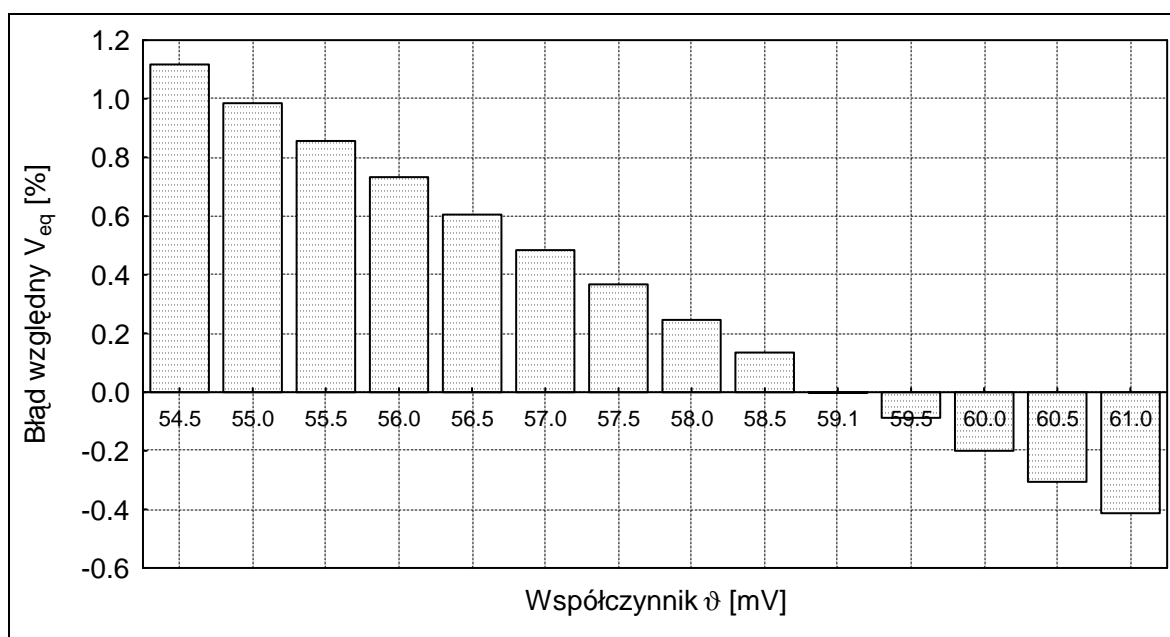


(b)

Rys. 15.3. Wyznaczone teoretycznie funkcje dla metody Grana II pełnej w układzie Fe(II) – Ce(IV) ($\Phi < \Phi_{eq}$) wraz z dopasowanymi liniami regresji, otrzymane przy różnych wartościach współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej θ [mV] (a) oraz odpowiadające im wartości błędu względnego V_{eq} (b). W legendzie (a) i przy odpowiednim słupku błędu (b) podano wartości współczynnika θ [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml].



(a)



(b)

Rys. 15.4. Wyznaczone teoretycznie funkcje dla metody Grana II pełnej w układzie Fe(II) – Ce(IV) ($\Phi > \Phi_{eq}$) wraz z dopasowanymi liniami regresji, otrzymane przy różnych wartościach współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] (a) oraz odpowiadające im wartości błędu względnego V_{eq} (b). W legendzie (a) i przy odpowiednim słupku błędu (b) podano wartości współczynnika ϑ [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml].

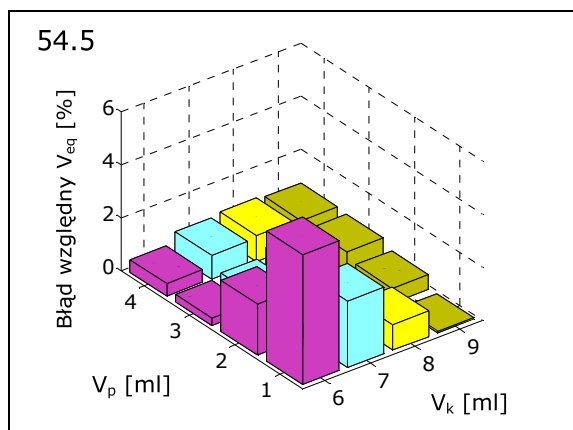
Daje się zauważyć, że poszczególne linie regresji ściślej przylegają do odpowiednich wartości funkcji Grana II w wersji pełnej dla wszystkich trzech rozpatrywanych przypadków niż dla metody Grana II w wersji uproszczonej (patrz Rys. 14.5 – 14.7). Jest to szczególnie dobrze widoczne dla skrajnych wartości współczynników ϑ . Podobnie jak w przypadku badań nad wpływem stężenia kwasu siarkowego, tak i tu stwierdza się znaczną redukcję błędu względnego dla V_{eq} . Otrzymywane błędy oznaczeń nie przekraczają 1.5 % w całym badanym zakresie zmian współczynnika ϑ . Dla przypadków $\Phi < \Phi_{eq}$ zmniejszenie to jest w przybliżeniu 10-krotne, natomiast dla przypadku $\Phi > \Phi_{eq}$ około 2-krotne. Różnice te są zapewne spowodowane różnym stopniem wygięcia odpowiednich krzywych przed i za skokiem miareczkowania. Funkcje dla $\Phi > \Phi_{eq}$ posiadają dużo mniejszą krzywiznę niż krzywe dla $\Phi < \Phi_{eq}$.

Podobnie jak w przypadku metody Grana II w wersji uproszczonej przy $\Phi < \Phi_{eq}$, tak i w przypadku metody Grana II w wersji pełnej, minimum otrzymywanego błędu oznaczania odpowiada nernstowskiej wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ . Dodatkowo dla $\Phi > \Phi_{eq}$ minimum to również odpowiada wartości nernstowskiej, odmiennie niż w przypadku metody Grana II w wersji uproszczonej, gdzie minimum to było przesunięte do wartości 58.0 [mV]. Sugeruje to, że bardzo duże błędy oznaczeń dla metody Grana II w wersji uproszczonej, szczególnie widoczne dla krańcowych wartości ϑ , są spowodowane łącznym wpływem błędów związanych:

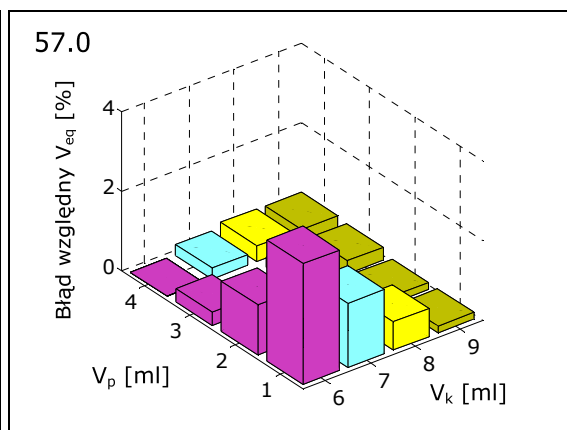
- ze stosowaniem założeń upraszczających zakładających stałość wartości wielkości b_3/b_2 i b_4/b_3
- przyjęciem nienernstowskich wartości współczynnika ϑ .

Opisywane w pracy [157] wygięcie wykresów przedstawiających odpowiednie funkcje Grana II (14.43) dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$ pozwala przypuszczać, że przeprowadzane pomiary mogły być wykonywane dla wartości współczynnika ϑ znacznie odbiegającej od wartości nernstowskiej. Dodatkowo, w równaniu (14.43) autorzy w oparciu o zbyt uproszczone wyprowadzenie, nieświadomie zakładają stałą wartość współczynnika b_3/b_2 równą jedności. Powoduje to konieczność odrzucenia dużej liczby wyników z pierwszej części krzywej miareczkowania. Tymczasem podejście zastosowane w ramach niniejszej pracy rozpatrywanych zagadnień i zastosowane poprawki (metoda Grana II w wersji pełnej) wskazują na możliwość wykorzystania nawet punktów z zakrzywionej części odpowiedniej funkcji Grana.

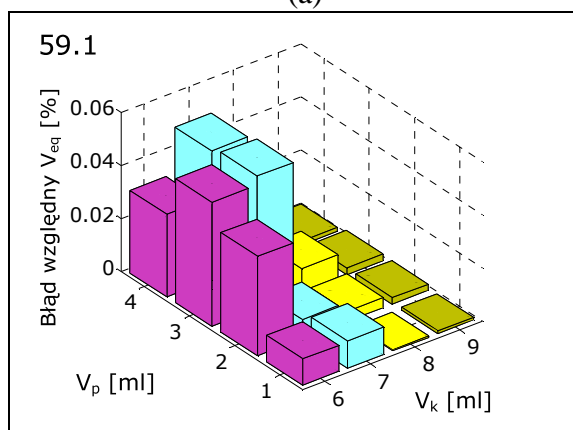
W kolejnym etapie obliczeń sprawdzono, jak wybór zakresu krzywej miareczkowania, z którego wyniki służą do wyznaczania punktu równoważnikowego za pomocą metody Grana II w wersji pełnej wpływa dokładność symulowanych oznaczeń. W obliczeniach ograniczono się do czterech linii przedstawionych na Rys. 14.10. Funkcje Grana wyznaczano jedynie w wybranych zakresach, aby w przybliżeniu można było wyznaczyć zakres objętości, w którym uzyskiwane są najlepsze wyniki. Na Rys. 15.5 przedstawiono wyniki symulacji otrzymane odpowiednio dla układu Fe(II) – KMnO₄ dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (15.5a – d), Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (15.5 e – h), Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{eq}$ (15.5 i – l), dla różnych zakresów odpowiednich krzywych. Na pierwszej osi zaznaczono początkową objętość dodanego titranta (V_p), na drugiej osi zaznaczono objętość końcową (V_k). Wysokości słupków określają wielkość błędów dla odpowiednich par (V_p , V_k).



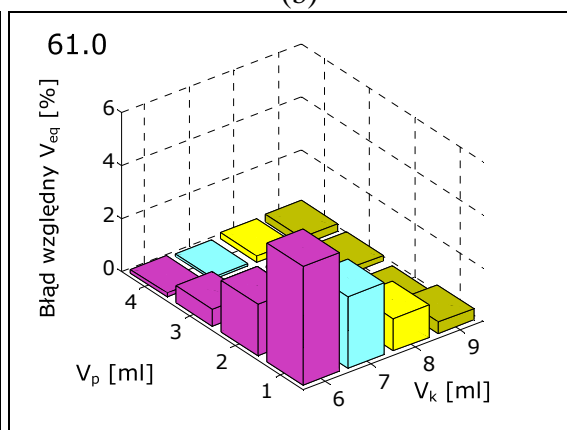
(a)



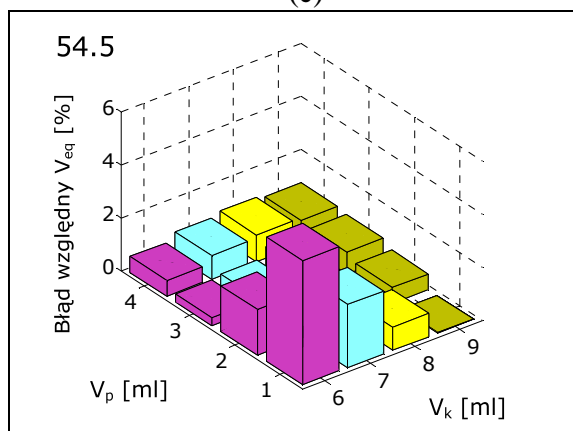
(b)



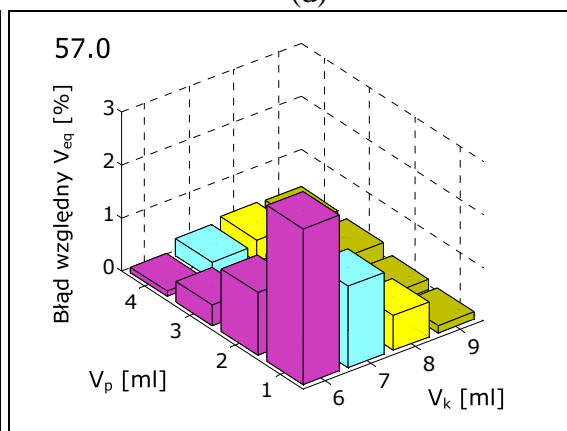
(c)



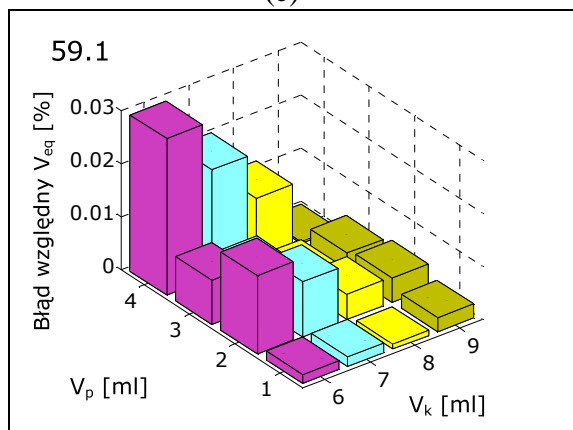
(d)



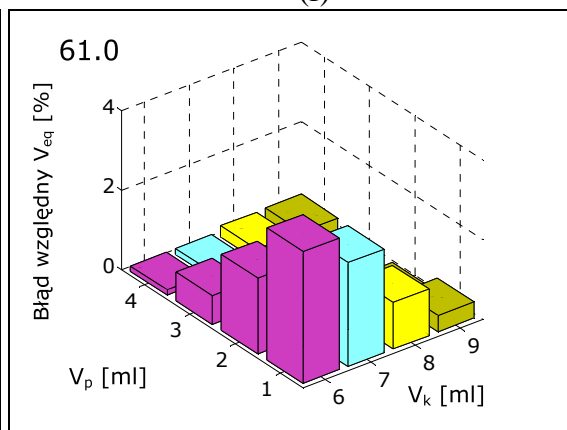
(e)



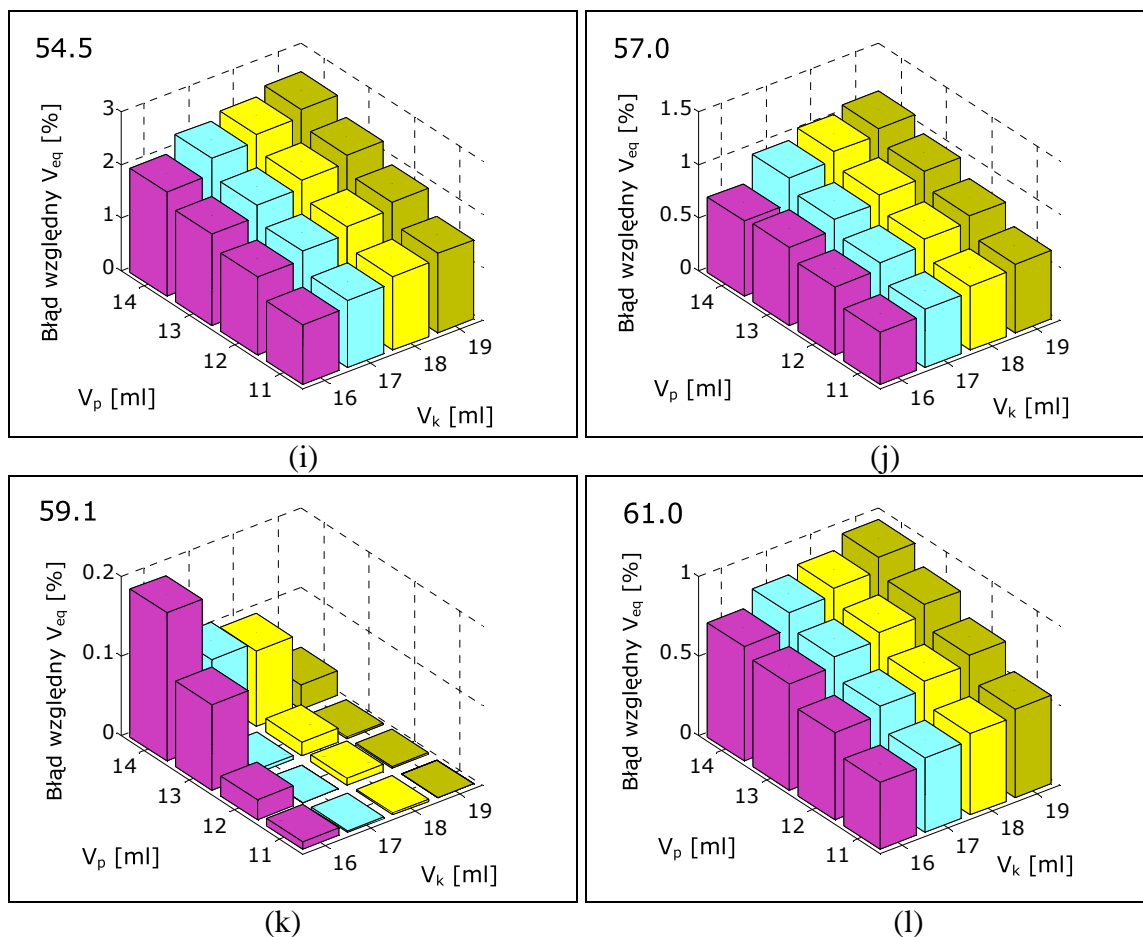
(f)



(g)



(h)

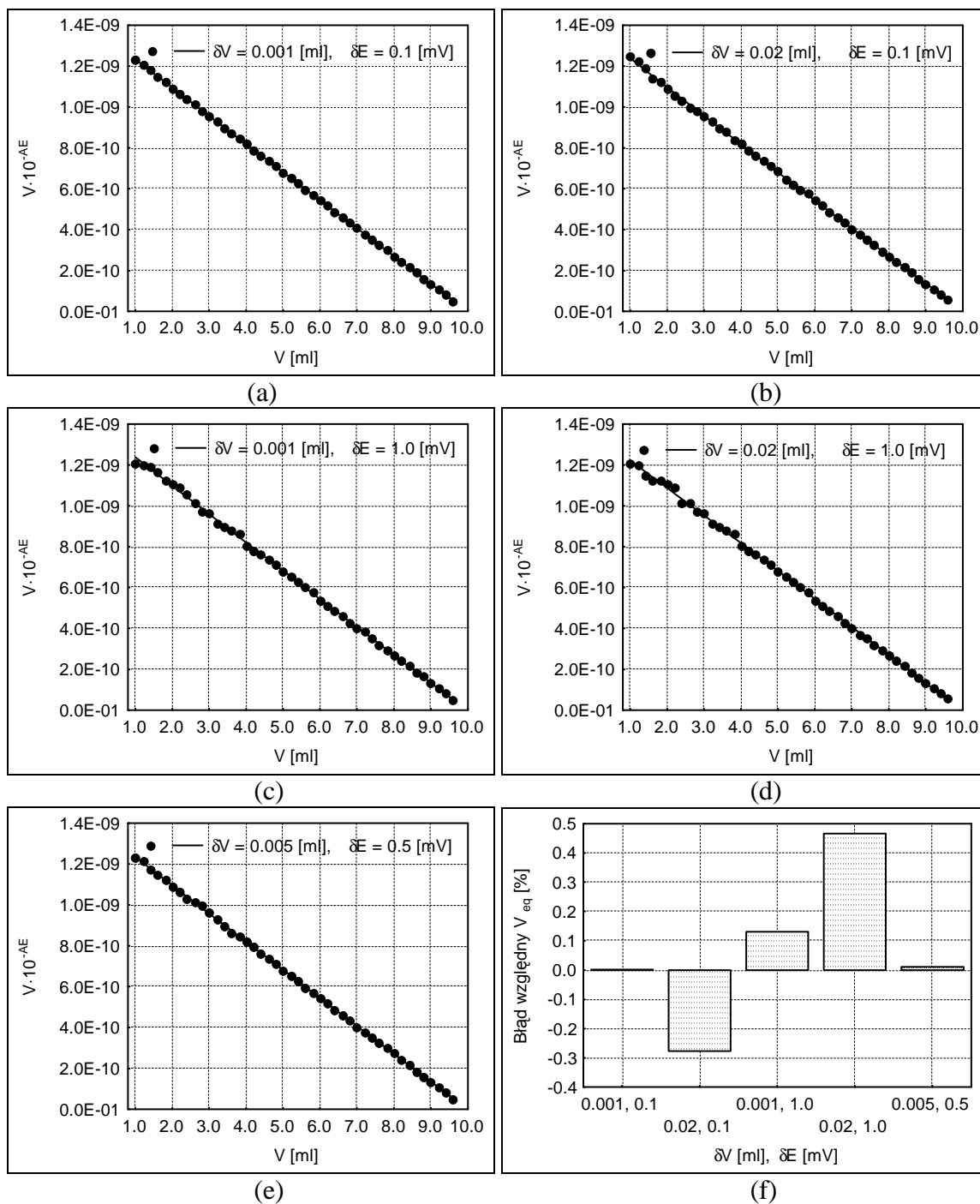


Rys. 15.5. Metoda Grana II w wersji pełnej. Wpływ wyboru zakresu punktów pomiarowych na wartość błędu względnego V_{eq} odpowiednio dla układu Fe(II) – $KMnO_4$ dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (a – d), Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (e – h) i $\Phi > \Phi_{eq}$ (i – l). Wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] podano na poszczególnych rysunkach składowych. Przyjęte stężenia i objętości roztworów podano na str. 83. Objętość porcji titranta (ΔV) wynosiła 0.2 [ml].

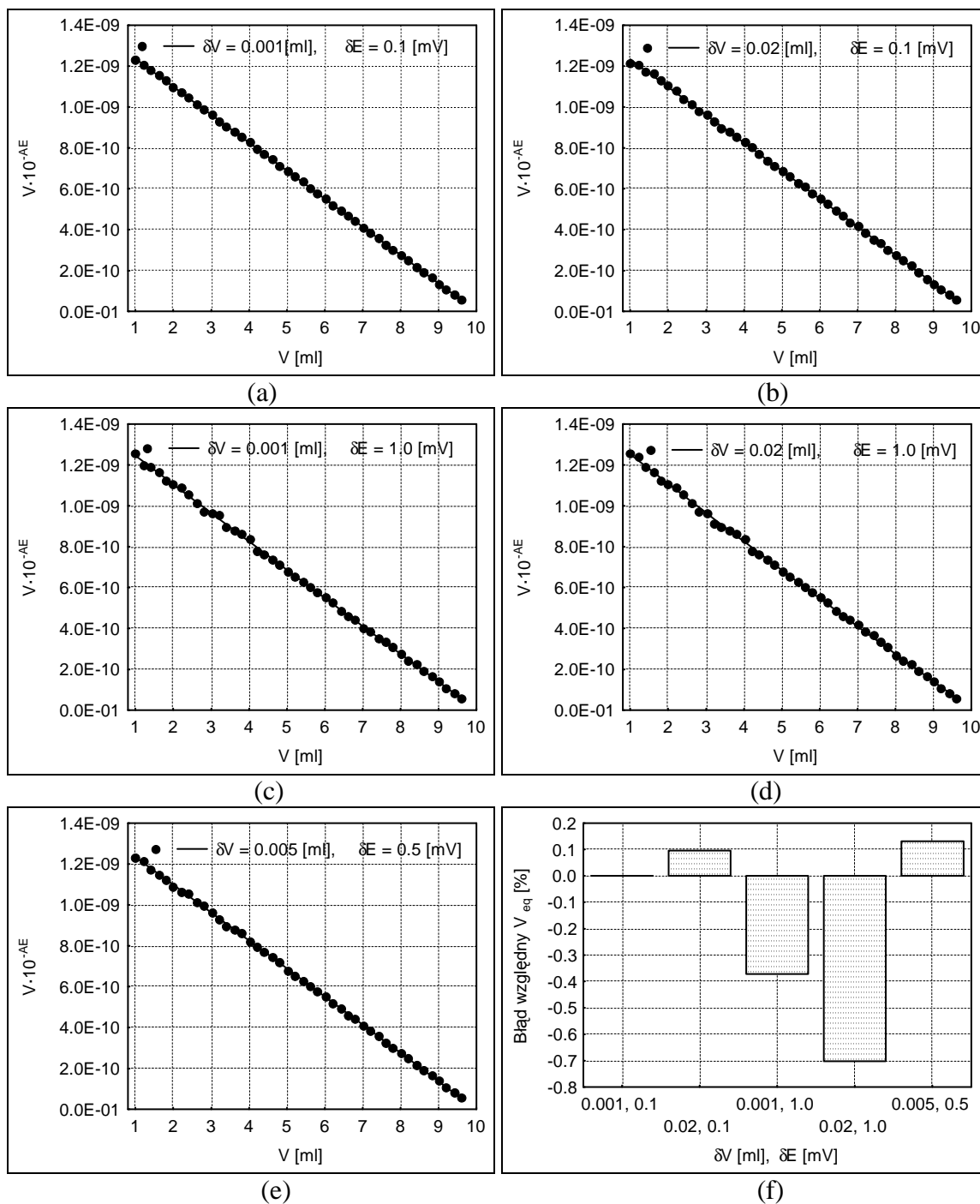
Wartości błędu względnego w ocenie V_{eq} dla metody Grana II w wersji uproszczonej, przedstawione na Rys. 15.5 nie przekraczają 5 %. Widoczna jest wyraźna zależność dokładności oznaczenia od wartości przyjętego współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej. Przyjęcie nernstowskiej wartości ϑ powoduje, że uzyskiwane wyniki obarczone są błędami na poziomie setnych części procenta dla wszystkich rozpatrywanych zakresów. W obu przypadkach, przed skokiem na krzywej miareczkowania korzystne jest odrzucanie punktów z pierwszej części krzywej miareczkowania. Uwzględnianie punktów z tego zakresu, z jednoczesnym ograniczeniem liczby punktów od strony skoku krzywej miareczkowania, powoduje duży wzrost błędu względnego V_{eq} . Podobnie dla przypadku Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{eq}$ uwzględnianie punktów z końcowej części krzywej miareczkowania powoduje pogorszenie dokładności uzyskiwanych wyników oznaczania.

Porównując wyniki przedstawione na Rys. 15.5 z wynikami otrzymanymi dla metody Grana II w wersji uproszczonej zaprezentowanymi na Rys. 14.12 można stwierdzić, że dla obu wariantów zachowane są te same tendencje. Otrzymywane wartości błędów względnych V_{eq} są jednak dużo mniejsze dla metody Grana II w wersji pełnej, co wskazuje na znaczną przewagę tego drugiego wariantu. W dalszym ciągu problem stanowi jednak istniejąca zależność dokładności oznaczeń od przyjętej wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej θ .

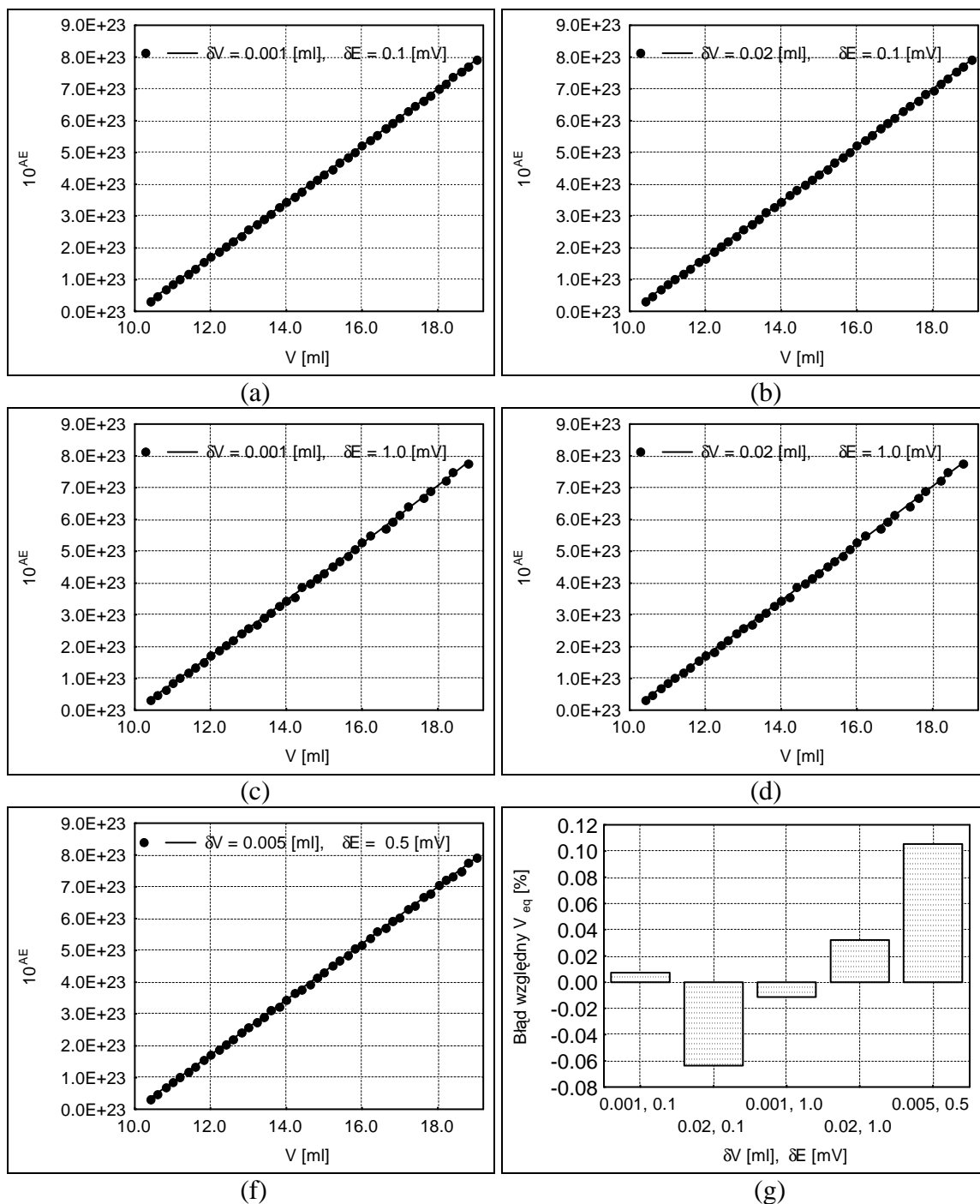
W kolejnym etapie przeprowadzono obliczenia, których celem było sprawdzenie wpływu błędu popełnianego podczas dozowania kolejnych porcji titranta δV [ml], oraz błędu związanego z dokładnością odczytu wartości potencjału δE [mV] na wartość błędu oznaczenia. Obliczenia wykonano w sposób analogiczny jak w badaniach dotyczących metody Grana II w wersji uproszczonej. Zostały one wykonane dla pięciu wybranych par poziomów (δV , δE) i dla nernstowskiej wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej. Symulacje przeprowadzono dla szerokiego zakresu objętości dodawanego titranta tj. 1.0 – 9.6 [ml] i objętości kolejnych porcji wynoszących 0.2 [ml]. Zebrane wyniki przedstawiono na Rys. 15.6–15.8 kolejno dla układu Fe(II) – $KMnO_4$ dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (Rys. 15.16), Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (Rys. 15.17), Fe(II) – Ce(IV) $\Phi > \Phi_{eq}$ (Rys. 15.18). Wartości funkcji Grana II w wersji uproszczonej (patrz Tab. 15.1) obliczone po dodatku kolejnych porcji titranta w zależności od objętości dodanego titranta V wraz z odpowiednio dopasowanymi liniami regresji pokazano na rysunkach a–e, wartości błędu względnego V_{eq} popełnianego dla poszczególnych wartości ($\delta V, \delta E$) przedstawiono na rysunkach f. Wartości (δV , δE), przy których wykonywano obliczenia zaznaczono w legendzie oraz na osi przy odpowiednim słupku błędu.



Rys. 15.6. Wpływ błędu popełnianego podczas dozowania kolejnych porcji titranta δV [ml] i dokładności rejestracji potencjału δE [mV] na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) metodą Grana II w wersji pełnej, dla układu Fe(II) – KMnO_4 przy $\Phi < \Phi_{eq}$. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.02$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml]. Wartości ($\delta V, \delta E$) podano w legendzie i przy odpowiednim słupku błędu.



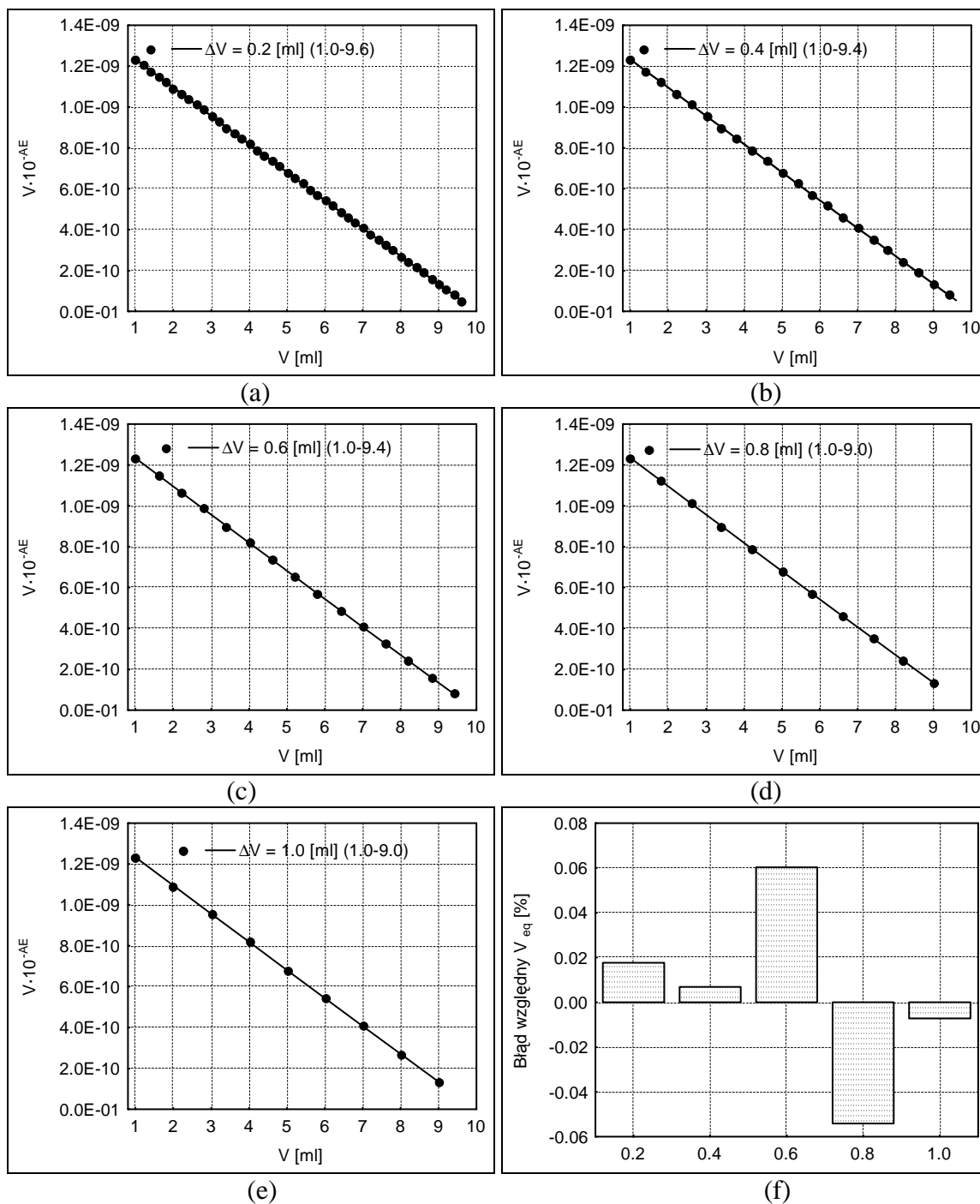
Rys. 15.7. Wpływ błędu popełnianego podczas dozowania kolejnych porcji titranta δV [ml] i dokładności rejestracji potencjału δE [mV] na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) metodą Grana II w wersji pełnej, dla układu Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi < \Phi_{eq}$. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml]. Wartości ($\delta V, \delta E$) podano w legendzie i przy odpowiednim słupku błędu.



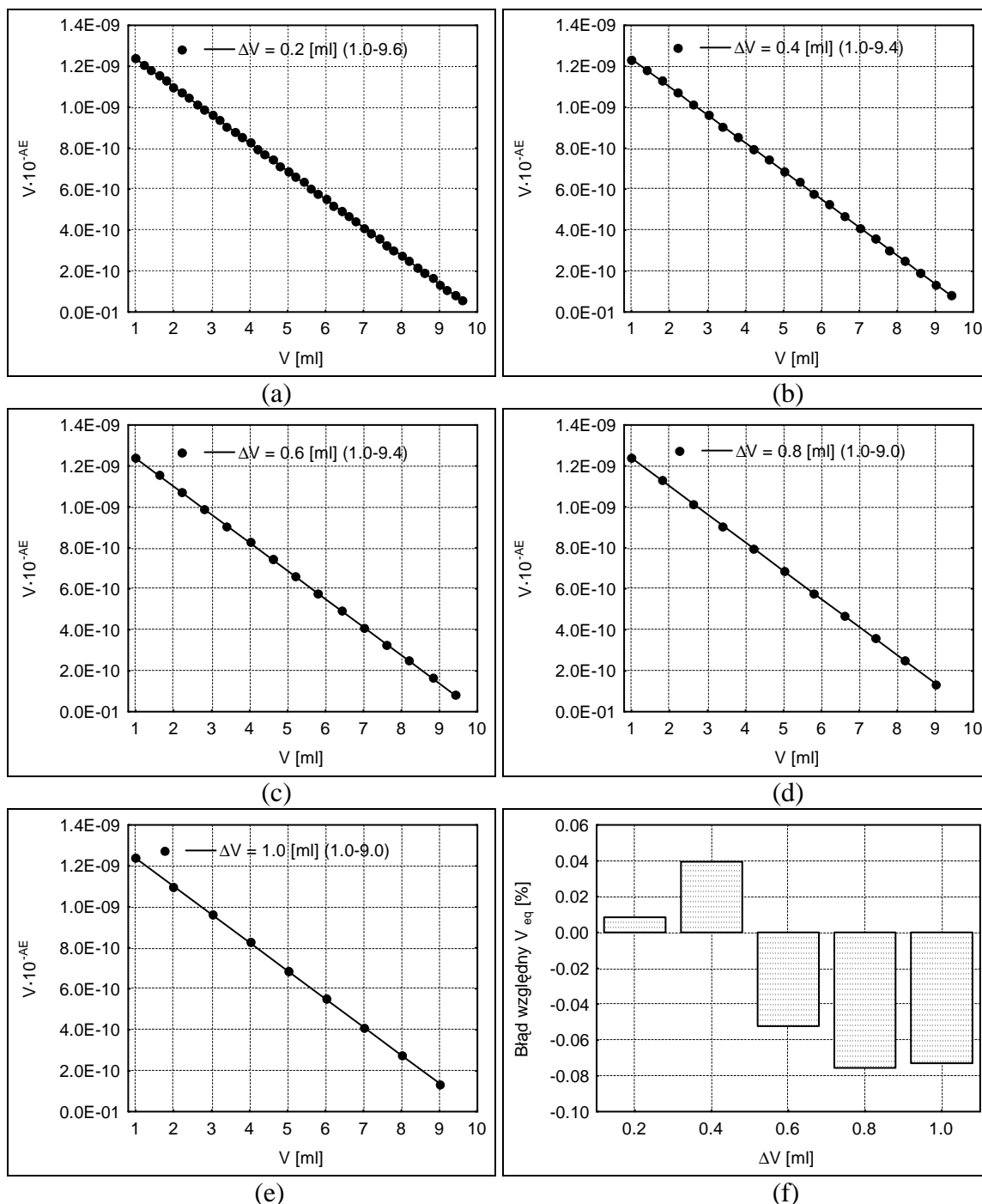
Rys. 15.8. Wpływ błędu popełnianego podczas dozowania kolejnych porcji titranta δV [ml] i dokładności rejestracji potencjału δE [mV] na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) metodą Grana II w wersji pełnej, dla układu Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi > \Phi_{eq}$. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml]. Wartości ($\delta V, \delta E$) podano w legendzie i przy odpowiednim słupku błęd.

Podobnie jak w przypadku metody Grana II w wersji uproszczonej (Rys. 14.13 – 14.15) pokazane na Rys. 15.6 – 15.8 funkcje Grana II w wersji pełnej charakteryzują się stosunkowo niewielkim rozrzutem punktów. Odpowiada to błędom względnym V_{eq} mniejszym od 1 %. Obliczenia, których wyniki przedstawiono na tych rysunkach obliczane były dla nernstowskiej wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ . Błędy otrzymywane dla obu wariantów metody Grana są na podobnym poziomie. Dla metody Grana II w wersji pełnej, w obrębie pojedynczych wykresów występują większe różnice, co do wartości i znaku otrzymywanego błędu względnego V_{eq} . Możliwe, że jest to spowodowane zmniejszeniem błędu systematycznego związanego z przybliżaniem odpowiednich wielkości b_3/b_2 i b_4/b_3 . Niższe wartości błędu względnego V_{eq} są szczególnie widoczne dla układu Fe(II) – Ce(IV), przy $\Phi > \Phi_{eq}$.

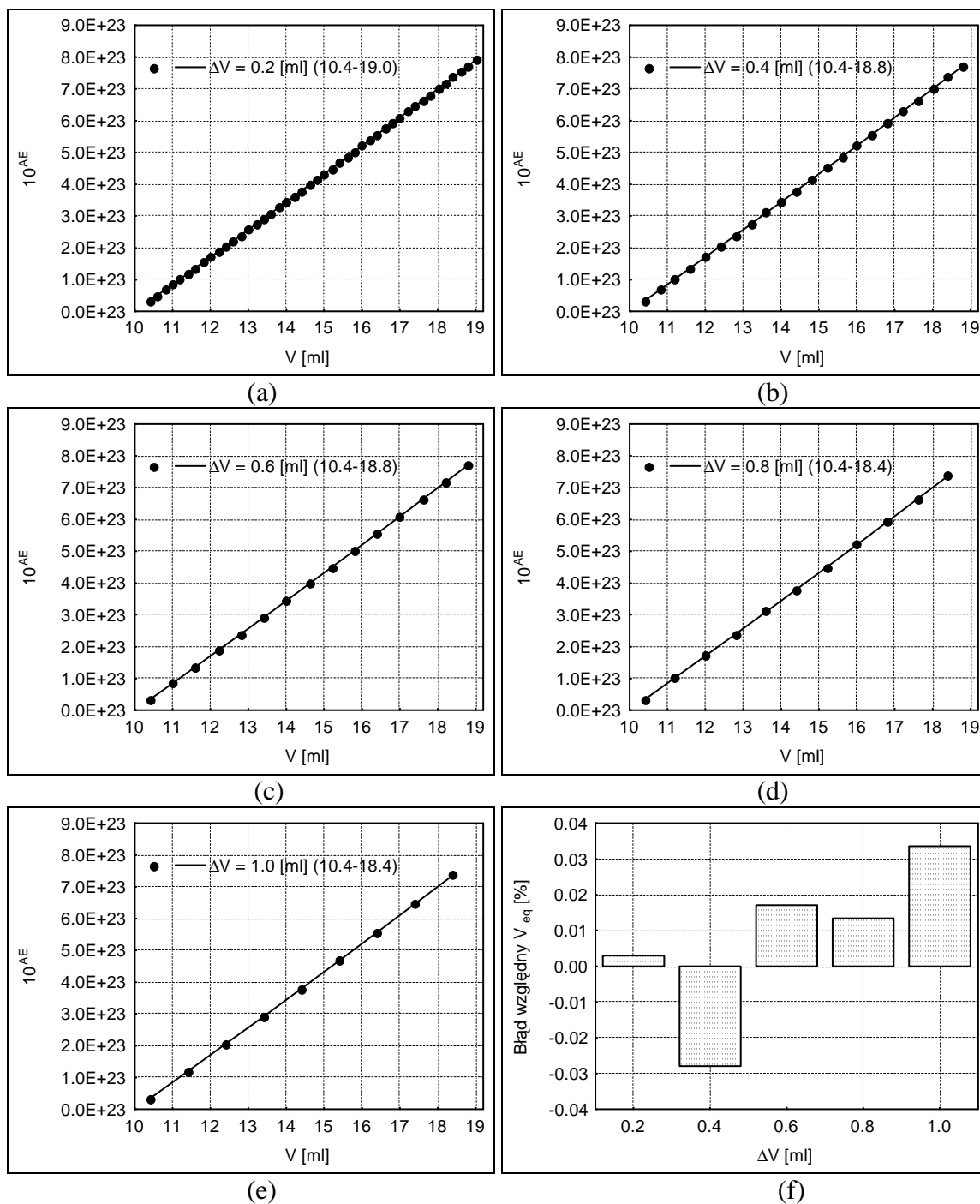
Kolejnym, analogicznym jak w przypadku metody Grana II w wersji uproszczonej etapem obliczeń było sprawdzenie wpływu objętości porcji dodanego titranta na dokładność uzyskiwanych wyników. Obliczenia przeprowadzono w szerokim zakresie objętości. Objętości i stężenia poszczególnych roztworów przyjęto takie jak to zostało podane na str. 83. Wartość współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ przyjęto równą 59.1 [mV]. Symulacje wykonano dla dwu różnych poziomów dokładności δV i δE . Dla pierwszego z nich wartości δV i δE przyjęto równe odpowiednio: 0.002 [ml], 0.1 [mV]. Dla drugiego z poziomów wartości te wynosiły odpowiednio 0.02 [ml], 1.0 [mV]. Wyniki obliczeń dla wszystkich trzech rozważanych przypadków zawarto na Rys. 15.9–15.14. Na rysunkach a–e pokazano odpowiednio wyznaczone funkcje Grana II wraz z odpowiednimi liniami regresji. W legendach podano objętości porcji dodawanego titranta ΔV równe odpowiednio 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 [ml] oraz właściwy zakres punktów pomiarowych, wykorzystywano w obliczeniach. Na rysunku f pokazano błąd względny V_{eq} , jaki odpowiada wynikom uzyskanym na wykresach zaprezentowanych na rysunkach a–e.



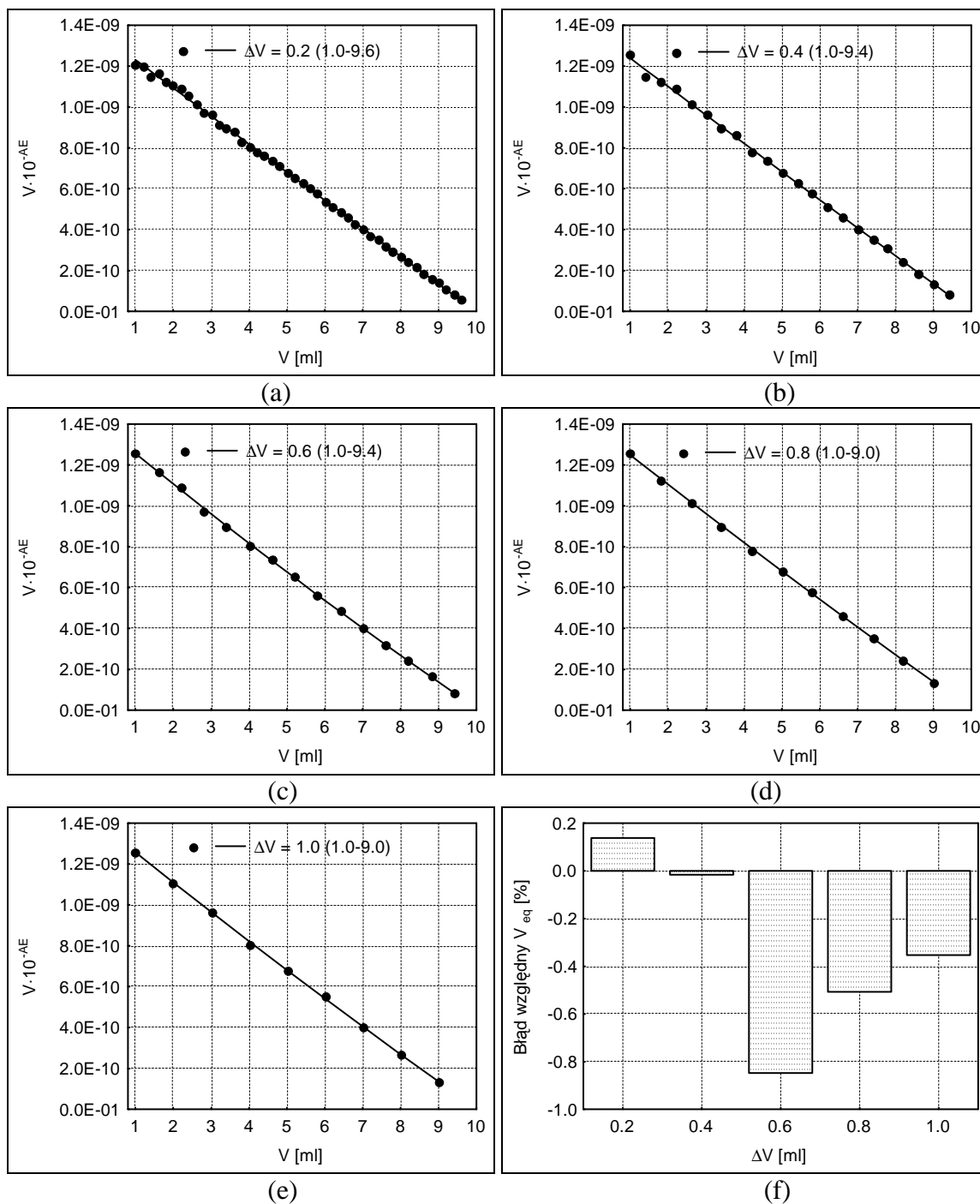
Rys. 15.9. Metoda Grana II pełna dla układu Fe(II) – KMnO_4 dla $\Phi < \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio 0.002 [ml] i 0.1 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.02$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta [ml] podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błędów (f).



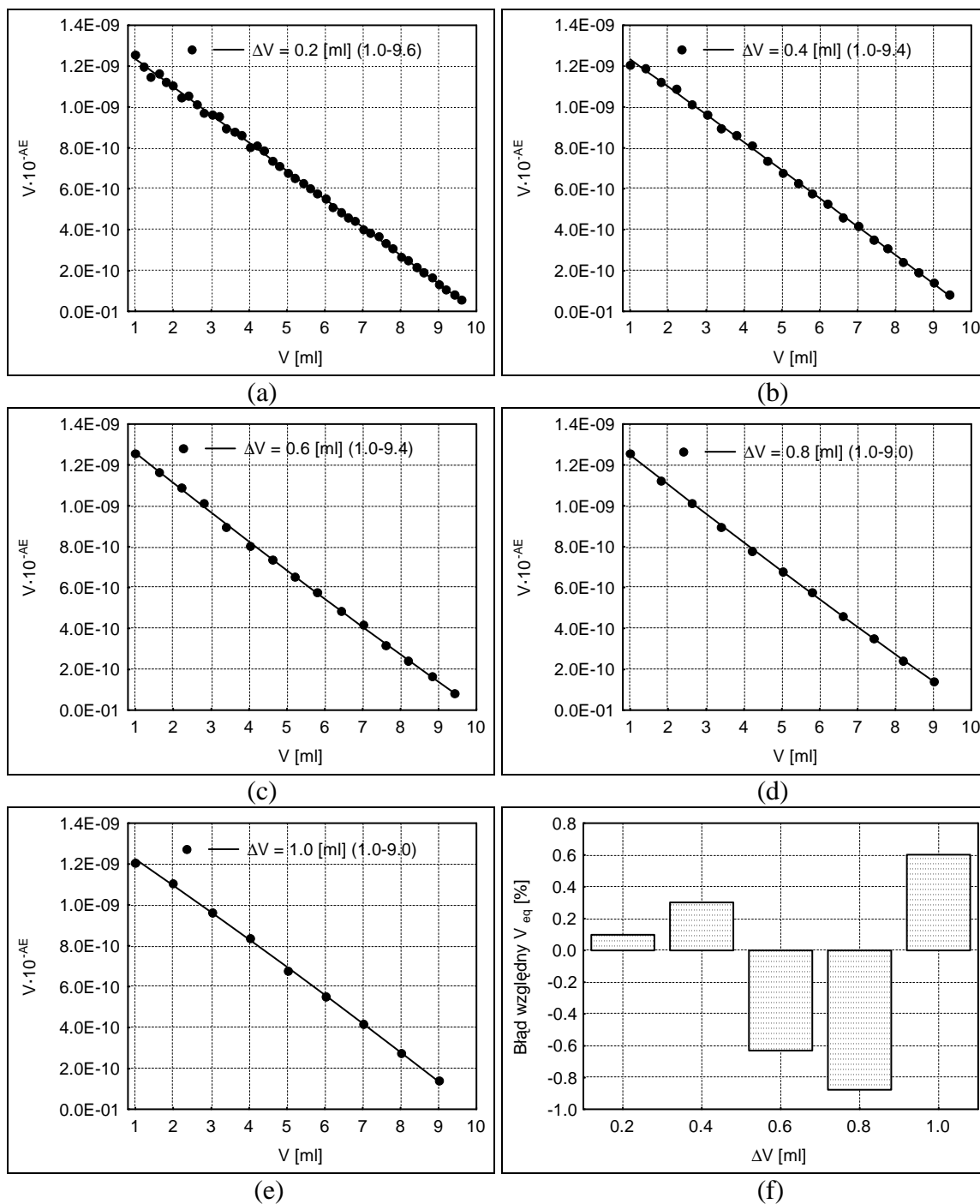
Rys. 15.10. Metoda Grana II pełna dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio 0.002 [ml] i 0.1 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta [ml] podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błędów (f).



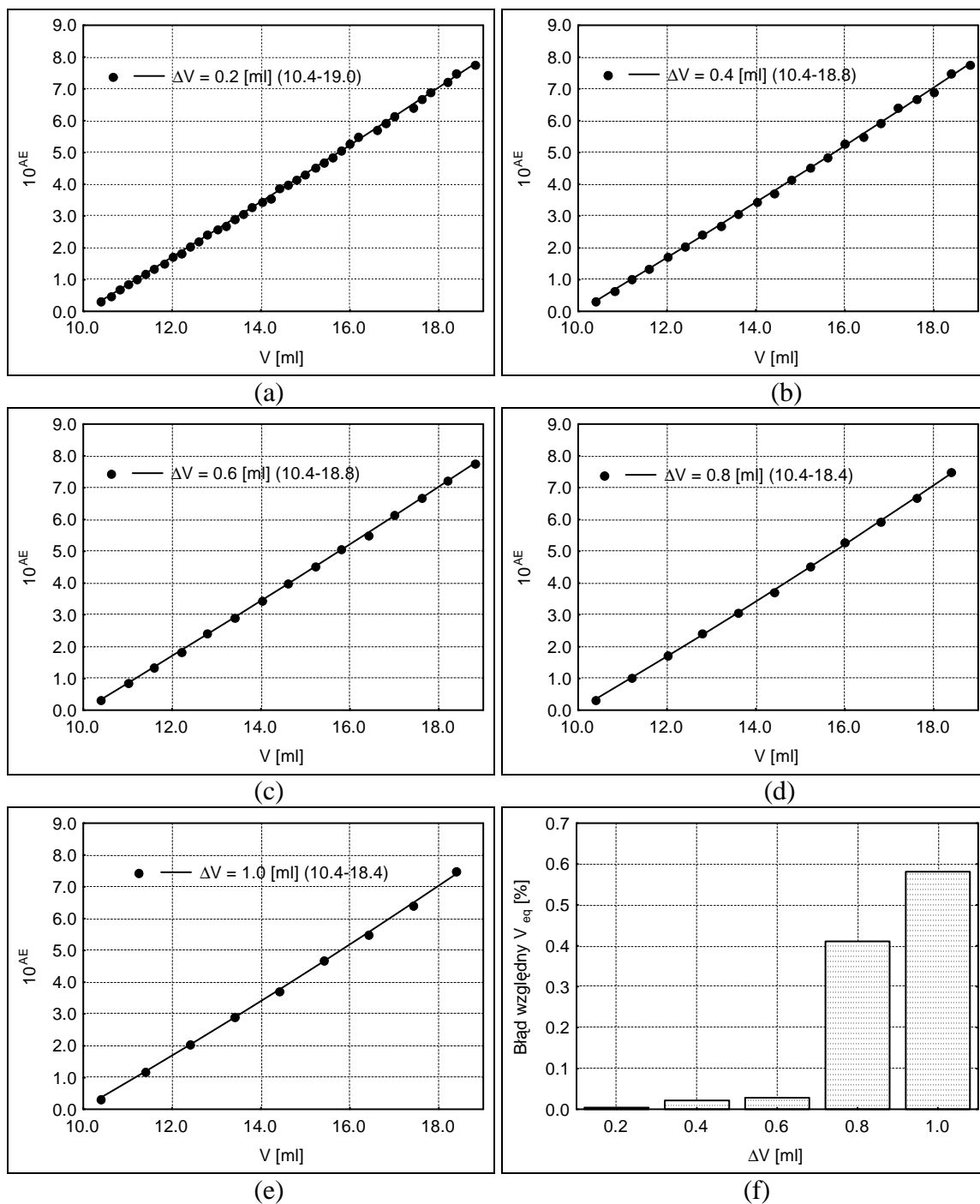
Rys. 15.11. Metoda Grana II pełna dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio 0.002 [ml] i 0.1 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta [ml] podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błędów (f).



Rys. 15.12. Metoda Grana II pełna dla układu Fe(II) – KMnO₄ dla $\Phi < \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio 0.02 [ml] i 1.0 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.02$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta [ml] podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błęd (f).



Rys. 15.13. Metoda Grana II pełna dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio 0.02 [ml] i 1.0 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta [ml] podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błędów (f).



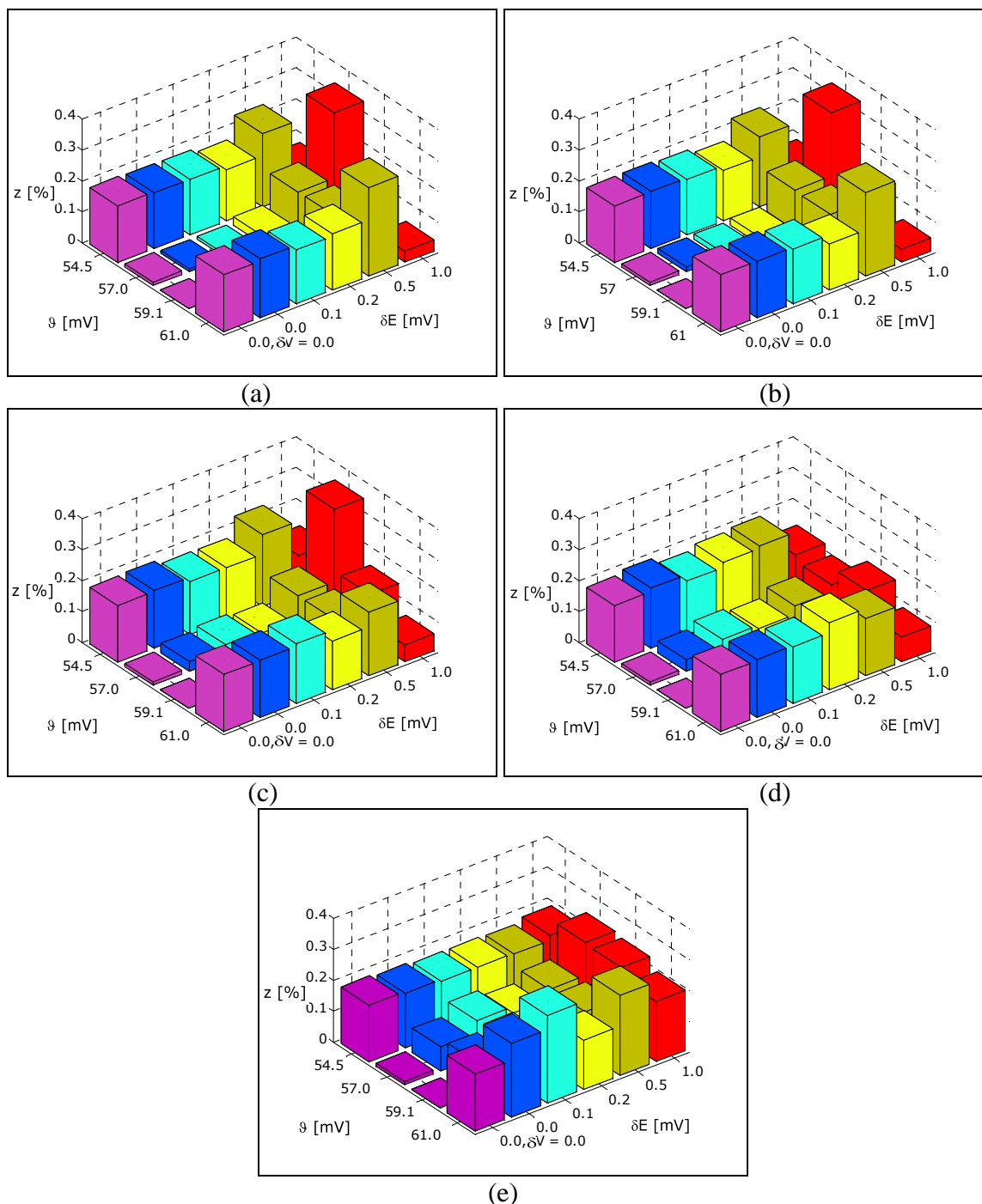
Rys. 15.14. Metodą Grana II pełną dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio 0.02 [ml] i 1.0 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta [ml] podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błędów (f).

W przypadku, gdy przyjmowane są małe wartości błędów dla δV i δE uzyskiwane zależności funkcyjne charakteryzują się bardzo niewielkim rozrzutem, a otrzymywane wyniki obarczone są bardzo niewielkimi błędami względnymi dla V_{eq} nie przekraczającymi 0.1 % (Rys. 15.9 – 15.11). Błędy te wydają się mieć charakter w dużej mierze losowy, co może świadczyć o redukcji odpowiednich błędów systematycznych. Wyniki obliczeń są lepsze od analogicznych wyników otrzymanych dla metody Grana II w wersji uproszczonej zaprezentowanych na Rys. 14.15 – 14.17. W przypadku metody Grana II w wersji uproszczonej wszystkie słupki błędu były rozmieszczone pod lub nad osią odciętych.

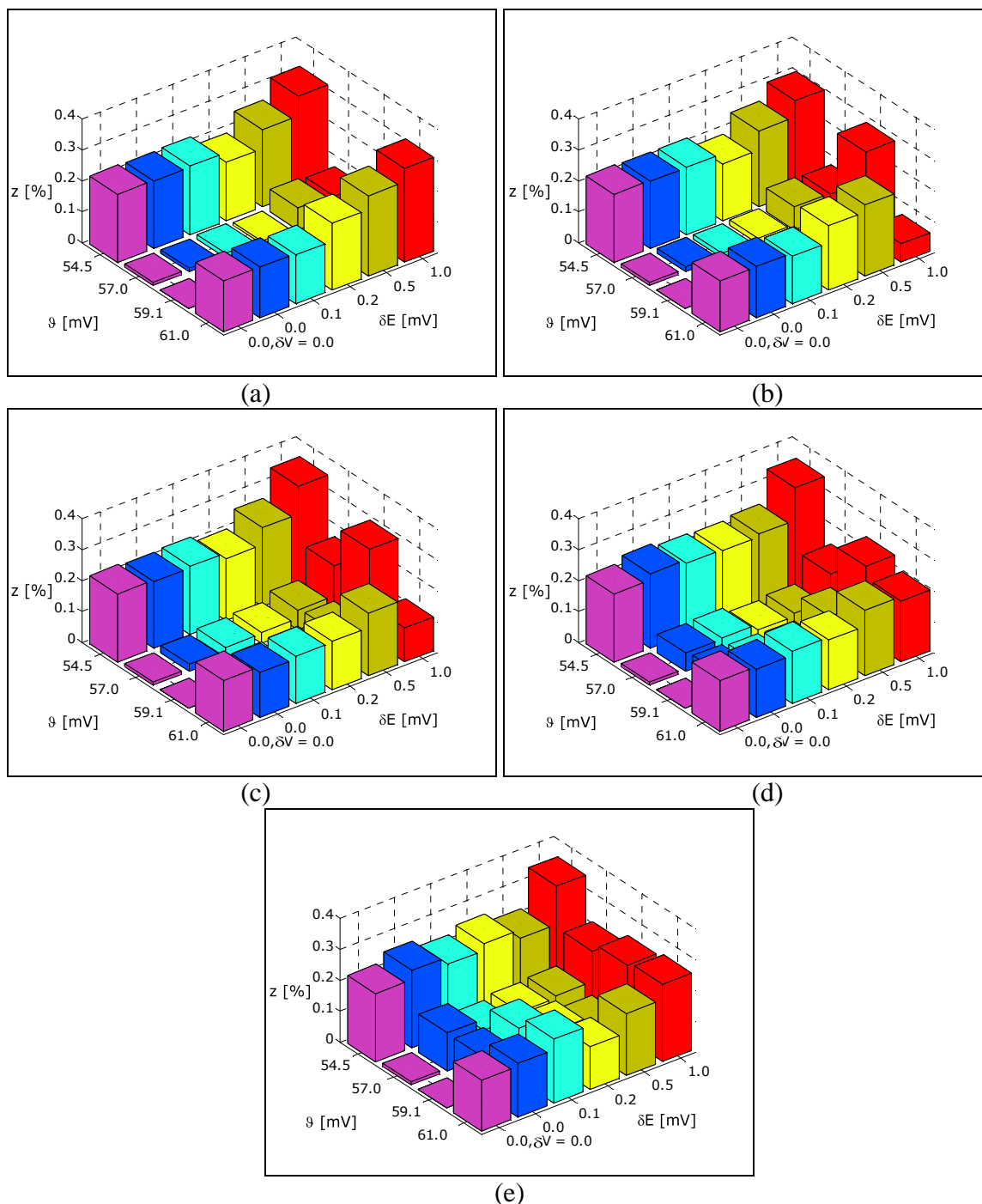
Przyjęcie wyższych wartości błędów δV i δE powoduje zwiększenie błędów względnych dla V_{eq} . Wniosek ten można wyciągnąć na podstawie łącznej analizy danych na Rys. 15.12 – 15.14. W niektórych przypadkach można się spotkać z sytuacją, że słupki błędów otrzymane na Rys. 15.12 – 15.14 mogą być równe lub nawet niższe od odpowiadających im słupków na Rys. 15.9 – 15.11. Spowodowane jest to efektami związanymi z każdorazowym generowaniem zbiorów punktów $\{V_j, E_j\}$. Mimo trudności związanych z porównaniem, wydaje się, że dla większego z przyjętych poziomów niedokładności wyniki uzyskiwane dla obu wariantów metody Grana są bardzo zbliżone. W każdym z czterech rozważanych dotąd przypadków, dla obu wariantów metody Grana i dla wartości $\vartheta = 59.1$ [mV], otrzymywane błędy nie przekraczają poziomu 1%.

Badania symulacyjne mające na celu sprawdzenie dokładności i precyzji metody Grana II w wersji pełnej przeprowadzono w sposób analogiczny do opisanego na str.129 dla metody Grana II w wersji uproszczonej.

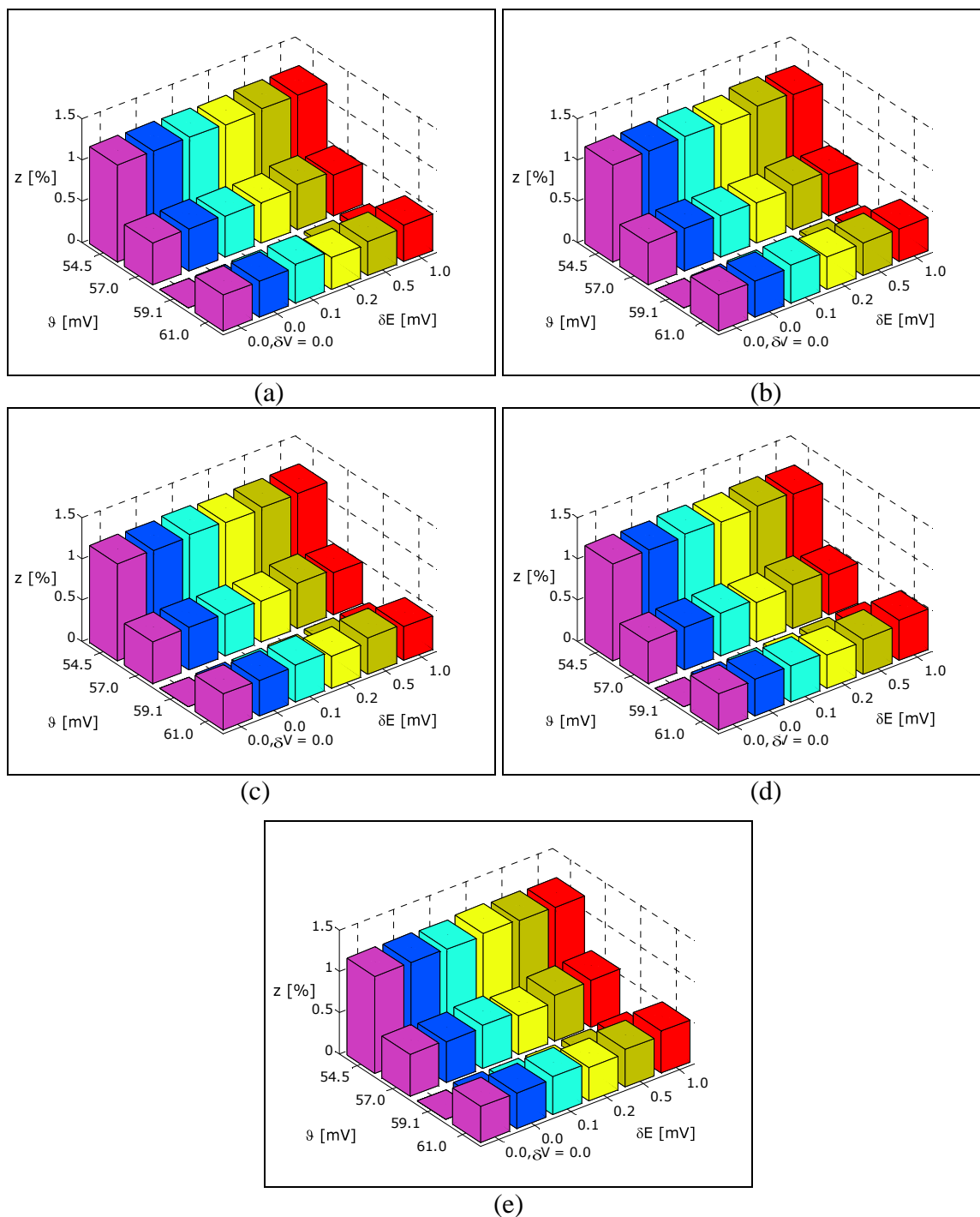
Na Rys. 15.15 – 15.17 przedstawiono łączny wpływ błędu związanego z przyjęciem różnej od nernstowskiej wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ oraz błędu związanego z dokładnością rejestracji potencjału δE na średnią wartość błędu oznaczenia (z) (14.44). Na Rys. 15.18 przedstawiono wartości średniej arytmetycznej uzyskiwanych wyników wraz z wyznaczonymi przedziałami ufności średniej.



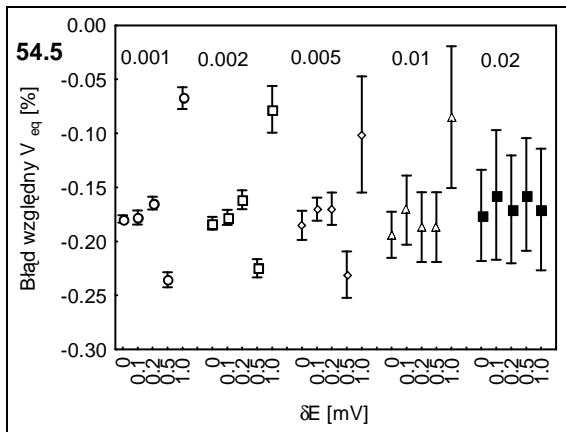
Rys. 15.15. Metoda Grana II pełna dla układu Fe(II) – KMnO_4 przy $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$. Wykres słupkowy zależności średniego błędu oznaczenia (z) uzyskany na podstawie wyników $N = 20$ serii pomiarowych od współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] oraz dokładności rejestracji potencjału δE [mV]. Wielkość maksymalnego błędu popełnianego przy dozowaniu kolejnych porcji titranta przyjęto jako równy odpowiednio: 0.001 (a), 0.002 (b), 0.005 (c), 0.01 (d), 0.02 (e) [ml]. W pierwszym rzędzie dodatkowo dołączono wyniki otrzymane dla $\delta V = 0.0$, $\delta E = 0.0$.



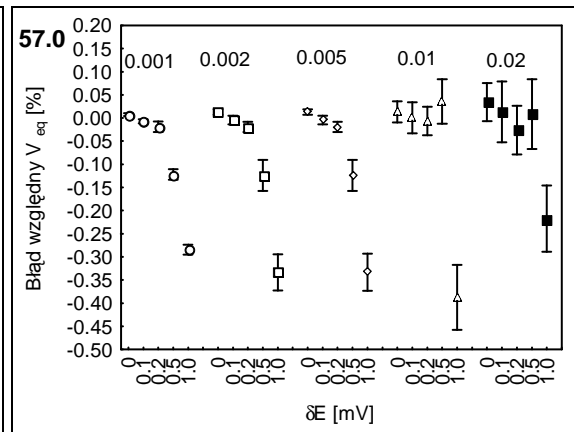
Rys. 15.16. Metoda Grana II pełna dla układu Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi < \Phi_{eq}$. Wykres słupkowy zależności średniego błędu oznaczenia (z) uzyskany na podstawie wyników $N = 20$ serii pomiarowych od współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] oraz dokładności rejestracji potencjału δE [mV]. Wielkość maksymalnego błędu popełnianego przy dozowaniu kolejnych porcji titranta przyjęto jako równy odpowiednio: 0.001 (a), 0.002 (b), 0.005 (c), 0.01 (d), 0.02 (e) [ml]. W pierwszym rzędzie dodatkowo dołączono wyniki otrzymane dla $\delta V = 0.0$, $\delta E = 0.0$.



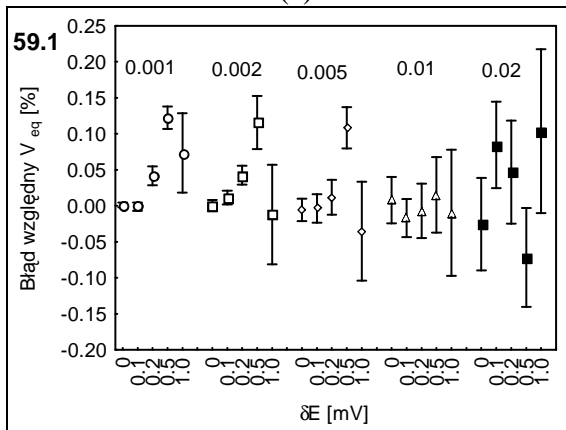
Rys. 15.17. Metoda Grana II pełna dla układu Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi > \Phi_{eq}$. Wykres słupkowy zależności średniego błędu oznaczenia (z) uzyskany na podstawie wyników $N = 20$ serii pomiarowych od współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] oraz dokładności rejestracji potencjału δE [mV]. Wielkość maksymalnego błędu popełnianego przy dozowaniu kolejnych porcji titranta przyjęto jako równy odpowiednio: 0.001 (a), 0.002 (b), 0.005 (c), 0.01 (d), 0.02 (e) [ml]. W pierwszym rzędzie dodatkowo dołączono wyniki otrzymane dla $\delta V = 0.0$, $\delta E = 0.0$.



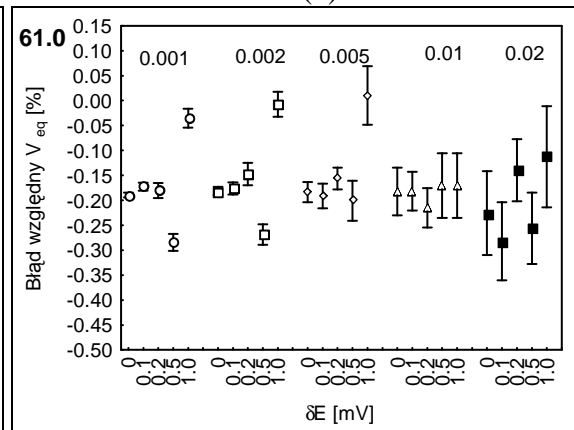
(a)



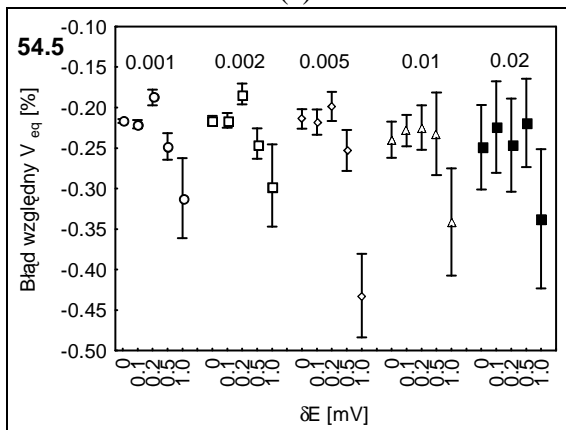
(b)



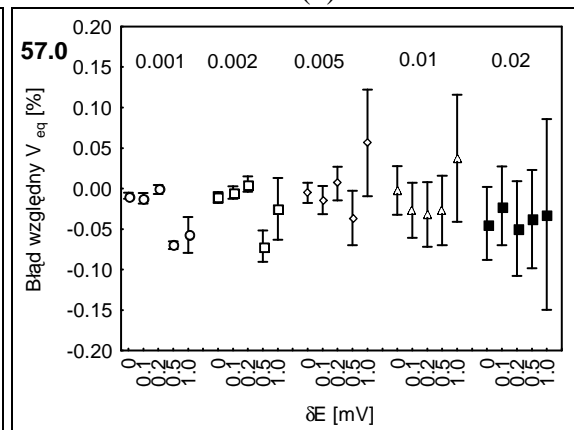
(c)



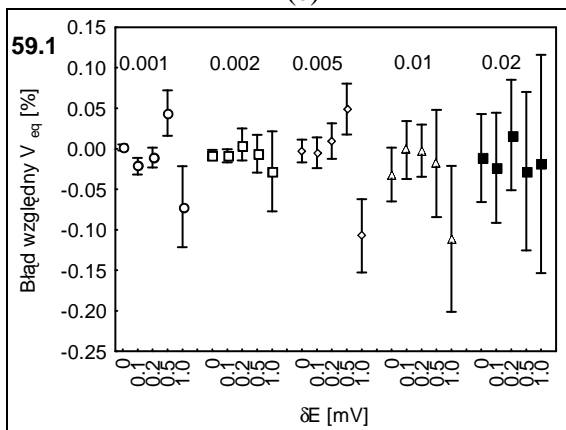
(d)



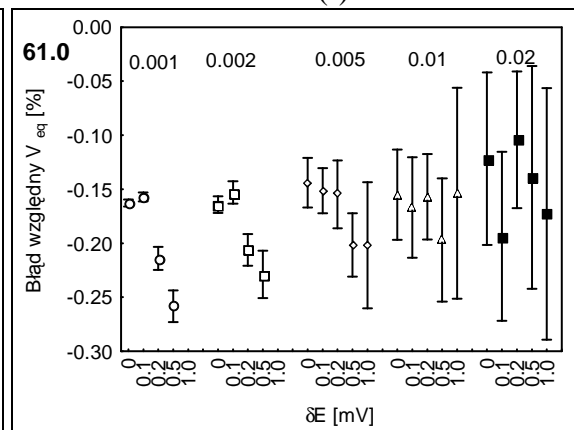
(e)



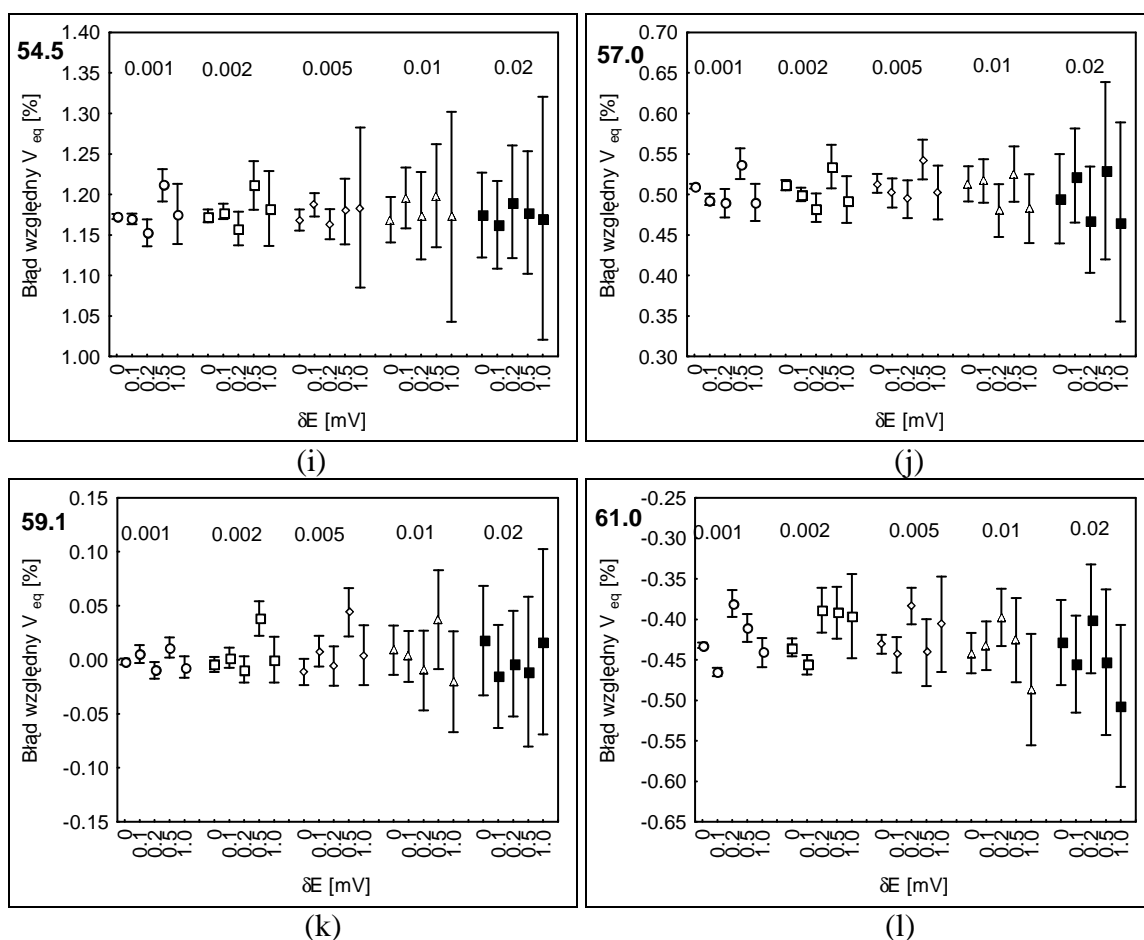
(f)



(g)



(h)



Rys. 15.18. Metoda Grana II pełna. Wartości średnie serii $N = 20$ równoległych oznaczeń wraz z zaznaczonymi odpowiadającymi im przedziałami ufności. Na rysunkach składowych przedstawiono kolejne serie otrzymane dla poszczególnych wartości maksymalnego błędu związanego z dodatkiem kolejnych porcji titranta δV , którego wartość zaznaczono nad poszczególnymi seriami, przy różnej wartości błędu związanego z dokładnością rejestracji potencjału δE , którego wartości podano na osi odciętych. Wyniki otrzymano przy czterech różnych wartościach współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV], podanym na każdym z wykresów, odpowiednio dla układu Fe(II) – KMnO_4 (a – d), Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (e – h) i $\Phi > \Phi_{eq}$ (i – l).

Z danych przedstawionych na Rys. 15.15 – 15.17 wynika, że błąd oznaczenia jest stosunkowo niewielki i dochodzi maksymalnie do 1.5 % dla układu Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi > \Phi_{eq}$. Dla porównania odpowiednie błędy dla metody Grana II w jej wersji uproszczonej dochodziły do poziomu 8–9 % dla wartości ϑ równej 54.5 [mV]. Już na pierwszy rzut oka widać jest wyraźną poprawę uzyskiwanych wyników. Dla przypadków przed skokiem miareczkowania, błędy są niewielkie i zależą w niewielkim stopniu od współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ . W tym przypadku, poszczególne wykresy również przypominają charakterystyczne ułożenie z zagłębieniem w środkowej części wykresu prostopadłym do osi δE . Otrzymywane słupki błędów w rzędach nie są jednak podobne do siebie jak w przypadku metody Grana II w wersji uproszczonej. Szczególnie duże różnice

w ich wysokości są widoczne dla wartości obliczanych przy większych wartości błędu związanego z rejestracją potencjału.

Dla przypadku $\Phi > \Phi_{eq}$, wartości błędu oznaczenia są około 2-krotnie mniejsze od wyników uzyskanych dla metody Grana II w wersji uproszczonej (Rys. 14.25). Wartości błędu otrzymywane dla obu wariantów metody Grana charakteryzują się bardzo zbliżoną wysokością w rzędach określonych tą samą wartością współczynnika ϑ .

Wyniki przedstawione na Rys. 15.18 prowadzą do wniosku, że dla wartości współczynnika ϑ równej 59.1 [mV] wartości błędu otrzymywane dla wszystkich trzech rozważanych przypadków są rozrzucone w pobliżu poziomu zerowego błędu V_{eq} (Rys. 15.18c, g, k). Dla pozostałych trzech wartości współczynnika ϑ wartości odpowiednich średnich są przesunięte powyżej lub poniżej poziomu zerowego. Przedziały ufności rosną wraz ze zwiększaniem błędu δV , tzn. pomiędzy poszczególnymi seriami, jak również przy zwiększaniu poziomu błędu δE , czyli w obrębie pojedynczych serii. Dla układów Fe(II) – $KMnO_4$ dla $\Phi < \Phi_{eq}$ i dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$ niektóre wartości średnich dość znacznie odbiegają od pozostałych. Szczególnie zaznacza się to dla dużych wartości δE w końcowych częściach odpowiednich serii. W tych przypadkach wyniki otrzymywane dla poszczególnych cykli obliczeniowych (patrz Rys. 12.1) oscylują wokół zera. Jeśli liczba wyników obarczona dodatnim błędem jest większa od liczby wyników obarczonych błędem ujemnym (lub odwrotnie) to otrzymywane wartości błędu oznaczenia mogą znacznie różnić się od odpowiedniej wartości średniej arytmetycznej. Nierównomierność ta powoduje wahania średniego błędu oznaczenia (Rys. 15.15 – 15.17) oraz przesuwanie się średniej arytmetycznej poziomu błędu względnego oznaczania, jaki otrzymywany jest z obliczeń, w których błędy δV i δE nie były generowane.

Inny efekt występuje natomiast dla układu Fe(II) – Ce(IV) po skoku (Rys. 15.18i – l), a także dla wyników uzyskanych dla metody Grana II w wersji uproszczonej (Rys. 14.24i – l). W tych przypadkach występuje stały błąd, którego wartość zależy od wartości współczynnika ϑ przyjętego w obliczeniach. Na końcowy wynik oznaczenia wpływają też błędy związane z dozowaniem poszczególnych porcji titranta δV , oraz dokładnością rejestracji potencjału δE . Z Rys. 15.18 wynika, że błąd ten powoduje poszerzenie odpowiednich przedziałów ufności. Jego wpływ na końcowy wynik oznaczania jest jednak dużo mniejszy od wpływu błędu systematycznego. Wartości błędu względnego V_{eq} są wysokie i bardzo zbliżone względem siebie i dla wszystkich $N = 20$ równoległych cykli pomiarowych są umiejscowione poniżej lub powyżej zera.

W konsekwencji, otrzymywane wartości średniego błędu oznaczenia dla tych samych wartości ϑ (słupki na Rys. 14.23–14.25 i Rys. 15.17) mają niemal identyczną wysokość. Dodatkowo wartości te są równe średnim arytmetycznym przedstawionym na Rys. 14.26 i 15.18i–l.

Końcowe wnioski dotyczące rozpatrywanych w pracy wariantów metody Grana II można ująć następująco. Zaproponowane w pracy równania (Tab. 14.1) otrzymano z wykorzystaniem pełnej, dostępnej aktualnie wiedzy fizykochemicznej dotyczącej rozważanych układów. Dzięki temu ich postać jest pełniejsza w stosunku do wyprowadzeń odwołujących się jedynie do zapisu równania reakcji. Zastosowanie uogólnionej metody bilansowania układów elektrolitycznych Michałowskiego (GATES) umożliwia w pełni świadome i celowe wskazanie przybliżeń, jakie w innym przypadku pojawiają się w odpowiednich równaniach, niejako poza zamysłem autorów (patrz str. 111). Możliwe staje się dzięki temu sprawdzenie, jaki wpływ mają zastosowane przybliżenia na dokładność otrzymywanych wyników; wskazanie, które z przebadanych w pracy czynników odpowiadają za opisywane w literaturze trudności ze stosowaniem metod Grana w układach redoksowych; zastosowanie przybliżeń i funkcji alternatywnych (Tab. 15.1), a także przetestowanie nowo wprowadzonych rozwiązań i przeprowadzenie analizy porównawczej.

Na bazie przeprowadzonych badań symulacyjnych można stwierdzić, że przy założeniu nernstowskiej wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej i stężenia H_2SO_4 w titrandzie wynoszącym 1.0 [mol/l] obie wersje zaproponowane w pracy metody Grana II pozwalają na:

- uzyskiwanie dokładnych wyników we wszystkich badanych zakresach pomiarowych.
- uzyskiwanie dokładnych wyników nawet przy wysokich poziomach błędów związanych z błędem dozowania titranta δV , oraz błędem rejestracji potencjału δE
- uzyskiwanie dokładnych wyników nawet dla bardzo dużych porcji dozowanego titranta dochodzących do 1.0 ml.

Błędy uzyskiwane z wykorzystaniem metody Grana II w wersji pełnej są jednak mniejsze niż błędy uzyskiwane przy zastosowaniu metody Grana II w wersji uproszczonej. Dodatkową, niezwykle istotną korzyścią wynikającą ze stosowania metody Grana II w wersji pełnej jest prawie całkowita redukcja dryfu związanego ze stężeniem kwasu siarkowego zawartego w titrandzie.

W rzeczywistych oznaczeniach laboratoryjnych z reguły rzeczywista wartość współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ odbiega od wartości nernstowskiej. Dlatego też bardzo korzystna jest możliwość wykonywania oznaczeń przy niernstowskiej wartości tego współczynnika. Dopuszczając taką możliwość i porównując całościowo wyniki otrzymane dla wszystkich czterech poziomów ϑ , można stwierdzić, że zastosowanie zaproponowanej w pracy metody Grana II w wersji pełnej pozwala na uzyskanie szeregu korzyści. Należą do nich:

- znaczne zmniejszenie wpływu niernstowskiej wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ na wielkość otrzymywanych błędów V_{eq} , na co wskazują badania przy braku generowanych błędów δV i δE .
- uzyskiwanie wyników obarczonych niewielkim błędem V_{eq} nawet dla wartości współczynnika ϑ mocno odbiegających od wartości nernstowskiej, na co wskazują wyniki uzyskiwane na podstawie szeregu równoległych serii oznaczeń dla generowanych błędów δV i δE ,

Przeprowadzone badania sugerują, że u podstaw problemów związanych z wykorzystaniem metod Grana w układach redoksowych leżą czynniki związane z zastosowaniem odpowiedniego modelowania matematycznego zachodzących procesów. Z całą pewnością wpływ ten jest zdecydowanie większy niż jest to podawane w literaturze[149–150, 157].

16. METODA GRANA I W WERSJI UPROSZCZONEJ

Metoda ta została reaktywowana przez Michałowskiego [25], w całkowicie zmienionej postaci, umożliwiającą uzyskiwanie dokładnych wyników analizy. Przy wyprowadzaniu odpowiednich zależności funkcyjnych dla metody Grana I w wersji uproszczonej skorzystano z równań wyprowadzonych już w Rozdziale 14.

Dla układu Fe(II) – KMnO₄ korzystamy z równania (14.12). Dla dwu kolejnych dodatków titranta (j oraz j+1) równanie powyższe przybiera odpowiednio postać:

$$E_j = E_0 - a \ln \frac{b_3}{b_2} + a \ln(5\Phi_j) - a \ln(1 - 5\Phi_j)$$

$$E_{j+1} = E_0 - a \ln \frac{b_3}{b_2} + a \ln(5\Phi_{j+1}) - a \ln(1 - 5\Phi_{j+1})$$

Podobnie jak w przypadku Grana II w wersji uproszczonej tak i w tym przypadku zakłada się, że wartość b_3/b_2 jest stała (patrz Rys. 14.1). Odejmując stronami powyższe równania otrzymujemy:

$$E_{j+1} - E_j = a \left[\ln \left(\frac{\Phi_{j+1}}{\Phi_j} \right) + \ln \left(\frac{1 - 5\Phi_j}{1 - 5\Phi_{j+1}} \right) \right] \quad (16.1)$$

Przedstawiając

$$\Phi_{j+1} = \Phi_j + \Phi_{j+1} - \Phi_j$$

$$1 - 5\Phi_j = 1 - 5\Phi_{j+1} + 5(\Phi_{j+1} - \Phi_j)$$

w (16.1) otrzymujemy:

$$E_{j+1} - E_j = a \cdot \ln(1 + x_j) + a \cdot \ln(1 + x_j') \quad (16.2)$$

gdzie:

$$x_j = (\Phi_{j+1} - \Phi_j) / \Phi_j$$

$$x_j' = 5(\Phi_{j+1} - \Phi_j) / (1 - 5\Phi_{j+1}) \quad (16.3)$$

Następnie, do równania (16.2) dla x_j i x_j' stosowane jest przybliżenie Michałowskiego (11.20). Przybliżenie to zostało szczegółowo opisane na str. 56.

Przy przekształceniach równania (16.2) stosuje się zależności:

$$\Phi_j = C \cdot V_j / (C_0 \cdot V_0)$$

$$\Phi_{j+1} = C \cdot V_{j+1} / (C_0 \cdot V_0) \quad (16.4)$$

oraz zależność (14.13). Po szeregu prostych przekształceń otrzymujemy:

$$E_{j+1} - E_j = \frac{a \cdot V_{\text{eq}} (V_{j+1} - V_j)}{V_j' (V_{\text{eq}} - V_j')} \quad (16.5)$$

gdzie V_j' wyrażone jest równaniem (11.29), natomiast a określone wzorem (14.10).

Po przekształceniu równania (16.5) otrzymywana jest ostateczna postać zależności:

$$\frac{1}{V_j'} \cdot \frac{V_{j+1} - V_j}{E_{j+1} - E_j} = R - S \cdot V_j' \quad (16.6)$$

gdzie parametry R i S

$$R = \frac{1}{a} \quad ; \quad S = \frac{1}{a \cdot V_{\text{eq}}} \quad (16.7)$$

wyznacza się metodą najmniejszych kwadratów. Stąd obliczamy objętość równoważnikową:

$$V_{\text{eq}} = \frac{R}{S} \quad (16.8)$$

Dla układu Fe(II) – Ce(IV), w zakresie $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$, w oparciu o równanie (14.22), dla j -tego i $(j+1)$ -tego punktu miareczkowania dostajemy:

$$E_j = E_0 - a \ln \frac{b_3}{b_2} + a \ln \Phi_j - a \ln(1 - \Phi_j)$$

$$E_{j+1} = E_0 - a \ln \frac{b_3}{b_2} + a \ln \Phi_{j+1} - a \ln(1 - \Phi_{j+1})$$

Odejmując stronami powyższe równania dostajemy:

$$E_{j+1} - E_j = a \left[\ln \left(\frac{\Phi_{j+1}}{\Phi_j} \right) + \ln \left(\frac{1 - \Phi_j}{1 - \Phi_{j+1}} \right) \right] \quad (16.9)$$

Przedstawiając

$$\Phi_{j+1} = \Phi_j + \Phi_{j+1} - \Phi_j$$

$$1 - \Phi_j = 1 - \Phi_{j+1} + \Phi_{j+1} - \Phi_j \quad (16.10)$$

w (16.9) otrzymujemy równanie analogiczne do równania (16.2)

$$E_{j+1} - E_j = a \cdot \ln(1 + x_j) + a \cdot \ln(1 + x_j') \quad (16.11)$$

gdzie:

$$x_j = (\Phi_{j+1} - \Phi_j) / \Phi_j$$

$$x_j' = (\Phi_{j+1} - \Phi_j) / (1 - \Phi_{j+1}) \quad (16.12)$$

Przy przekształceniu równania (16.11) wykorzystuje się zależności (16.4) oraz zależność (14.23). Po szeregu analogicznych przekształceń jak dla układu Fe(II) – KMnO₄ otrzymujemy równanie analogiczne do równania (16.6):

$$\frac{1}{V_j'} \cdot \frac{V_{j+1} - V_j}{E_{j+1} - E_j} = P - QV_j' \quad (16.13)$$

gdzie parametry:

$$P = \frac{1}{a}; \quad Q = \frac{1}{a \cdot V_{eq}} \quad (16.14)$$

wyznaczane są metodą najmniejszych kwadratów. V_j' jest określone zależnością (11.29).

Objętość punktu równoważnikowego miareczkowania V_{eq} wyznacza się ze wzoru:

$$V_{eq} = \frac{P}{Q} \quad (16.15)$$

Dla układu Fe(II) – Ce(IV), w zakresie $\Phi > \Phi_{eq}$ posługujemy się równaniem (14.36).

Dla j-tego i (j+1)-tego punktu miareczkowania dostajemy stąd odpowiednio:

$$E_j = E_0 - a \cdot \ln \frac{b_4}{b_3} + a \cdot \ln(\Phi_j - 1)$$

$$E_{j+1} = E_0 - a \cdot \ln \frac{b_4}{b_3} + a \cdot \ln(\Phi_{j+1} - 1)$$

Zakładając $b_4/b_3 = \text{const}$, po odjęciu powyższych równań stronami otrzymujemy:

$$E_{j+1} - E_j = a \cdot \ln \left(\frac{1 - \Phi_{j+1}}{1 - \Phi_j} \right) \quad (16.16)$$

Korzystając z tożsamości w postaci

$$1 - \Phi_{j+1} = 1 - \Phi_j + \Phi_j - \Phi_{j+1} \quad (16.17)$$

otrzymujemy stąd następujące równanie:

$$E_{j+1} - E_j = a \cdot \ln(1 - x_j) \quad (16.18)$$

gdzie x_j :

$$x_j = (\Phi_{j+1} - \Phi_j) / (1 - \Phi_j) \quad (16.19)$$

W równaniu (16.18) stosowane jest przybliżenie Michałowskiego (11.20) dla $x = -x_j$

Po podstawieniu zależności (16.4) i (14.23) w równaniu (16.18) otrzymujemy:

$$\frac{V_{j+1} - V_j}{E_{j+1} - E_j} = -U + W \cdot V_j' \quad (16.20)$$

Parametry U i W tego równania:

$$U = \frac{V_{\text{eq}}}{a}; \quad W = \frac{1}{a} \quad (16.21)$$

wyznacza metodą najmniejszych kwadratów, a wartość V_{eq} oblicza ze wzoru:

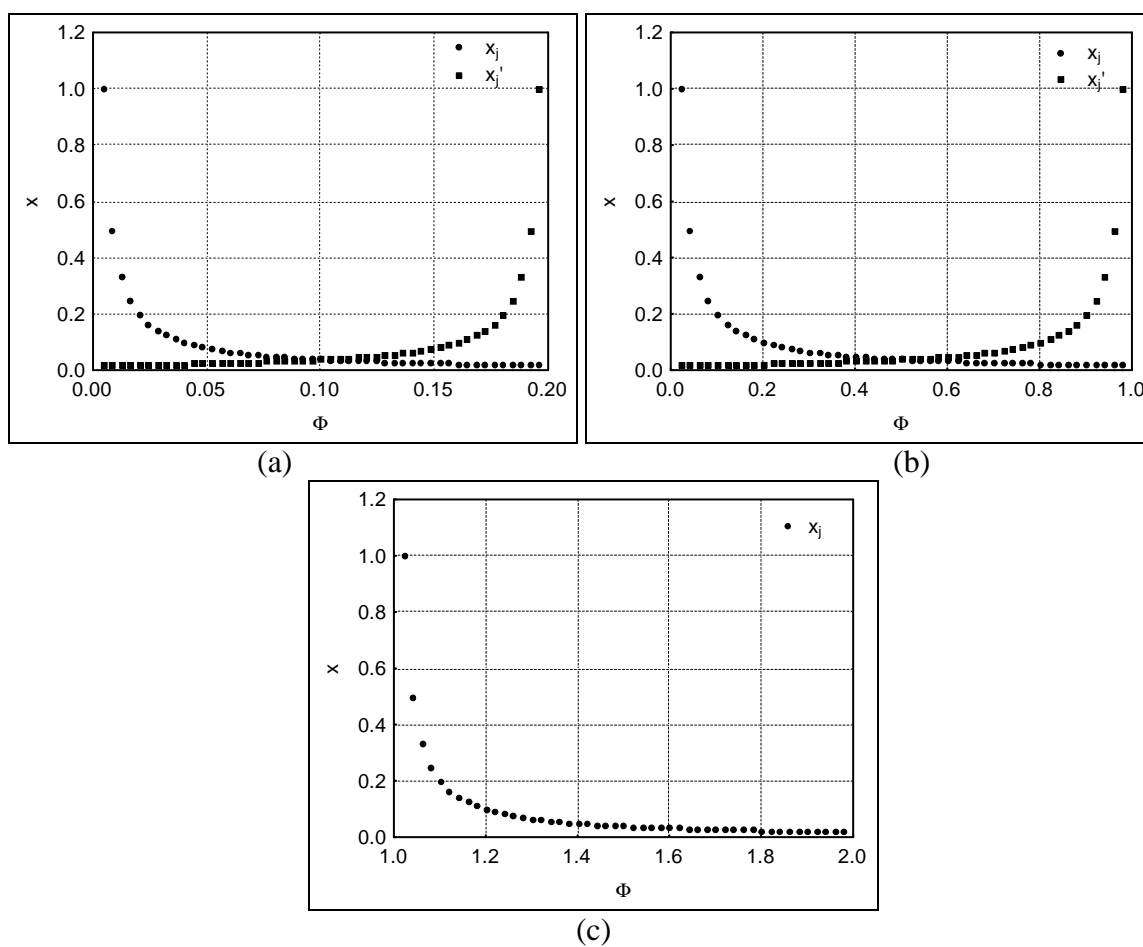
$$V_{\text{eq}} = \frac{U}{V} \quad (16.22)$$

Zależności funkcyjne dla trzech rozważanych przypadków zebrano w Tab.16.1.

Tab. 16.1. Końcowe zależności otrzymane dla metody Grana I w wersji uproszczonej w układzie Fe(II) – KMnO₄, oraz w układzie Fe(II) – Ce(IV).

Przypadek	Założenie	Postać funkcji	Wyznaczane parametry równania	Sposób obliczania V_{eq}
Fe(II) – KMnO ₄ $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$	$\ln(b_3/b_2) = \text{const}$	$\frac{1}{V_j'} \cdot \frac{V_{j+1} - V_j}{E_{j+1} - E_j} = R - S \cdot V_j'$ (16.6)	$R = \frac{1}{a}; \quad S = \frac{1}{a \cdot V_{\text{eq}}}$	$V_{\text{eq}} = \frac{R}{S}$
Fe(II) – Ce (IV) $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$	$\ln(b_3/b_2) = \text{const}$	$\frac{1}{V_j'} \cdot \frac{V_{j+1} - V_j}{E_{j+1} - E_j} = P - Q \cdot V_j'$ (16.13)	$P = \frac{1}{a}; \quad Q = \frac{1}{a \cdot V_{\text{eq}}}$	$V_{\text{eq}} = \frac{P}{Q}$
Fe(II) – Ce (IV) $\Phi > \Phi_{\text{eq}}$	$\ln(b_4/b_3) = \text{const}$	$\frac{V_{j+1} - V_j}{E_{j+1} - E_j} = -U + W \cdot V_j'$ (16.20)	$U = \frac{V_{\text{eq}}}{a}; \quad W = \frac{1}{a}$	$V_{\text{eq}} = \frac{U}{W}$

Na Rys. 16.1 przedstawiono wyrażenia dla zmiennych x_j i x_j' wyrażonych wzorami (16.3), (16.12), (16.19) dla przypadków przed (16.1a,b) oraz po skoku miareczkowania (16.1c). Identyczne zmiany wielkości x_j , x_j' zachodzą dla obu badanych układów przed skokiem jednakże przypadają one dla różnych wartości Φ . Wartość Φ_{eq} dla układu Fe(II) – KMnO₄ przypada dla $\Phi = 0.2$, natomiast dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi = 1.0$. Stężenie titranta dla obu rozważanych przypadków dobrano tak, aby otrzymać w obu przypadkach tą samą wartość V_{eq} przypadającą dla $V = 10.0$ [ml]. Dlatego też dla obu przypadków przed skokiem otrzymuje się identyczną zależność $x = f(V)$.



Rys. 16.1. Zmiany odpowiednich członów x_j i x_j' w zależności od ułamka zmiareczkowania Φ dla przypadku układu Fe(II) – KMnO_4 dla $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$ (a), Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$ (b) oraz Fe(II) – Ce(IV) $\Phi > \Phi_{\text{eq}}$ (c). Wartości poszczególnych stężeń i objętości przyjęto takie jak to zostało podane na str. 83. Wielkość porcji dodawanego titranta ΔV przyjęto równą 0.2 [ml].

Równania zawarte w Tab. 16.1 zawierają trzy wyznaczone parametry. Wielkość (a) określona wzorem (14.10) była traktowana jako nieznaną parametr. Jest to wartość znana i określona jedynie w przypadku nernstowskiej wartości współczynnika ϑ . Przyjęcie na etapie dopasowywania krzywej wartości nernstowskiej, podczas gdy na etapie symulacji miareczkowania przyjmowana była nienernstowska wartość współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej $\vartheta \neq 59.1$ [mV] generuje dodatkowy błąd oznaczenia. Jest to sytuacja podobna jak w przypadku metody Grana II (porównaj lewe strony odpowiednich równań w Tab. 14.1 i 15.1).

Przy wyprowadzaniu odpowiednich zależności dla metody Grana I, kluczowe znaczenia ma przybliżenie wyrażenia $\ln(1+x)$, gdzie jako x przyjmowane są wyrażenia dla x_j i/lub x_j' . Jak wynika z Rys. 16.1 wartości x_j i x_j' przyjmują różną wartość w zależności od stopnia zbliżenia do punktu równoważnikowego. Dodatkowo, ich wartość zależy od wielkości porcji dodawanego titranta ΔV . Jak to pokazano w Rozdziale 11.6.1.2

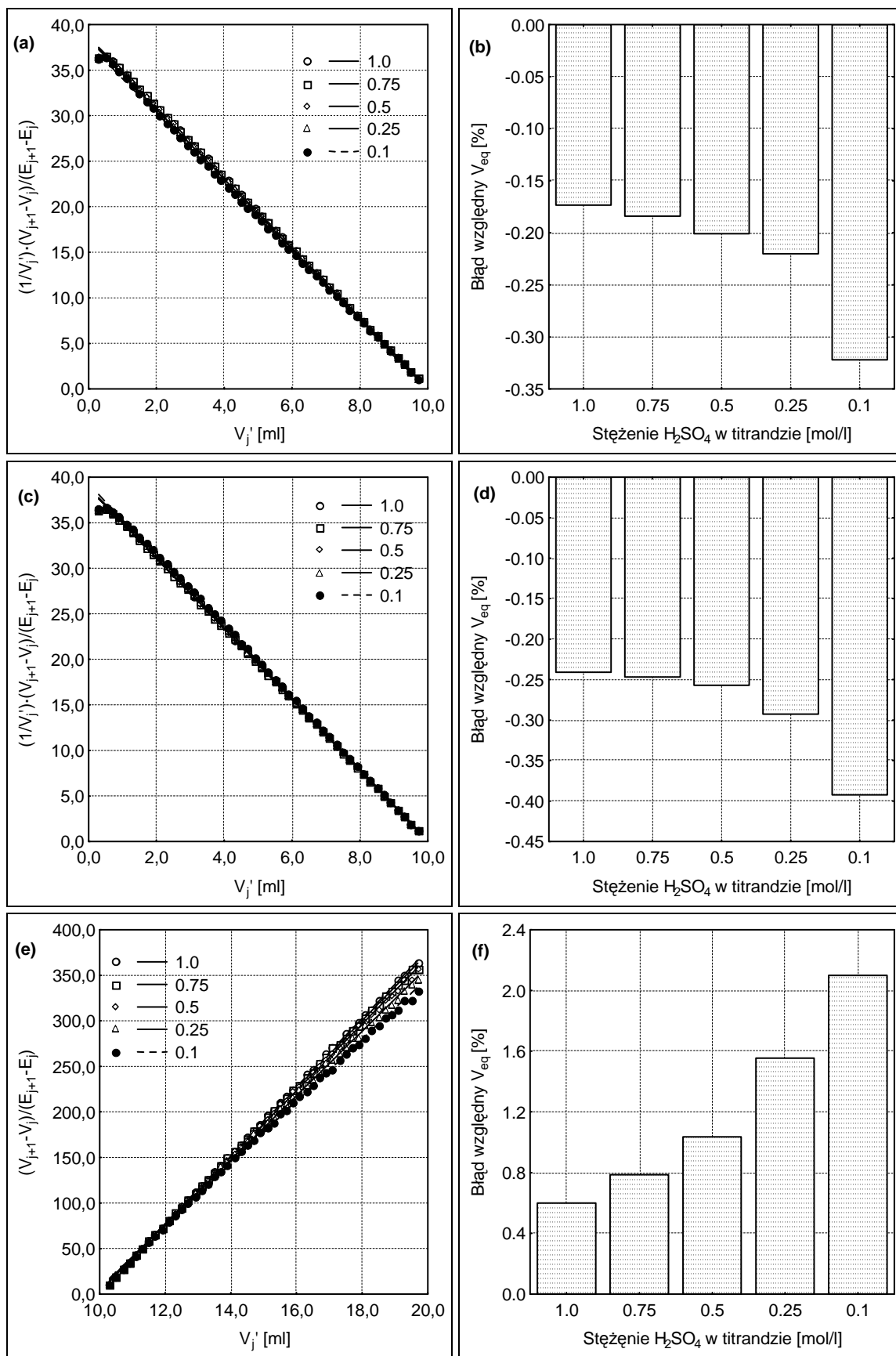
wielkość popełnianych błędów związanych z zastosowaniem przybliżenia Grana (11.17) bądź przybliżenia Michałowskiego (11.20) wzrasta ze wzrostem zmiennej x . Dla pierwszego z wymienionych przybliżeń przyjmują one jednak niedopuszczalnie wysokie wartości dochodzące przykładowo dla $x = 1$ do ponad 40 %. Przybliżenie Michałowskiego pozwala na popełnianie dużo mniejszych błędów dochodzących przykładowo dla $x = 1$ do około 4 % (patrz Tab. 11.2 oraz Rys. 11.4). Działa ono również bardzo dobrze w szerokim zakresie Φ .

Na podstawie przeprowadzonych prostych obliczeń można stwierdzić, że błąd wyznaczenia V_{eq} wpływa składowa będąca wynikiem uśredniania błędów związanych z zastosowaniem jednego lub dwu przybliżeń, wykorzystywanych przy obliczaniu kolejnych wartości funkcji Grana I.

Na końcowy wynik wyznaczenia V_{eq} z wykorzystaniem metody Grana I w wersji uproszczonej, mają więc wpływ trzy lub dwa założenia upraszczające: dwukrotne ($\Phi < 1$), lub jednokrotne ($\Phi > 1$) przybliżanie funkcji $\ln(1+x)$ oraz założenie stałej wartości wielkości $\ln(b_3/b_2)$ i $\ln(b_4/b_3)$. Każde z tych przybliżeń ma wpływ na końcową wartość otrzymywanego błędu względnego V_{eq} .

Dla wszystkich trzech rozpatrywanych przypadków, wykonano obliczenia analogiczne jak dla omawianych wcześniej wariantów metody Grana II.

Pierwszym etapem obliczeń dla metody Grana I, w jej wersji uproszczonej, było zbadanie wpływu stężenia kwasu siarkowego zawartego w titrancie na uzyskiwane wyniki oznaczeń. Posługując się analogią do metody Grana II w wersji uproszczonej należałoby się spodziewać występowania dryfu związanego ze zmianą stężenia (C_a) kwasu siarkowego. Wyniki przeprowadzonych badań symulacyjnych przedstawiono na Rys. 16.2. We wszystkich przypadkach tj. dla układu Fe(II) – KMnO_4 dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (16.2a, b); układu Fe(II) – Ce(IV) w zakresie $\Phi < \Phi_{eq}$ (16.2c, d) oraz układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{eq}$ (16.2e, f), wartości stężenia H_2SO_4 podano w legendzie (16.2a, c, e) lub obok odpowiedniego słupka błędu (Rys. 16.2b, d, f). Rys. 16.2a, c, e przedstawiają zależność odpowiedniej funkcji dla metody Grana I w wersji uproszczonej (patrz Tab. 16.1) w zależności od objętości dodanego titranta V [ml], wraz z dopasowanymi liniami regresji. Na Rys. 16.2b, d, f przedstawiono błąd względny, odpowiadający poszczególnym oznaczeniom.



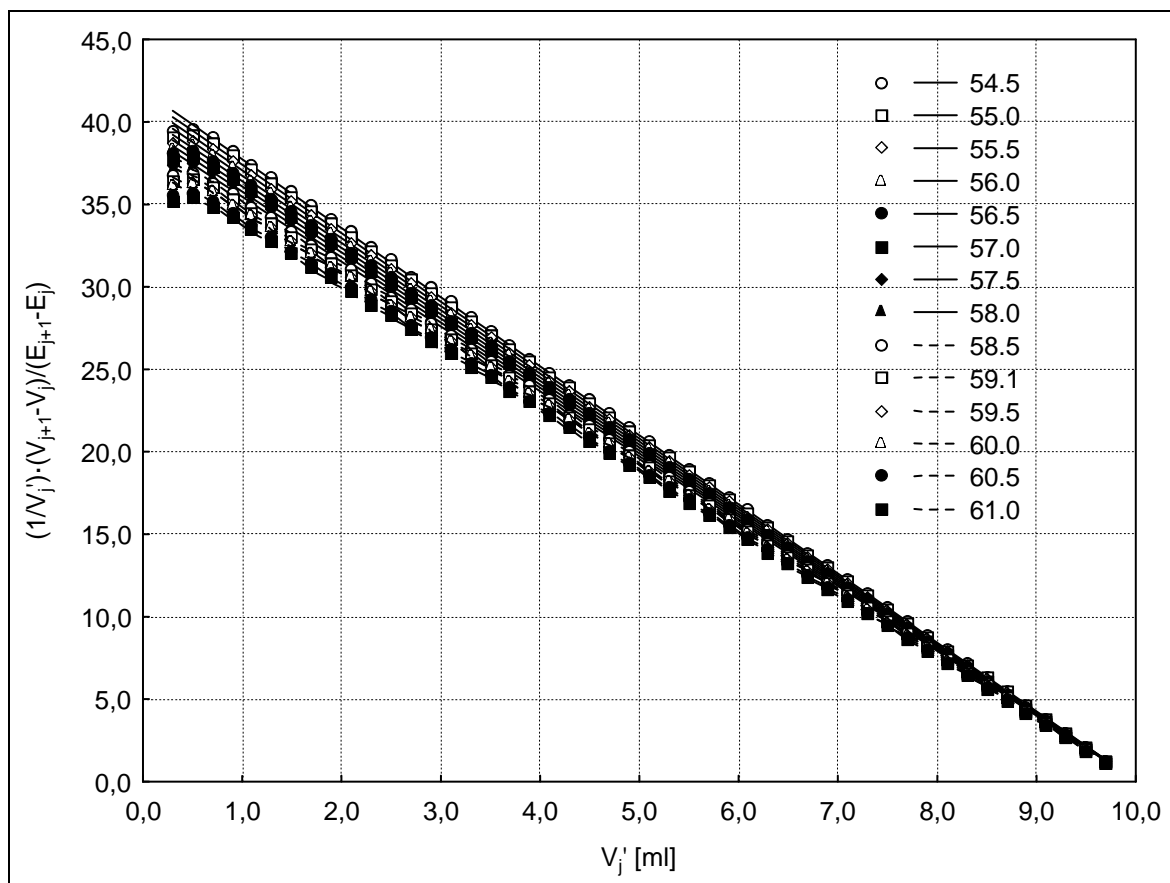
Rys. 16.2. Wpływ stężenia H_2SO_4 (C_a) zawartego w titrandzie na wyniki oznaczania metodą Grana I w wersji uproszczonej, dla przypadku Fe(II) – $KMnO_4$ dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (a, b), Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (c, d) oraz Fe(II) – Ce(IV) $\Phi > \Phi_{eq}$ (e, f). Szczegóły w tekście.

Analiza wykresów na Rys. 16.2a, c, e prowadzi do wniosku, że otrzymywane zależności funkcyjne są dużo bardziej zbliżone do linii prostej niż miało to miejsce w przypadku metody Grana II (porównaj Rys. 14.4 i 15.1). Dla przypadków przed skokiem miareczkowania, wartości funkcji Grana I w wersji uproszczonej obliczane po dodaniu kolejnych porcji titranta, otrzymywane przy różnych stężeniach H_2SO_4 są bardzo zbliżone do siebie. Bardzo niewielkie zakrzywienie występuje jedynie dla dwu pierwszych dodatków titranta.. Zależności otrzymywane dla układu Fe(II) – Ce(IV) za skokiem na krzywej miareczkowania, w dużo większym stopniu odbiegają od ułożenia prostoliniowego, niż przed skokiem.. Analizując wykresy na Rys. 16.2b, d, f można stwierdzić, że we wszystkich trzech analizowanych przypadkach uwidacznia się dryf związany z zmianą stężenia H_2SO_4 w titrandzie. Dla przypadków przed skokiem miareczkowania otrzymywane błędy względne V_{eq} są stosunkowo niewielkie, nie przekraczają 0.5 %. Uzyskiwane wyniki są lepsze niż wyniki analogicznych badań przeprowadzonych dla metody Grana II w wersji uproszczonej, jednakże gorsze w porównaniu do wyników otrzymanych z wykorzystaniem metody Grana II w wersji pełnej. Szczególnie duże błędy otrzymywane są dla trzeciego z rozważanych układów; są one na poziomie zbliżonym do wyników uzyskanych dla metody Grana II w wersji uproszczonej. Prawdopodobnie powodem tego jest wygięcie odpowiednich linii, które zwiększa się wraz ze zmniejszaniem stężenia kwasu siarkowego zawartego w titrandzie. Możliwe, że jest to spowodowane również niewielkimi zmianami rejestrowanych wartości potencjału, dla końcowej części badanego zakresu pomiarowego. Powoduje to rozrzut otrzymywanych punktów, odpowiadających końcowej części krzywej miareczkowania (Rys. 16.2e). Podobnie jak w dwu poprzednich wariantach metody Grana, najbardziej dokładne wyniki oznaczeń uzyskuje się przy stężeniu H_2SO_4 równym 1.0 [mol/l]. Stężenie to przyjęto za optymalne w kolejno przeprowadzanych badaniach symulacyjnych.

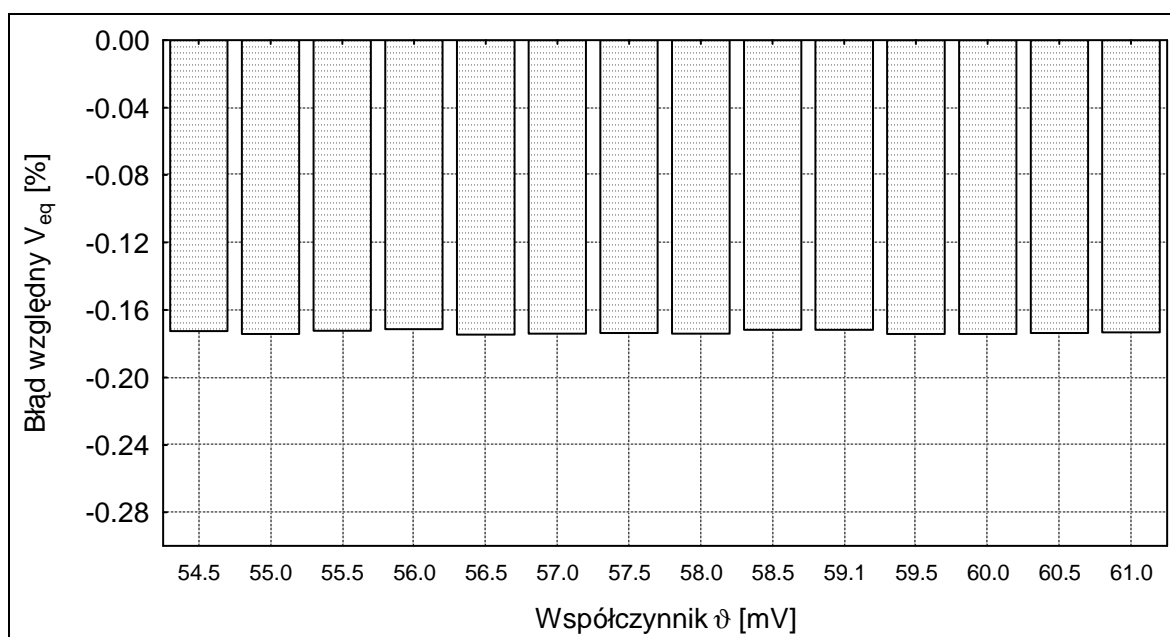
Celem kolejnego etapu badań było sprawdzenie wpływu współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ na dokładność uzyskiwanych wyników oznaczeń. Jak można zauważyć, lewe strony poszczególnych zależności funkcyjnych dla obu wariantów metody Grana II, które zebrano w Tab. 14.1 i 15.1, zawierają współczynnik A w wykładniku liczby 10. Na podstawie badań symulacyjnych opisanych w Rozdziale 14 na str. 105 stwierdzono istnienie wpływu współczynnika ϑ na błąd względny oznaczenia V_{eq} . Błąd ten został w znaczący sposób zredukowany w przypadku metody Grana II w jej wersji pełnej, dzięki wprowadzeniu odpowiednich funkcji kwadratowych. Lewe strony zależności funkcyjnych dla metody Grana I w wersji uproszczonej, zebranych w Tab. 16.1 nie

zawierają współczynnika A. Zamiast stosowania funkcji wykładniczej obliczane są różnice objętości, oraz różnicę zmierzonych wartości potencjału dla dwu kolejnych dodatków titranta. Taka postać równań, jak również wyniki doświadczalnych badań zawarte w pracy [25] pozwalają przypuszczać, że w przypadku metody Grana I, na dokładność przeprowadzanych oznaczeń nie powinna wpływać zmienna wartość współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej. Przeprowadzono, więc stosowne obliczenia, wykonane w sposób analogiczny jak w przypadku metody Grana II, zgodnie z ideą przedstawioną na Rys. 14.5 i z wykorzystaniem algorytmu, którego zasadę przedstawiono na Rys. 12.1 i 12.2.

Na Rys. 16.2 – 16.4 przedstawiono wyniki przeprowadzonych obliczeń dla poszczególnych rozważanych w ramach pracy doktorskiej przypadków, odpowiednio dla układu Fe(II) – KMnO_4 (Rys. 16.2); Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$ (Rys. 16.3); Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi > \Phi_{\text{eq}}$ (Rys. 16.4); Stężenia i objętości roztworów przyjęto takie jak to podano na str. 83. Objętość porcji dodawanego titranta ΔV wynosiła 0.2 [ml]. Na Rys. 16.2a, 16.3a, 16.4a, przedstawiono odpowiednie funkcje Grana I w wersji uproszczonej wraz z dopasowanymi liniami regresji dla odpowiednich wartości ϑ podanych w legendzie. Na Rys. 16.2b, 16.3b, 16.4b w postaci słupków przedstawiono błędy, jakie są uzyskiwane przy przyjęciu różnych wartości ϑ . Wartości tych błędów odpowiadają poszczególnym liniom regresji na Rys. 16.2a, 16.3a, 16.4a.

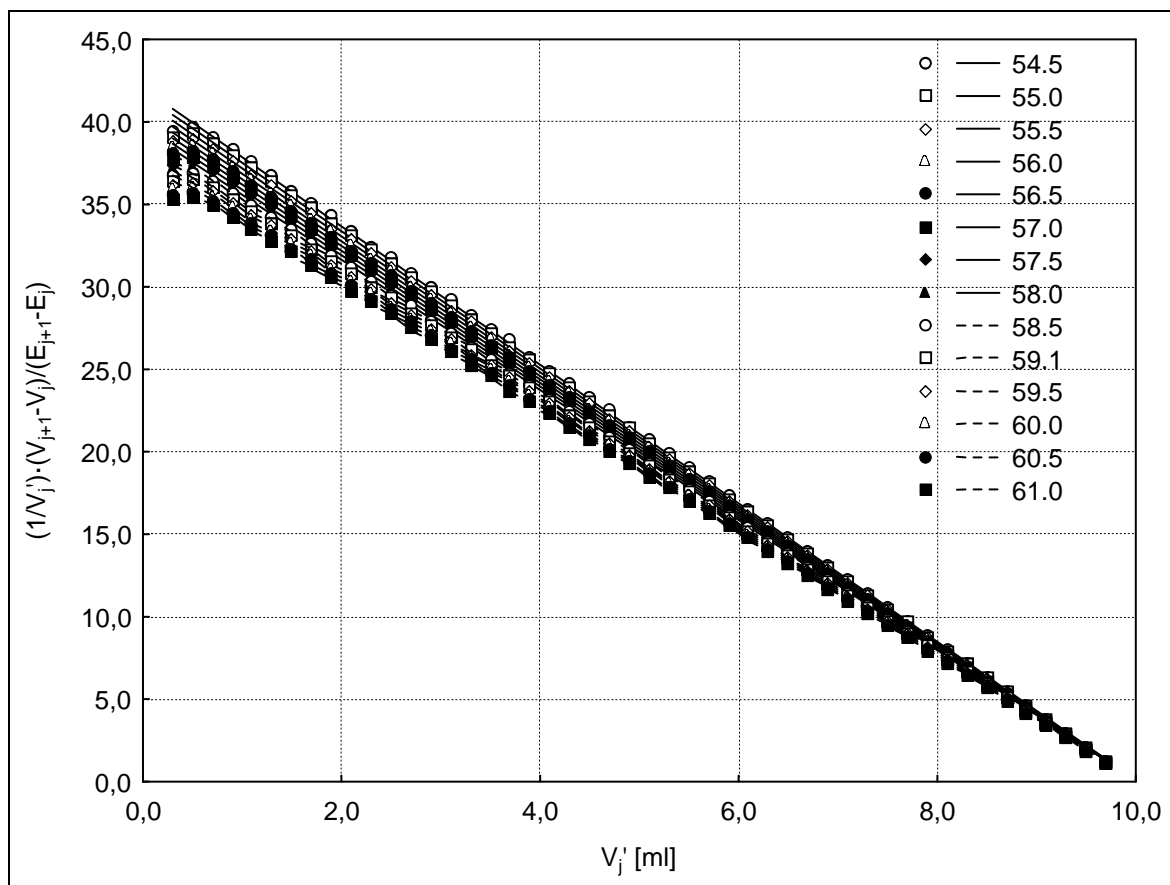


(a)

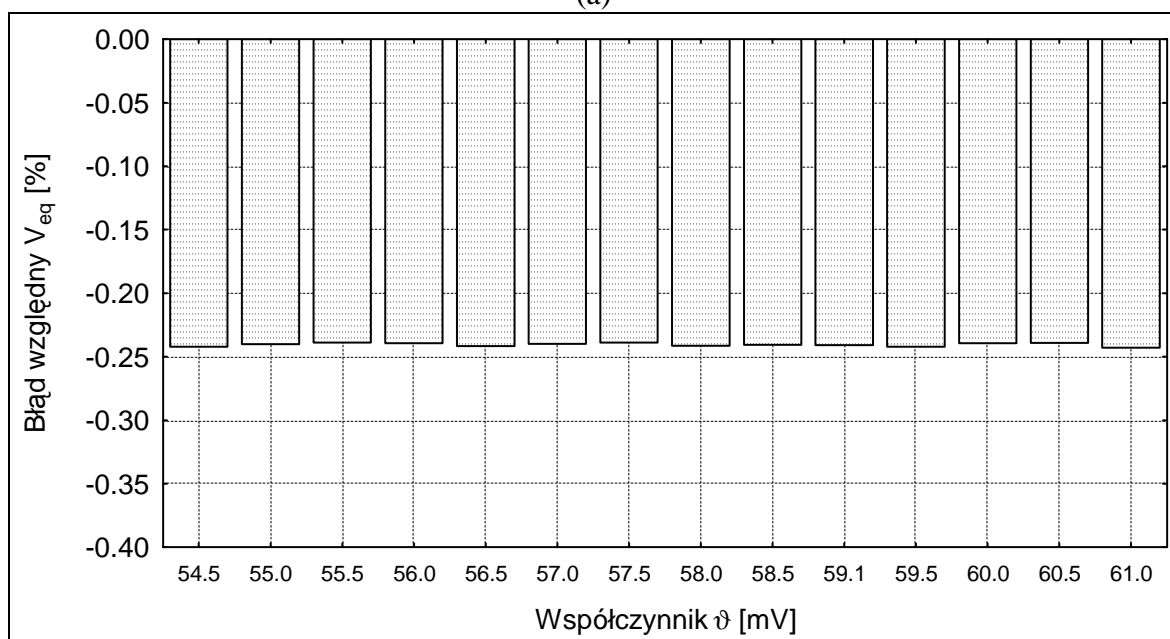


(b)

Rys. 16.2. Wyznaczone teoretycznie funkcje dla metody Grana I uproszczonej w układzie Fe(II) – KMnO_4 ($\Phi < \Phi_{eq}$) wraz z dopasowanymi liniami regresji, otrzymane przy różnych wartościach współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] (a) oraz odpowiadające im wartości błędu względnego V_{eq} (b). W legendzie (a) i przy odpowiednim słupku błędu (b) podano wartości współczynnika ϑ [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.02$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml].

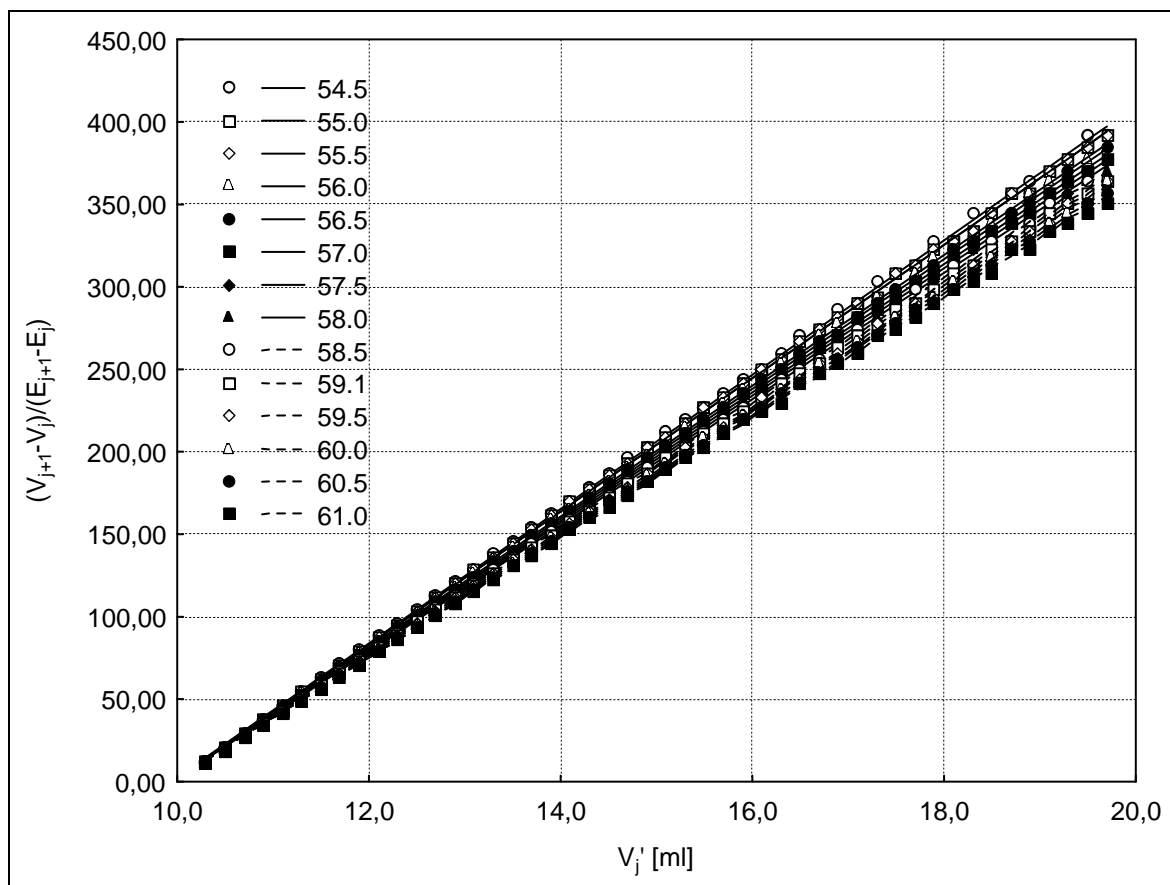


(a)

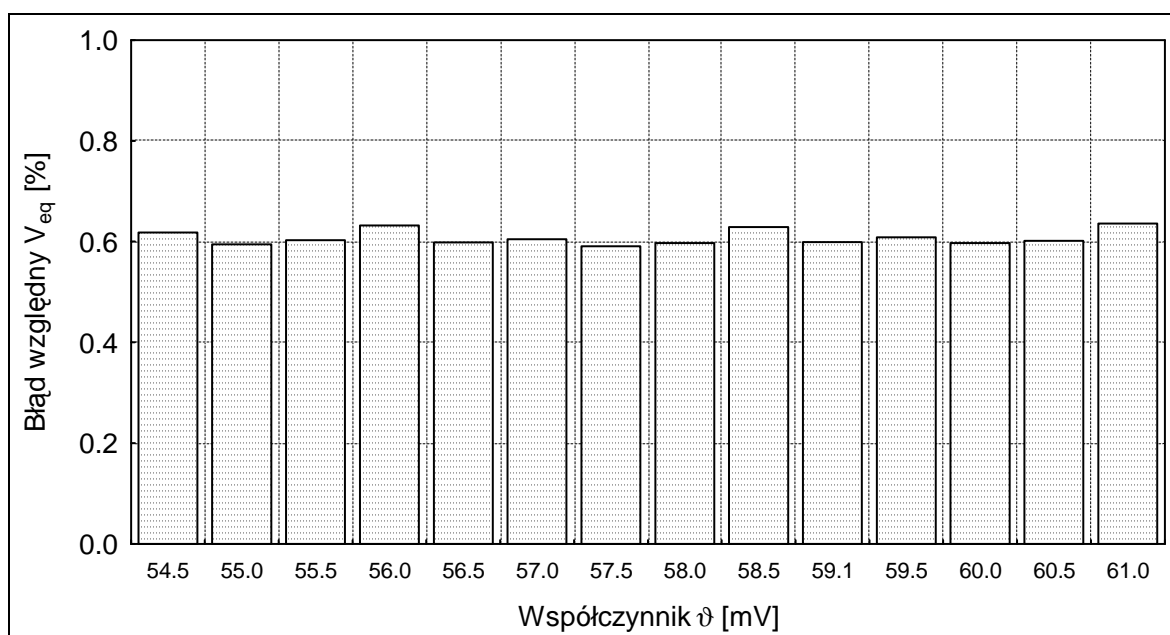


(b)

Rys. 16.3. Wyznaczone teoretycznie funkcje dla metody Grana I uproszczonej w układzie Fe(II) – Ce(IV) ($\Phi < \Phi_{eq}$) wraz z dopasowanymi liniami regresji, otrzymane przy różnych wartościach współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] (a) oraz odpowiadające im wartości błędu względnego V_{eq} (b). W legendzie (a) i przy odpowiednim słupku błędu (b) podano wartości współczynnika ϑ [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml].



(a)

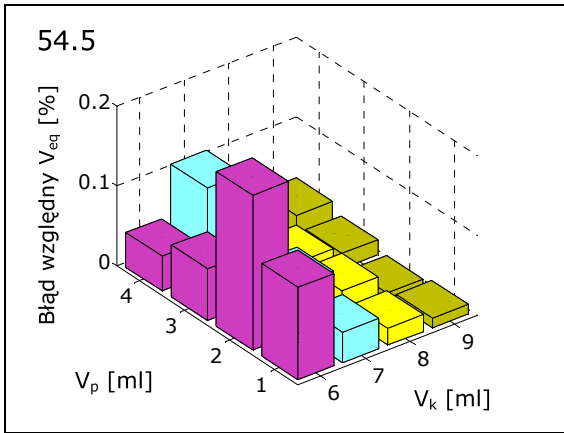


(b)

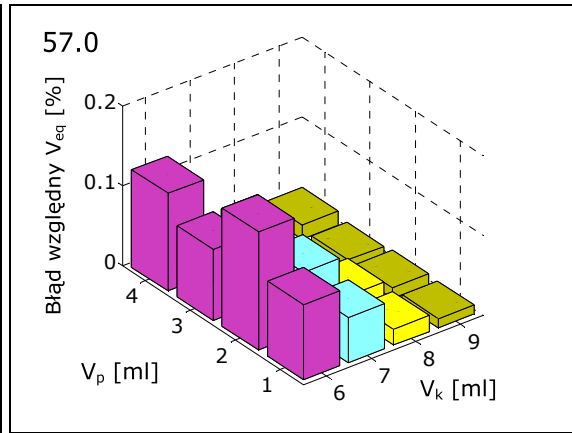
Rys. 16.4. Wyznaczone teoretycznie funkcje dla metody Grana I uproszczonej w układzie Fe(II) – Ce(IV) ($\Phi > \Phi_{eq}$) wraz z dopasowanymi liniami regresji, otrzymane przy różnych wartościach współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] (a) oraz odpowiadające im wartości błędu względnego V_{eq} (b). W legendzie (a) i przy odpowiednim słupku błędu (b) podano wartości współczynnika ϑ [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml].

Krzywe pokazane na Rys. 16.2 – 16.4 charakteryzują się przebiegiem prostoliniowym. Podobnie jak dla opisanych w tym podrozdziale badań nad wpływem stężenia kwasu siarkowego (C_a) na dokładność oznaczeń, w zakresie $\Phi < \Phi_{eq}$ niewielkie zakrzywienia występują jedynie dla dwu pierwszych punktów z początkowych części odpowiednich linii. Dla wszystkich trzech rozważanych przypadków występuje ten sam efekt. Zmiana przyjmowanej w obliczeniach wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ wpływa na położenie linii wyznaczonych metodą Grana I w wersji uproszczonej powodując ich przesunięcie względem siebie. Przy czym wpływ ten jest różny dla różnych części wyznaczanych linii. Najmniej widoczny jest dla części linii odpowiadających parom punktów $\{V_j, E_j\}$ znajdujących się w pobliżu skoku na krzywej miareczkowania. Położenie linii znajdujących się w obszarze skoku zmienia się bardzo nieznacznie. W zakresie $\Phi < \Phi_{eq}$ największe zmiany następują dla linii otrzymanych na podstawie punktów $\{V_j, E_j\}$ z początkowych części krzywej miareczkowania (Rys. 16.1 – 16.2). W zakresie $\Phi > \Phi_{eq}$ największe zmiany występują dla punktów wyznaczanych z końcowych części krzywych miareczkowania (Rys. 16.3). W zakresie $\Phi < \Phi_{eq}$ wielkość tego przesunięcia maleje wraz z dodatkiem kolejnych porcji titranta tj. w miarę zbliżania się do punktu określającego V_{eq} , natomiast dla zakres $\Phi > \Phi_{eq}$ wielkość przesunięcia rośnie wraz z dodatkiem kolejnych porcji titranta tj. w miarę oddalania się od punktu określającego V_{eq} . Zatem dla obu rozważanych zakresów wzrost przyjętego w obliczeniach współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ powoduje zmniejszenie kąta zawartego pomiędzy liniami uzyskiwanymi dla kolejnych wartości ϑ a osią odciętych.

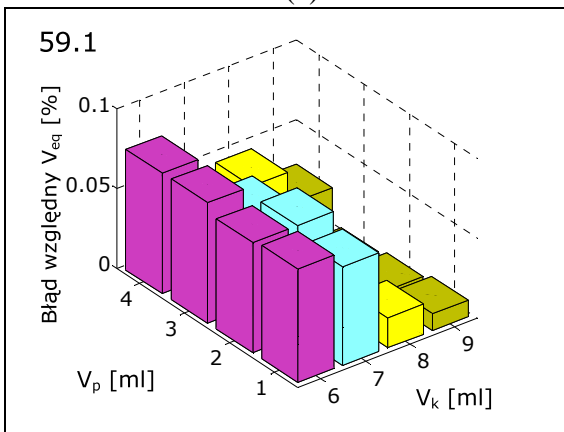
Zmiany te nie wpływają jednak na wielkość błędu względnego V_{eq} , który we wszystkich przypadkach przyjmuje w przybliżeniu stałą wartość, niezależną od współczynnika ϑ . Najprawdopodobniej stały poziom błędu, jaki jest uzyskiwany dla trzech rozważanych przypadków jest związany z zastosowanym przybliżeniem dotyczącym stałości odpowiednich wielkości b_3/b_2 i b_4/b_3 . Jest on różny dla wszystkich trzech rozważanych układów. Największy dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{eq}$. Przynajmniej obserwowany stały poziom błędu będzie ulegał również zmianom w zależności od przyjętego zakresu pomiarowego. Problemu ten był przedmiotem kolejnych przeprowadzonych badań symulacyjnych. Badania mające na celu sprawdzenie jak kształtuje się błąd względny V_{eq} w zależności od przyjętego zakresu pomiarowego przeprowadzono analogicznie jak w przypadku obu wariantów metody Grana II. Ich opis jest podany na str. 112. Otrzymane wyniki obliczeń przedstawiono na Rys. 16.5.



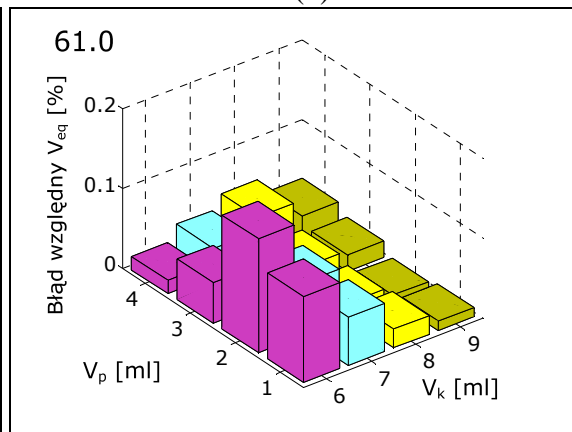
(a)



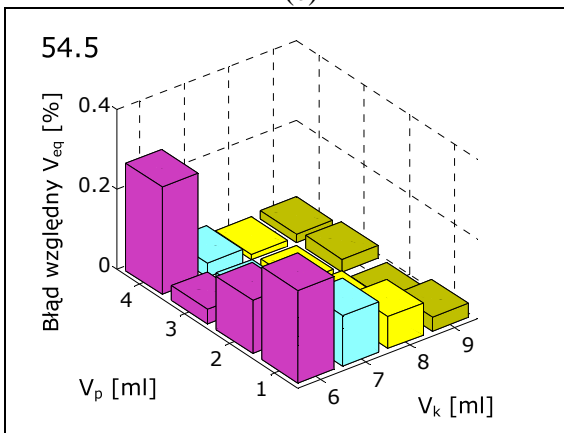
(b)



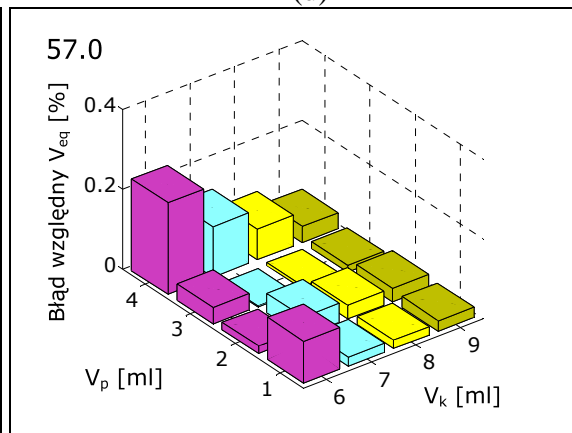
(c)



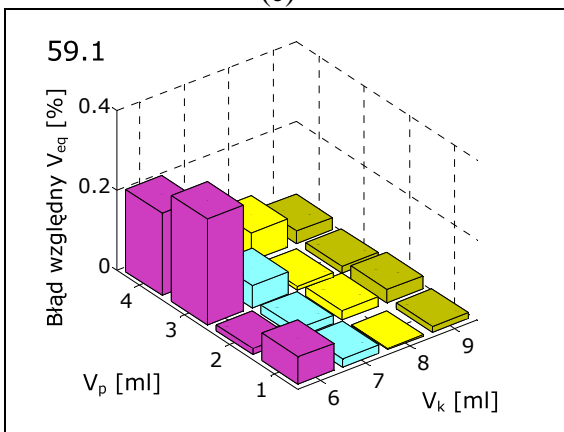
(d)



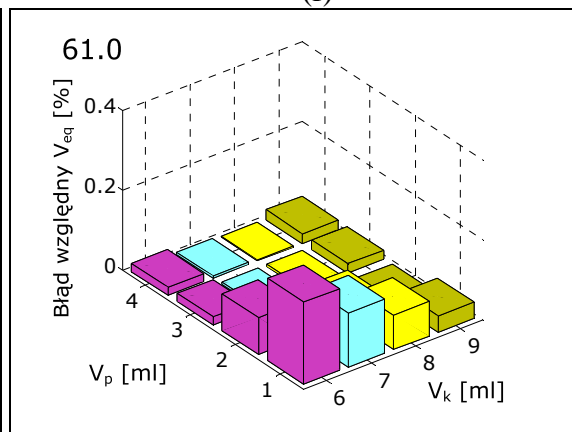
(e)



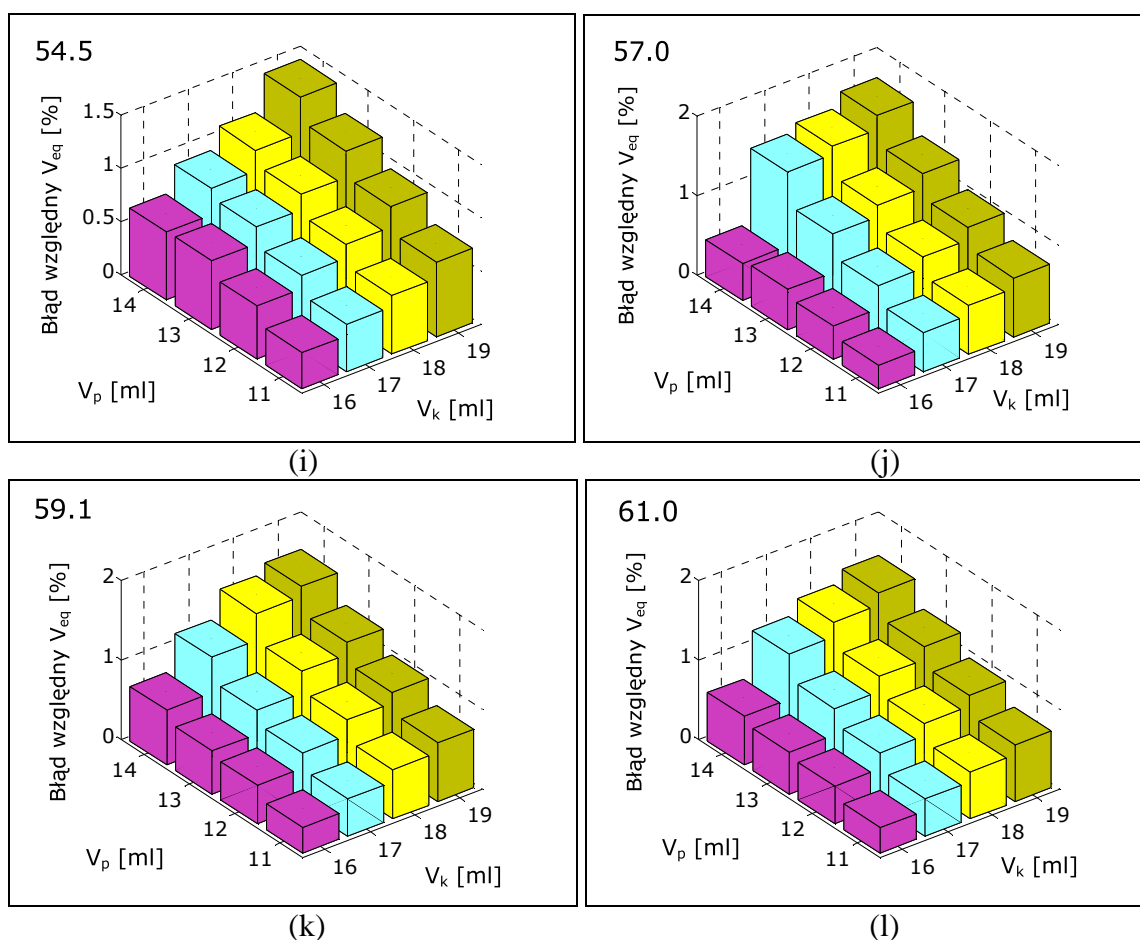
(f)



(g)



(h)



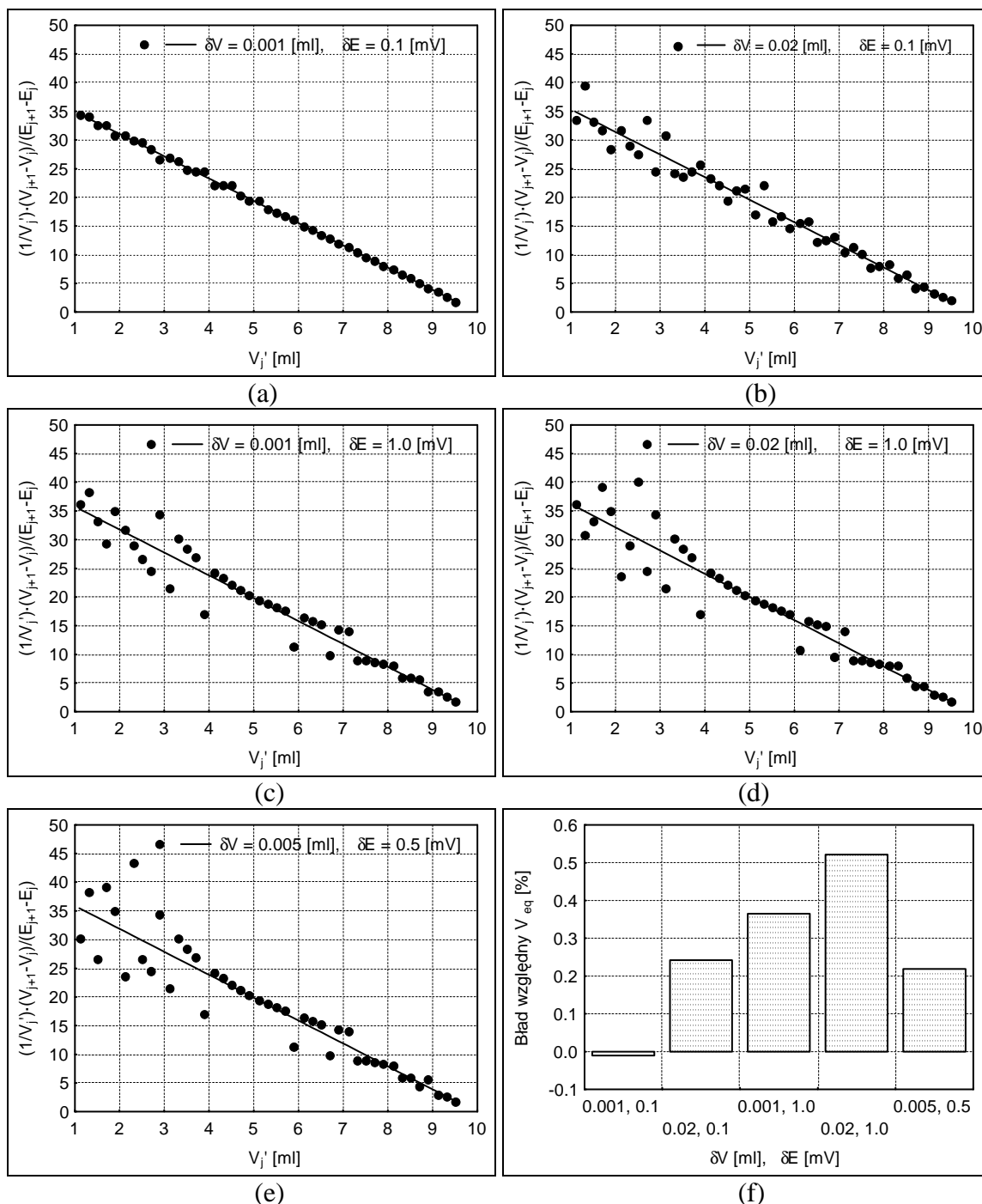
Rys. 16.5. Metoda Grana II w wersji pełnej. Wpływ wyboru zakresu punktów pomiarowych na wartość błędu względnego V_{eq} odpowiednio dla układu Fe(II) – $KMnO_4$ dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (a – d), Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (e – h) i $\Phi > \Phi_{eq}$ (i – l). Wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] podano na poszczególnych rysunkach składowych. Przyjęte stężenia i objętości roztworów podano na str. 83. Objętość porcji titranta (ΔV) wynosiła 0.2 [ml].

Dla obu przypadków przed skokiem miareczkowania, we wszystkich sprawdzonych zakresach i dla wszystkich czterech przyjętych poziomów ϑ otrzymywane są niskie wartości błędu względnego V_{eq} nie przekraczające 0.4 %. Biorąc pod uwagę, że w przypadku metody Grana II dokładne wyniki uzyskiwano tylko przy nernstowskiej wartości współczynnika ϑ , należy uzyskane wyniki uznać za wyniki zadowalające. W przypadku metody Grana II w wersji uproszczonej, błąd względny V_{eq} dla współczynnika ϑ różnego od wartości 59.1 [mV] dla analogicznych badań symulacyjnych dochodził do około 20 %. Dla metody Grana II w wersji pełnej poziom otrzymywanych błędów został zredukowany do wartości kilku procent. Zastosowanie metody Grana I w wersji uproszczonej powoduje dalszą redukcję błędów i uniezależnienie się od wpływu współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ . Otrzymane słupki błędów posiadają różne wysokości. Znalezienie zależności pomiędzy poziomem błędu, a zmianami zakresu

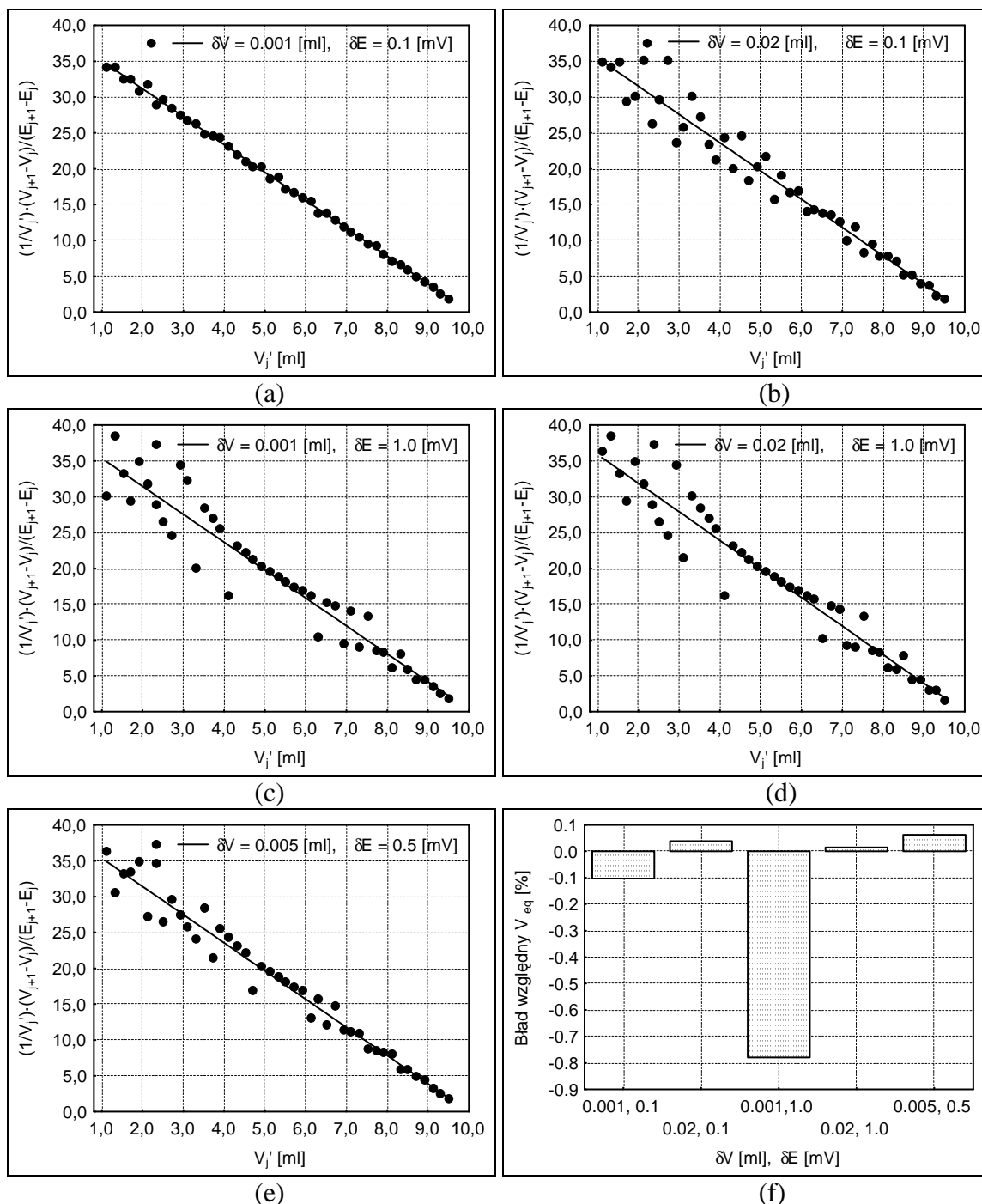
pomiarowego jest trudne. Można jedynie stwierdzić, że nieco wyższe od pozostałych wartości błędów otrzymywane są dla przedziałów, uwzględniających punkty z pierwszej części krzywej miareczkowania, jednak nawet i w tych przypadkach poziom błędów jest niski.

Dla przypadku za skokiem miareczkowania, w dalszym ciągu otrzymywane są wartości błędów na poziomie dochodzącym do około 2 % dla wszystkich czterech rozpatrywanych wartości współczynnika ϑ . Wyniki przedstawione na Rys. 16.5i-l są bardzo zbliżone do siebie. Wskazuje to na brak wpływu wartości współczynnika ϑ na dokładność uzyskiwanych wyników. Poziom błędów jest w przypadku metody Grana I w wersji uproszczonej, przy wartości ϑ wynoszącej 59.1 [mV] porównywalny do wartości błędów otrzymywanych na bazie analogicznych badań dla metody Grana II w wersji uproszczonej (porównaj Rys. 14.11k) oraz wyższy niż dla wyników uzyskanych dla metody Grana II w wersji pełnej (porównaj Rys. 16.5k). Prawdopodobnie wpływ na stosunkowo wysoki, w porównaniu do odpowiednich przypadków przed skokiem miareczkowania, poziom błędów może mieć błąd związany z przybliżeniem związanym z założeniem stałej wartości b_4/b_3 , jednak przypuszczenie to wymaga przeprowadzenia dalszych badań.

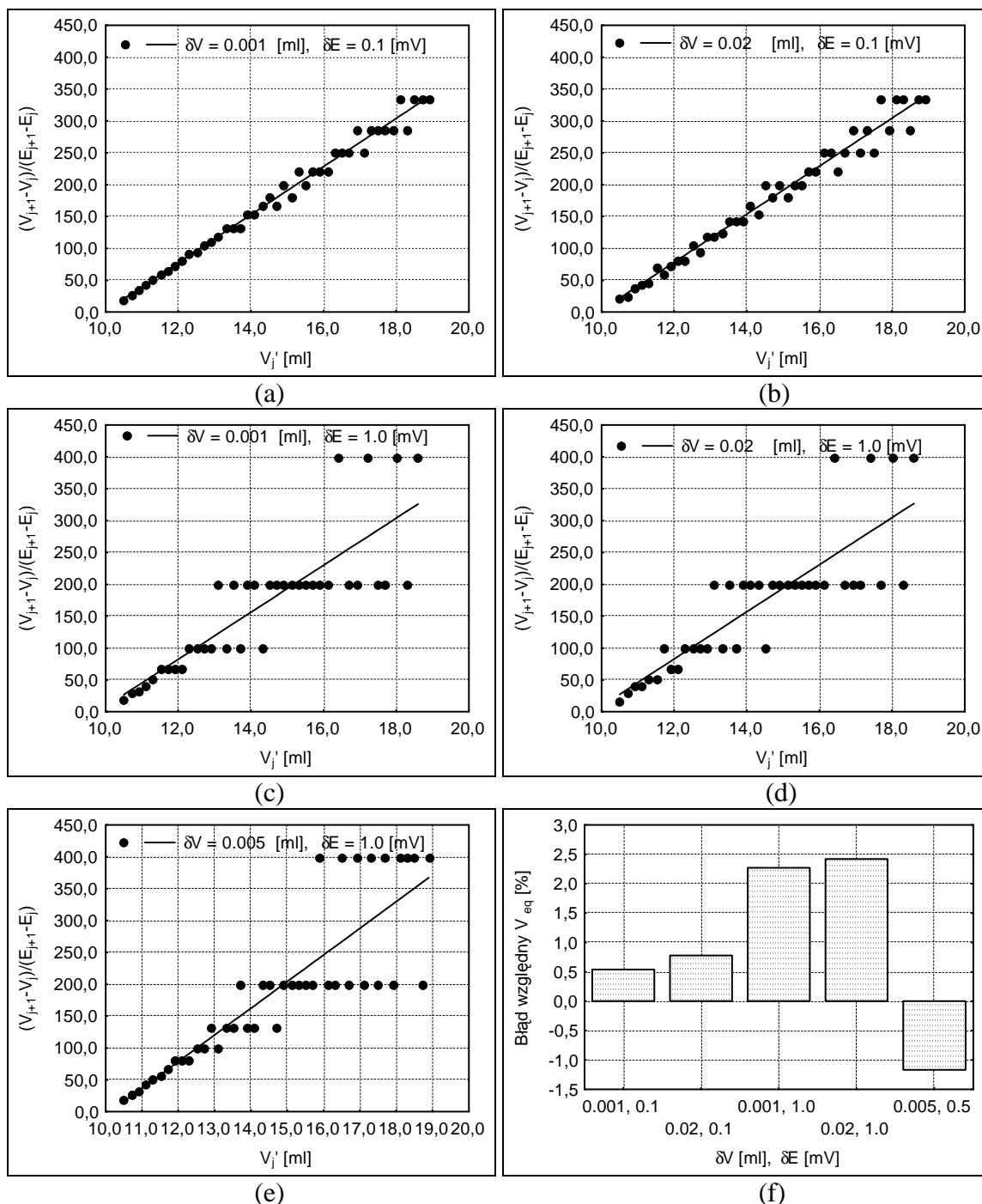
W kolejnym etapie przeprowadzono obliczenia, których celem było sprawdzenie wpływu błędów popełnianego podczas dozowania kolejnych porcji titranta δV [ml] oraz błędów związanego z dokładnością odczytu wartości potencjału δE [mV] na wartość błędów oznaczenia (patrz Rozdział 14, str. 117). Obliczenia przeprowadzono analogicznie jak w przypadku metody Grana II. Zostały one wykonane dla pięciu wybranych par poziomów (δV , δE) i dla nernstowskiej wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej. Symulacje przeprowadzono dla szerokiego zakresu objętości dodawanego titranta tj. 1.0 – 9.6 [ml] i objętości kolejnych porcji ΔV wynoszącej 0.2 [ml]. Zebrane wyniki przedstawiono na Rys. 16.6 – 16.8. Otrzymane zależności dla metody Grana I uproszczonej w zależności od objętości dodanego titranta V [ml] wraz z odpowiednio dopasowanymi liniami regresji pokazano na rysunkach a – e, wartości błędów względnego V_{eq} popełnianego dla poszczególnych wartości (δV , δE) przedstawiono na rysunkach f. Wartości (δV , δE), przy których wykonywano obliczenia zaznaczono w legendzie oraz na osi przy odpowiednim słupku błędów.



Rys. 16.6. Wpływ błędu popełnianego podczas dozowania kolejnych porcji titranta δV [ml] i dokładności rejestracji potencjału δE [mV] na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) metodą Grana I w wersji uproszczonej, dla układu Fe(II) – KMnO_4 przy $\Phi < \Phi_{eq}$. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.02$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml]. Wartości ($\delta V, \delta E$) podano w legendzie i przy odpowiednim słupku błędu.



Rys. 16.7. Wpływ błędu popełnianego podczas dozowania kolejnych porcji titranta δV [ml] i dokładności rejestracji potencjału δE [mV] na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) metodą Grana I w wersji uproszczonej, dla układu Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi < \Phi_{eq}$. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml]. Wartości ($\delta V, \delta E$) podano w legendzie i przy odpowiednim słupku błędu.



Rys. 16.8. Wpływ błędu popełnianego podczas dozowania kolejnych porcji titranta δV [ml] i dokładności rejestracji potencjału δE [mV] na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) metodą Grana I w wersji uproszczonej, dla układu Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi > \Phi_{eq}$. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml]. Wartości ($\delta V, \delta E$) podano w legendzie i przy odpowiednim słupku błędu.

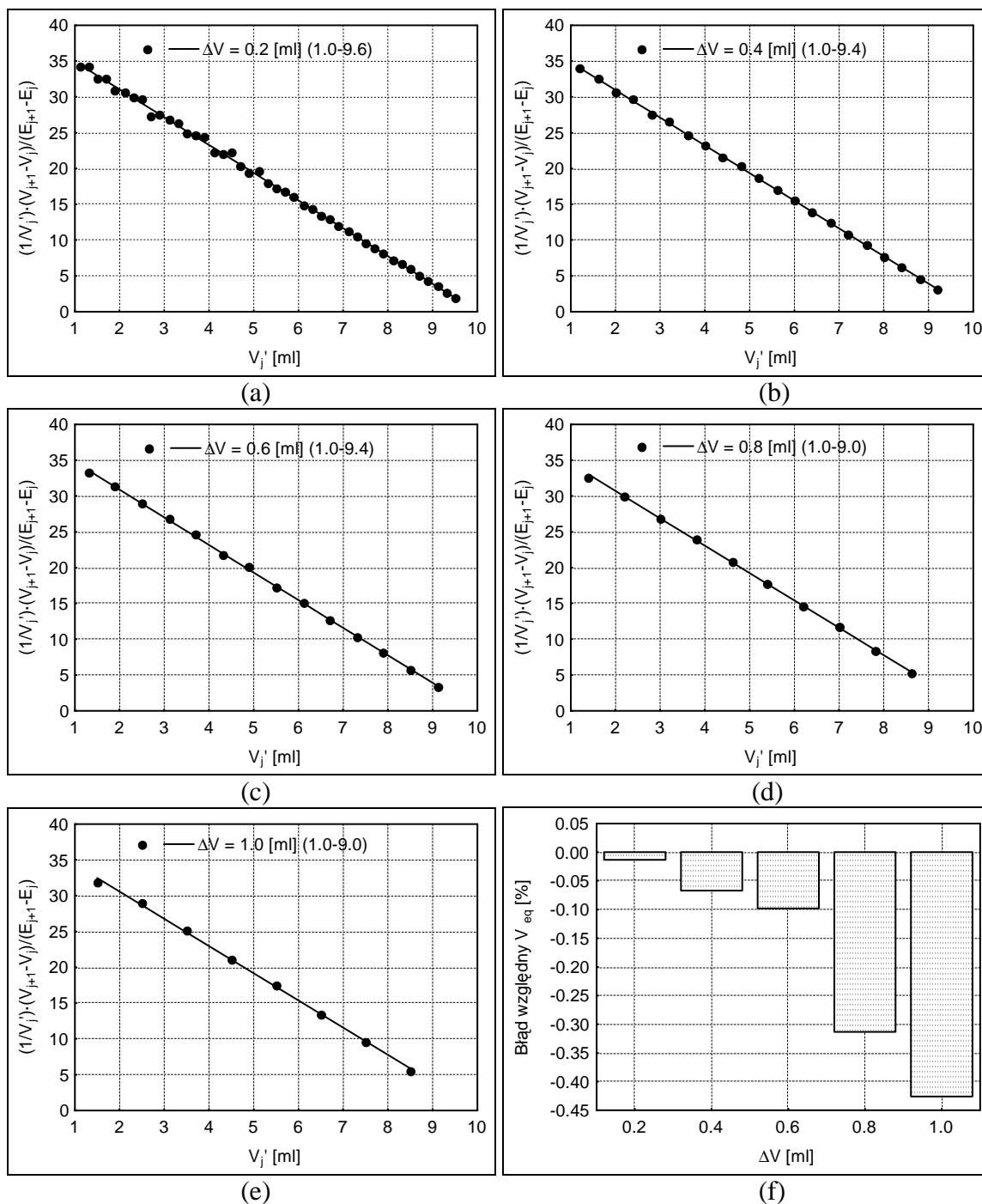
W przypadku metody Grana II, wartość funkcji dla kolejnego punktu pomiarowego obliczana jest na podstawie par wartości (V_j, E_j). Dla metody Grana I, w celu obliczenia wartości funkcji dla jednego punktu potrzebne są dwie pary odpowiednich wartości (V_j, E_j) i (V_{j+1}, E_{j+1}), wartości stanowi stosunek różnic zmierzonych wartości (patrz Tab. 16.1), dlatego też należałoby oczekiwać, że, wpływ błędów związanych z dozowaniem titranta δV [ml], oraz błędu związanego z rejestracją wartości potencjału, będzie miał większy wpływ na dokładność uzyskiwanych wyników oznaczeń.

Zgodnie z oczekiwaniami, odmiennie jak w przypadku metody Grana II w wersji uproszczonej (Rys. 14.13 – 14.15) oraz metody Grana II w wersji pełnej (Rys. 15.6 – 15.8), otrzymane wyniki charakteryzują się znacznym rozrzutem punktów. Po dokładniejszej analizie Rys. 16.6 – 16.8 można dostrzec, że im większy błąd, jaki jest popełniany przy rejestracji potencjału, tym otrzymywane punkty są bardziej rozrzucone. Dla $\delta V = 0.1$ [ml] punkty leżą w pobliżu odpowiednich linii regresji. Szczególnie duży rozrzut występuje dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{eq}$, co spowodowane, jest faktem, że krzywa miareczkowania za punktem równoważnikowym jest dużo bardziej spłaszczona niż fragment przed skokiem miareczkowania, a więc zmiany potencjału po dodaniu kolejnych porcji titranta są dużo mniejsze.

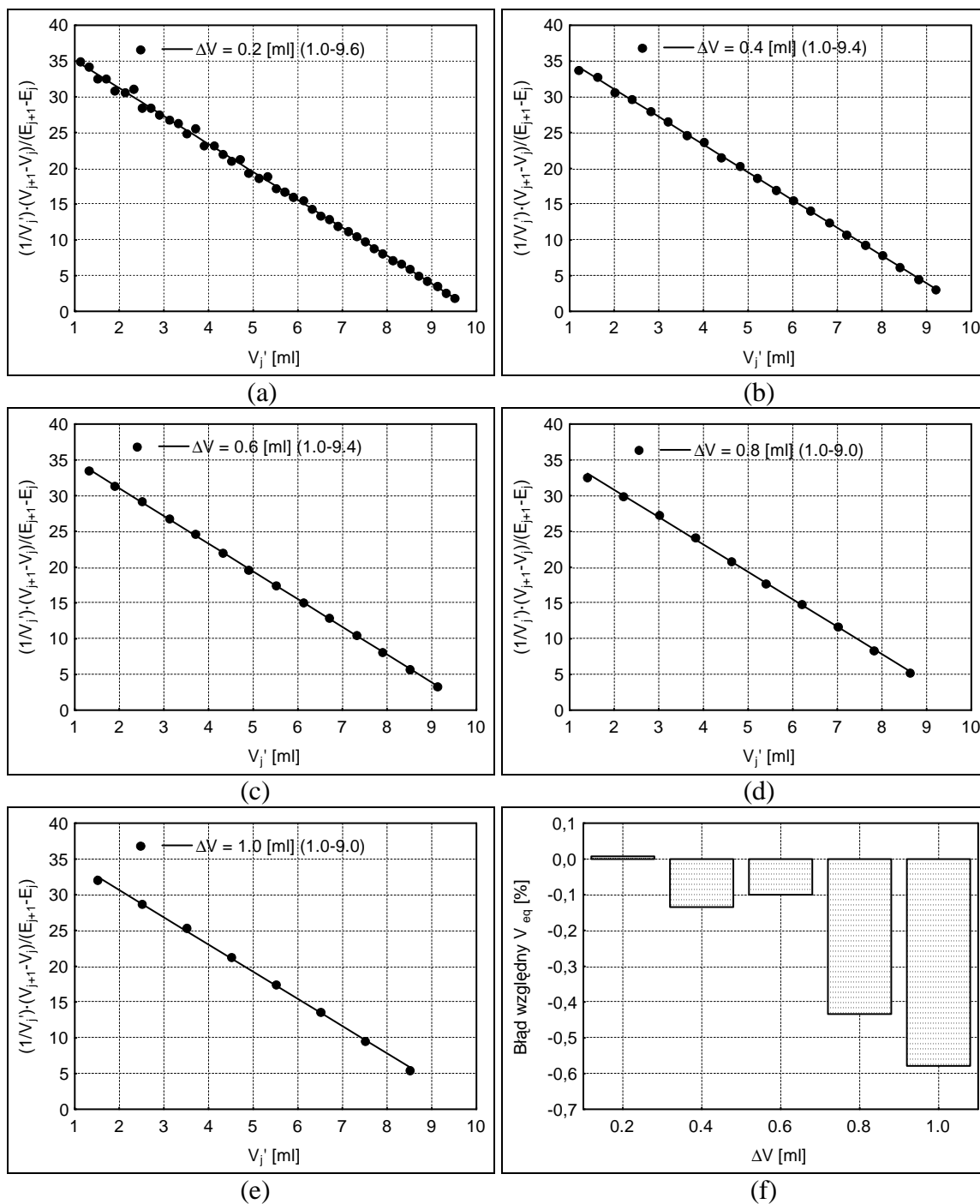
Dla układów przed skokiem miareczkowania otrzymywane wartości błędów względnych V_{eq} są na poziomie niższym niż 1.0 %. Dla przypadku po skoku miareczkowania błędy dochodzą do około 2.5 % przy $\delta V = 1.0$ [ml]. Znaczny rozrzut punktów uzyskiwany dla najwyższego z badanych poziomów δE może mieć negatywny wpływ na dokładność przeprowadzanych oznaczeń. Dodatkowo, rozkład uzyskiwanych punktów może być w przypadku rzeczywistych oznaczeń zmieniany i zaburzany poprzez czynniki, które nie są uwzględniane w ramach przeprowadzonych badań. Powoduje to, że metoda Grana I w porównaniu do metody Grana II wymaga stosowania przyrządów umożliwiających dokładną rejestrację wartości potencjału.

W kolejnym etapie obliczeń sprawdzono, wpływ objętości porcji dodanego titranta ΔV na dokładność uzyskiwanych wyników. Obliczenia przeprowadzono w szerokim zakresie objętości 1.0 – 9.6 oraz 10.4 – 19.0 [ml] odpowiednio dla punktów przed i po skoku krzywej miareczkowania. Objętości i stężenia poszczególnych roztworów wyszczególniono na str. 83. Wartość współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej θ przyjęto równą 59.1 [mV]. Symulacje wykonano podobnie jak dla badań dla metody Grana II tj. dla dwu różnych poziomów dokładności δV i δE . Dla pierwszego

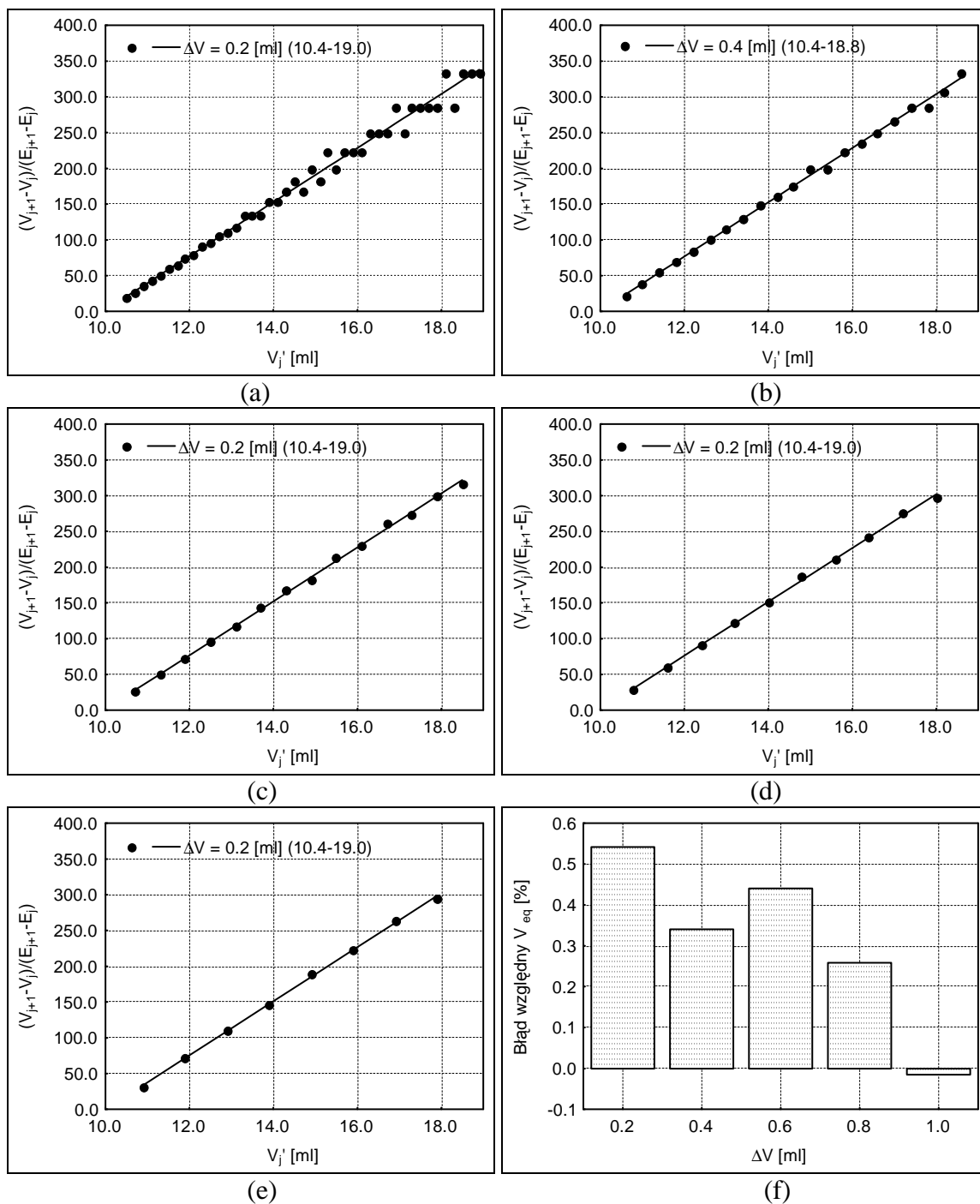
z nich wartości δV i δE przyjęto równe odpowiednio: 0.002 [ml] i 0.1 [mV]. Dla drugiego z poziomów wartości te wynosiły odpowiednio 0.02 [ml], 1.0 [mV]. Wyniki obliczeń dla wszystkich trzech rozważanych przypadków zawarto na Rys. 16.9–16.14. Na rysunkach a–e pokazano odpowiednio wyznaczone funkcje Grana II wraz z odpowiednimi liniami regresji. W legendach podano objętości porcji dodawanego titranta ΔV równe odpowiednio 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 [ml] oraz właściwy zakres punktów pomiarowych, które były wykorzystywane przy obliczeniach. Na rysunkach f pokazano błąd względny V_{eq} , jaki odpowiada wynikom uzyskanym na podstawie odpowiednich linii zaprezentowanych na rysunkach a–e.



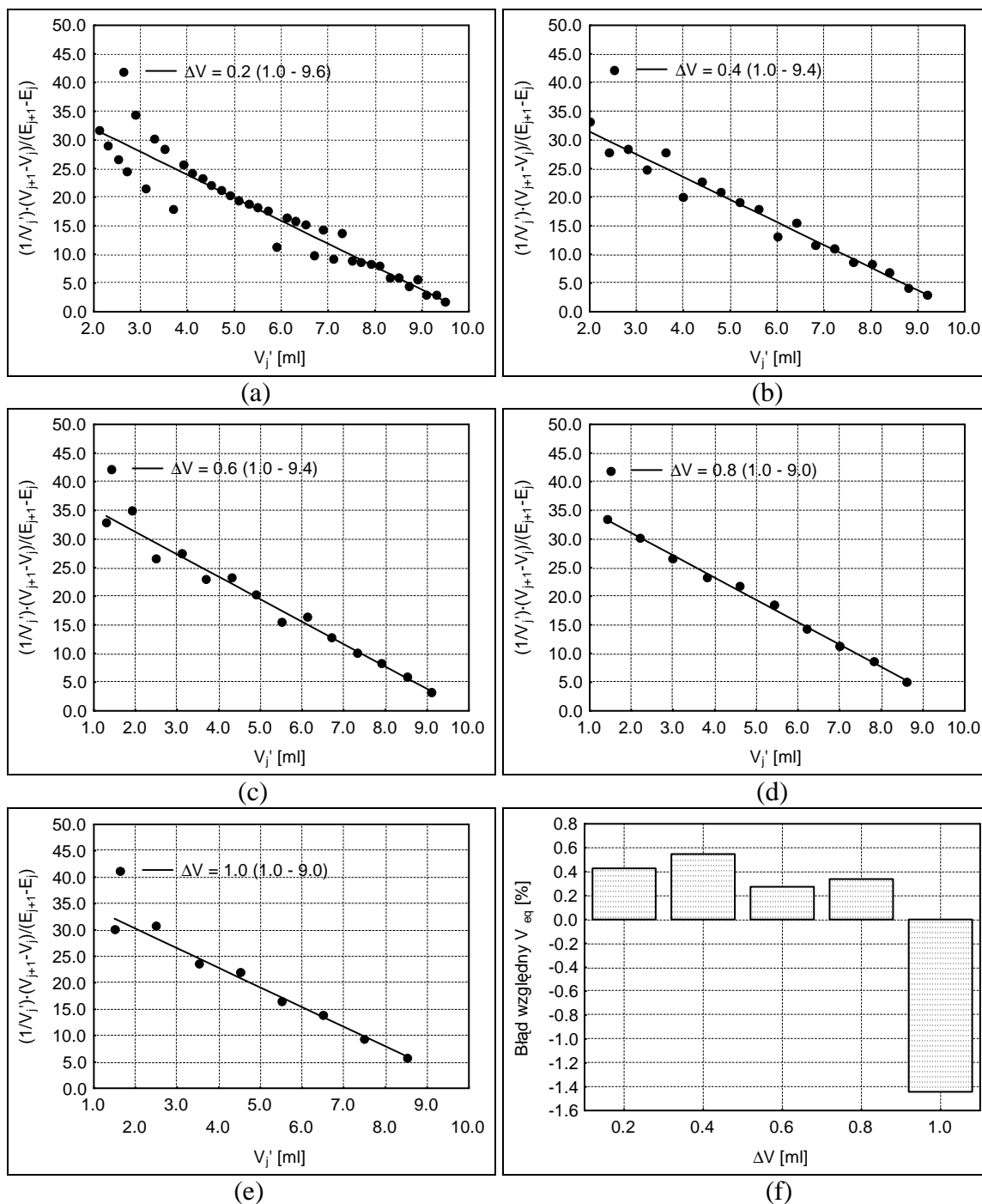
Rys. 16.9. Metodą Grana I uproszczona dla układu Fe(II) – KMnO_4 dla $\Phi < \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio 0.002 [ml] i 0.1 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.02$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błędów (f).



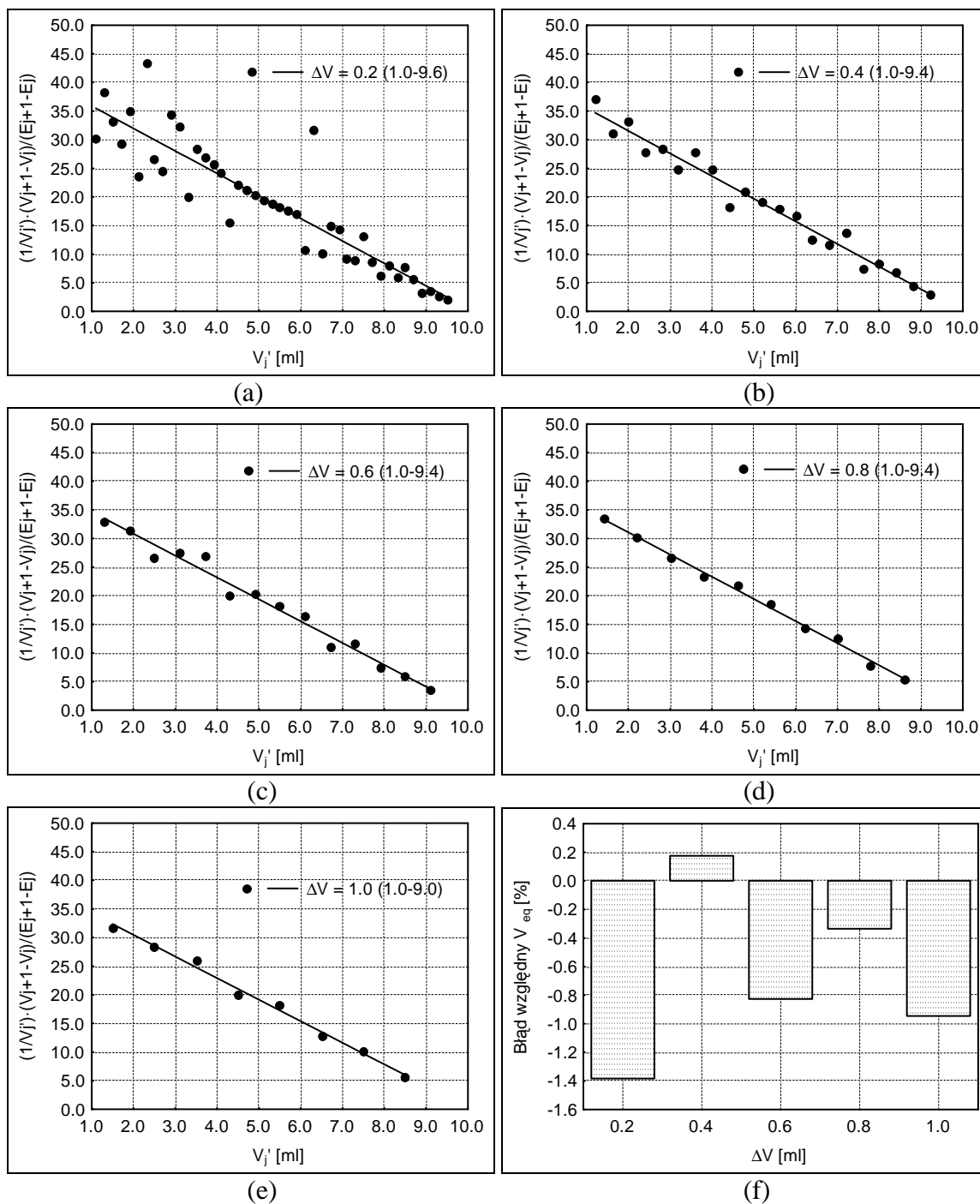
Rys. 16.10. Metodą Grana I uproszczona dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio 0.002 [ml] i 0.1 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błędów (f).



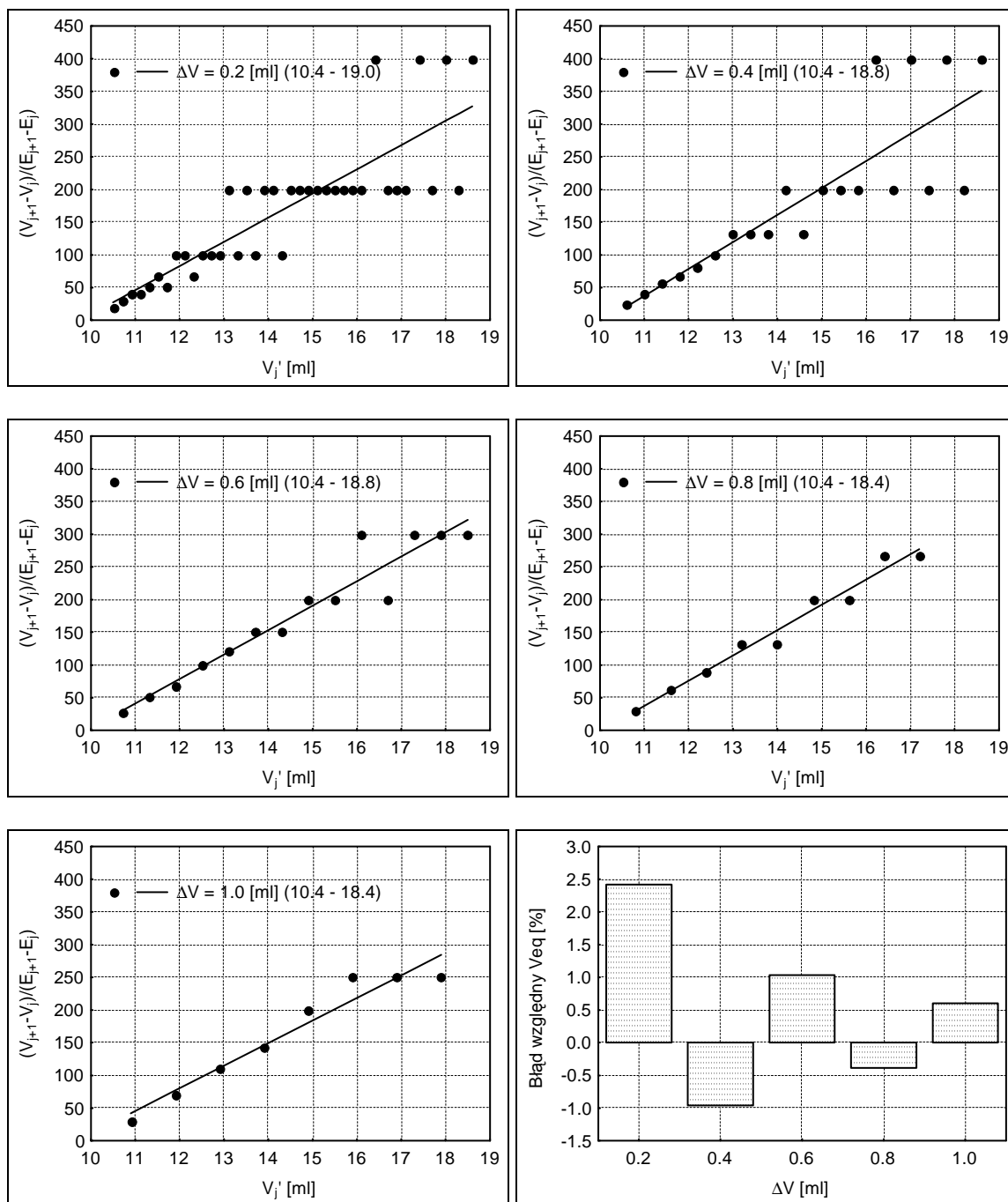
Rys. 16.11. Metodą Grana I uproszczoną dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio 0.002 [ml] i 0.1 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błędów (f).



Rys. 16.12. Metodą Grana I uproszczoną dla układu Fe(II) – KMnO₄ dla $\Phi < \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio 0.02 [ml] i 1.0 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.02$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błędów (f).



Rys. 16.13. Metodą Grana I uproszczoną dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio 0.02 [ml] i 1.0 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błędów (f).



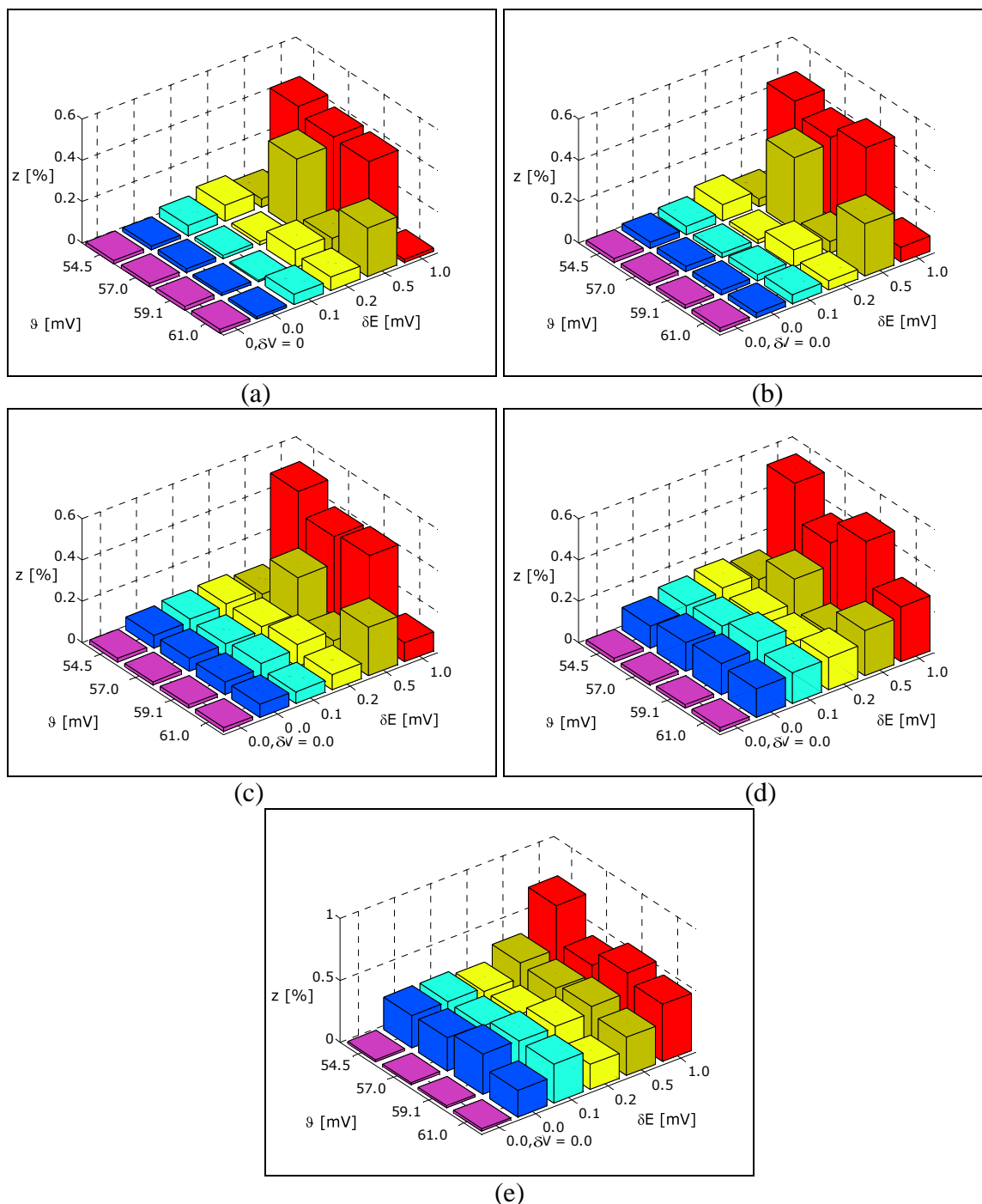
Rys. 16.14. Metodą Grana I uproszczoną dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio 0.02 [ml] i 1.0 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błędów (f).

Wyniki przedstawione na rysunkach a–e potwierdzają fakt, że rozrzut otrzymywanych punktów zależy w głównym stopniu od dokładności rejestracji wartości potencjału δE . Dla niższego z przyjętych poziomów (δV , δE) występuje niewielki rozrzut uzyskiwanych punktów, chociaż jest on na pewno większy niż dla analogicznych badań symulacyjnych przeprowadzonych dla metody Grana II (porównaj Rys. 14.16 –14.21 oraz Rys. 15.9 – 15.14). Dla wyższego z przyjętych poziomów dokładności (δV , δE), rozrzut uzyskiwanych wyników jest bardzo duży. Daje się zauważyć, że dla obu badanych poziomów dokładności najbardziej rozproszone są punkty uzyskiwane dla niższych wartości porcji dodanego titranta. Wraz ze wzrostem ΔV otrzymywane punkty w coraz większym stopniu przypominają ułożenie wzdłuż linii prostej.

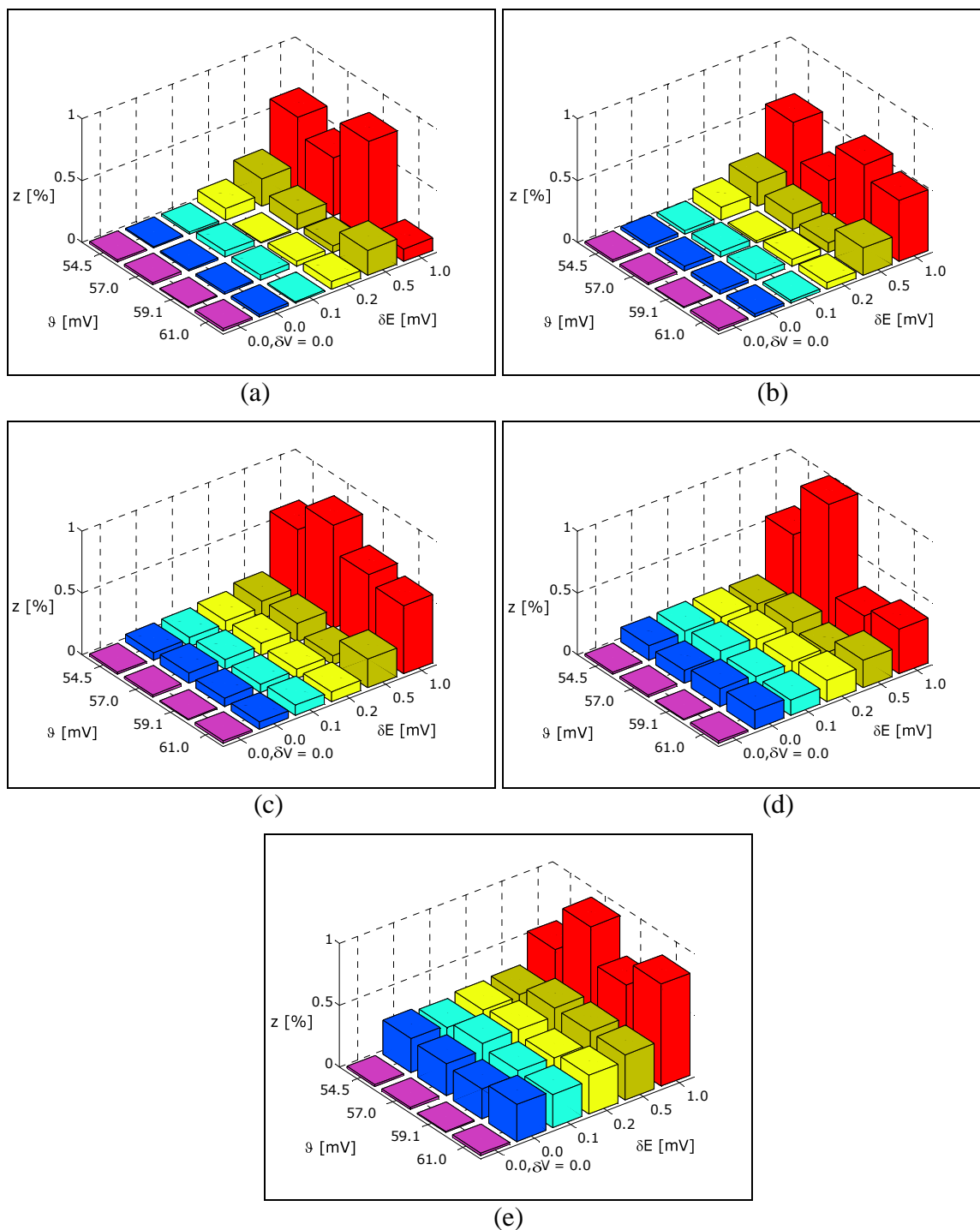
W przypadku badań przeprowadzonych dla wartości $\delta V = 0.002$ [ml] i $\delta E = 0.1$ [mV] otrzymywane wartości błędów względnych są na poziomie dochodzącym do około 0.5 %, co można uznać za wyniki zadowalające. Dla drugiego poziomu tj. dla wartości $\delta V = 0.02$ [ml] i $\delta E = 1.0$ [mV] otrzymywane wartości błędów są bardziej zróżnicowane i dochodzą do około 2.5 %. Przeprowadzone badania mają jedynie charakter orientacyjny, uwidacznia się w nich duży wpływ błędów popełnianych przy dozowaniu titranta δV i błędu związanego z dokładnością rejestracji potencjału. Stąd też wyciąganie jednoznacznych wniosków i znalezienie ewentualnie występujących prawidłowości jest przez to bardzo utrudnione. Wydaje się jednak, że zwiększenie objętości porcji titranta ΔV nie ma aż tak istotnego wpływu na dokładność uzyskiwanych wyników. Jak stwierdzono na podstawie przeprowadzonych obliczeń, zwiększenie wartości ΔV wpływa korzystnie na rozrzut uzyskiwanych wyników. Z drugiej jednak strony wzrost ten powoduje zmniejszenie liczby punktów pomiarowych, przez co ewentualne błędy popełniane dla pojedynczych punktów mają większe oddziaływanie na końcowy wynik oznaczania. Potwierdzenie tych przypuszczeń wymagałoby jednakże przeprowadzenia szeregu kolejnych badań. Z całą pewnością można stwierdzić, że poziom δE wynoszący 1.0 [mV] powoduje, że otrzymywane punkty są bardzo rozproszone, co w przypadku rzeczywistych analiz może bardzo negatywnie wpływać na dokładność wykonywanych oznaczeń.

Podobnie jak w przypadku obu badanych wariantów metody Grana II tak i dla metody Grana I w wersji uproszczonej przeprowadzono badania symulacyjne mające na celu sprawdzenie dokładności i precyzji rozważanej metody. Obliczenia te przeprowadzono w sposób analogiczny do opisanego dla metody Grana II w wersji uproszczonej (patrz Rozdział 14 str. 129). Na Rys. 16.15 – 16.17 przedstawiono łączny

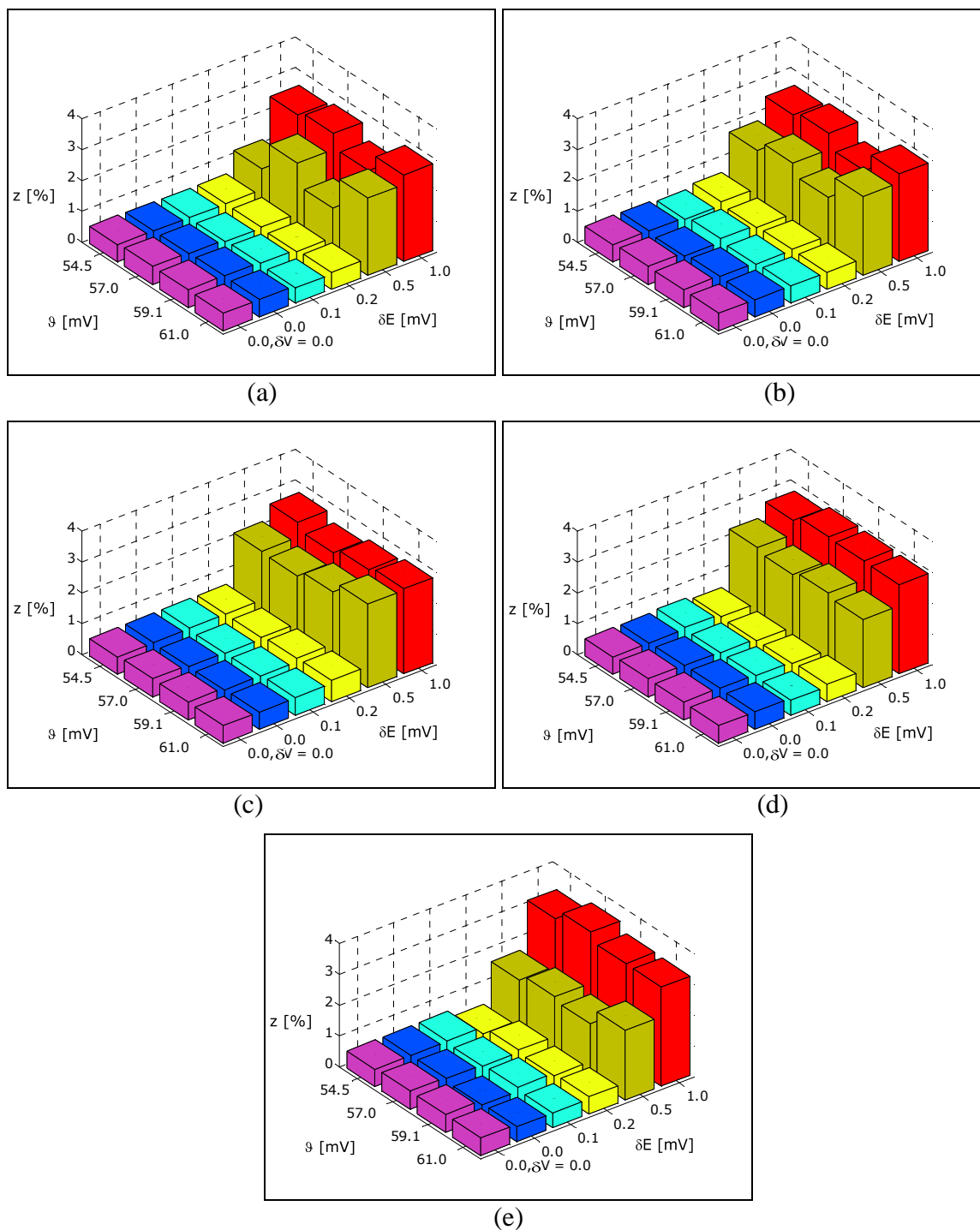
wpływ błędu związanego z przyjęciem różnej od nernstowskiej wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ oraz błędu związanego z dokładnością rejestracji potencjału δE na średnią wartość błędu oznaczenia (z). Na Rys. 16.18 przedstawiono wartości średniej arytmetycznej uzyskiwanych wyników wraz z wyznaczonymi przedziałami ufności średniej.



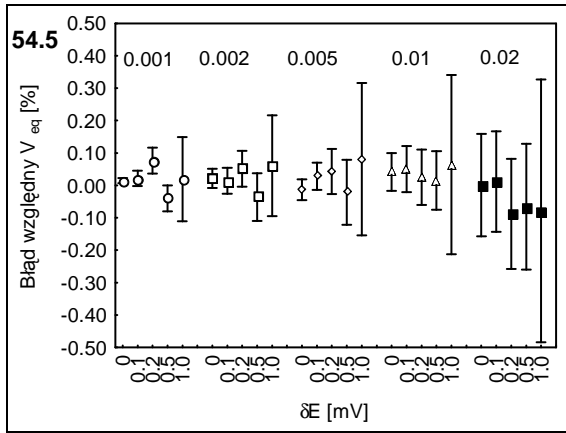
Rys. 16.15. Metoda Grana I uproszczona dla układu Fe(II) – KMnO_4 przy $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$. Wykres słupkowy zależności średniego błędzie oznaczenia uzyskany na podstawie wyników $N = 20$ serii pomiarowych od współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] oraz dokładności rejestracji potencjału (δE [mV]). Wielkość maksymalnego błędzie popełnianego przy dozowaniu kolejnych porcji titranta przyjęty jako równy odpowiednio: 0.001 (a), 0.002 (b), 0.005 (c), 0.01 (d), 0.02 (e) [ml]. W pierwszym rzędzie dodatkowo dołączono wyniki otrzymane dla $\delta V = 0.0$, $\delta E = 0.0$.



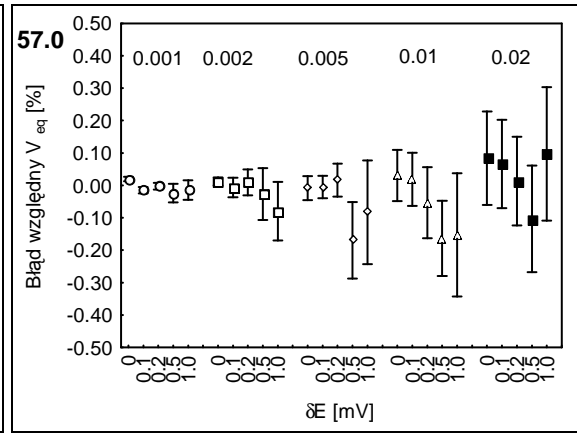
Rys. 16.16. Metoda Grana I uproszczona dla układu Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi < \Phi_{eq}$. Wykres słupkowy zależności średniego błęd oznaczenia uzyskany na podstawie wyników $N = 20$ serii pomiarowych od współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] oraz dokładności rejestracji potencjału (δE [mV]). Wielkość maksymalnego błęd popełnianego przy dozowaniu kolejnych porcji titranta przyjęty jako równy odpowiednio: 0.001 (a), 0.002 (b), 0.005 (c), 0.01 (d), 0.02 (e) [ml]. W pierwszym rzędzie dodatkowo dołączono wyniki otrzymane dla $\delta V = 0.0$, $\delta E = 0.0$.



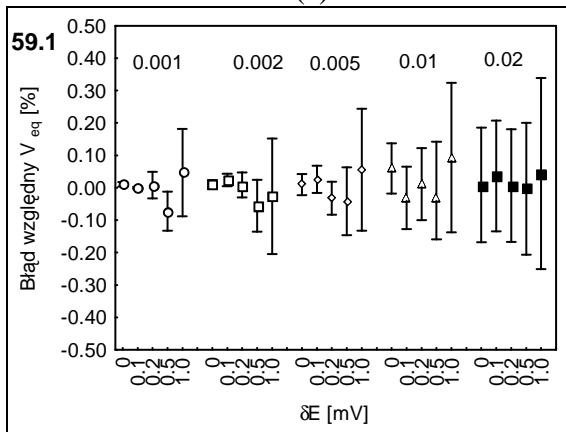
Rys. 16.17. Metoda Grana I uproszczona dla układu Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi > \Phi_{eq}$. Wykres słupkowy zależności średniego błęd oznaczenia uzyskany na podstawie wyników $N = 20$ serii pomiarowych od współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] oraz dokładności rejestracji potencjału (δE [mV]). Wielkość maksymalnego błęd popełnianego przy dozowaniu kolejnych porcji titranta przyjęty jako równy odpowiednio: 0.001 (a), 0.002 (b), 0.005 (c), 0.01 (d), 0.02 (e) [ml]. W pierwszym rzędzie dodatkowo dołączono wyniki otrzymane dla $\delta V = 0.0$, $\delta E = 0.0$.



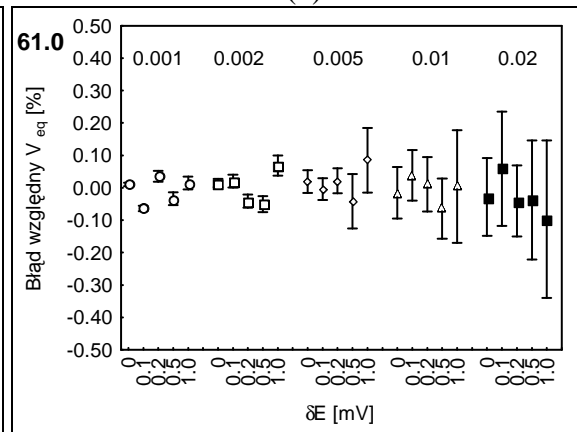
(a)



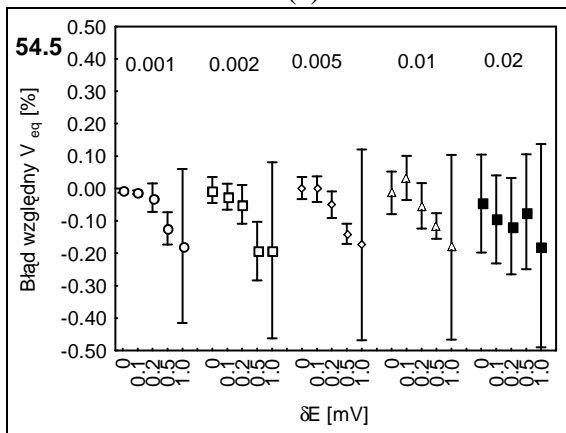
(b)



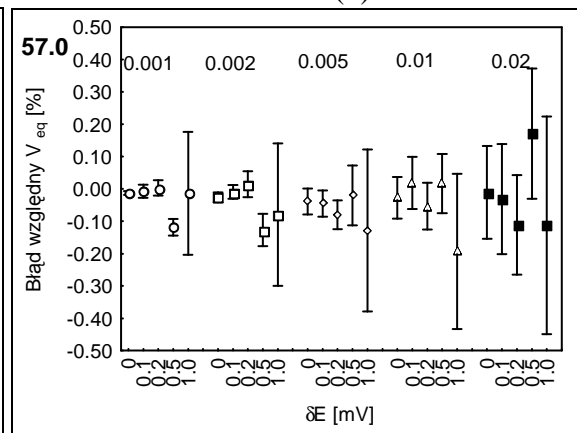
(c)



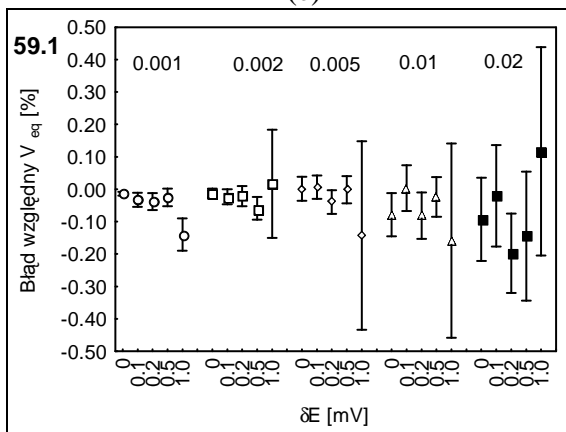
(d)



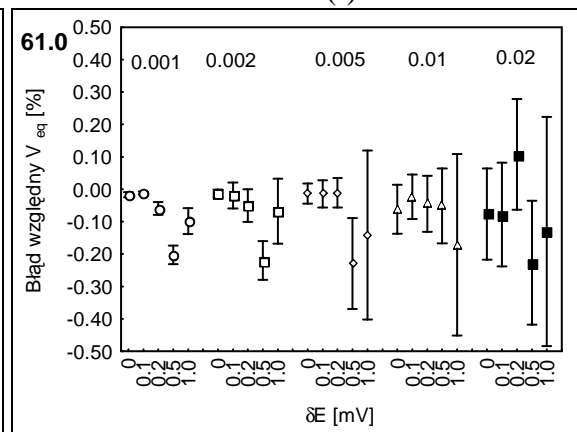
(e)



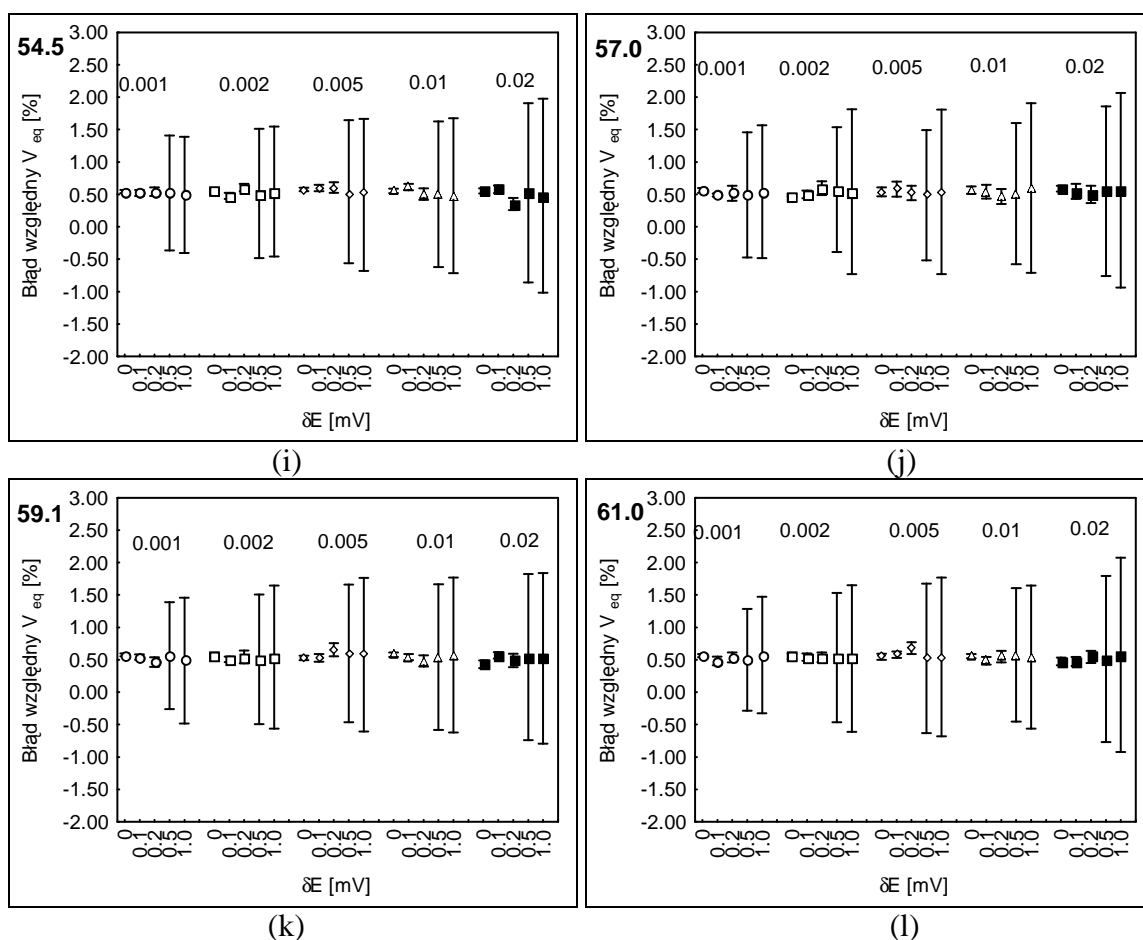
(f)



(g)



(h)



Rys. 16.18. Metoda Grana I uproszczona. Wartości średnie serii $N = 20$ równoległych oznaczeń wraz z zaznaczonymi odpowiadającymi im przedziałami ufności. Na rysunkach składowych przedstawiono kolejne serie otrzymane dla poszczególnych wartości maksymalnego błędu związanego z dodatkiem kolejnych porcji titranta δV , którego wartość zaznaczono nad poszczególnymi seriami, przy różnej wartości błędu związanego z dokładnością rejestracji potencjału δE , którego wartości podano na osi odciętych. Wyniki otrzymane zostały przy czterech różnych wartościach współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] podanym na każdym z wykresów, odpowiednio dla układu Fe(II) – KMnO_4 (a – d), Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$ (e – h) i $\Phi > \Phi_{\text{eq}}$ (i – l).

Analiza Rys. 16.15 – 16.17 pozwala wyciągnąć wniosek, że w miarę zwiększania się przyjętego dla poszczególnych wykresów składowych błędu związanego z dodawaniem kolejnych porcji titranta δV rośnie poziom popełnianego błędu oznaczenia (z). Objawia się to zwiększaniem wysokości słupków dla kolejnych wykresów składowych (a–e). Wartości błędu oznaczenia otrzymywane dla różnej wartości współczynnika są, zgodnie z oczekiwaniami, bardzo podobne do siebie. Wraz ze spadkiem dokładności rejestracji potencjału, tj. ze wzrostem wielkości δE rośnie błąd oznaczenia. Wzrost ten jest szczególnie widoczny dla wartości δE równych 0.5 i 1.0 [mV]. Otrzymywane tu wartości błędu wyznaczenia V_{eq} charakteryzują się też dużym zróżnicowaniem. Wpływ błędu δE na

poziom otrzymywanych błędów jest szczególnie duży dla układu za skokiem miareczkowania, gdzie występuje skokowy wzrost błędu przy przejściu z poziomu dla $\delta E = 0.2$ [mV] do poziomu $\delta E = 0.5$ [mV]. Wyniki otrzymywane przy braku generowanych błędów są na bardzo niskim poziomie dla przypadków przed skokiem krzywej miareczkowania, natomiast dla układu za skokiem są one na stałym poziomie około 0.5 %.

Z Rys. 16.18 stanowiącego uzupełnienie Rys. 16.15 – 16.17 można wyciągnąć podobne wnioski. W przypadku układów dla $\Phi < \Phi_{eq}$ otrzymywane są dość dokładne wyniki: wartości średnich oscylują na poziomie zerowym, natomiast układ Fe(II) – Ce(IV) jest obciążony błędem stałym około 0.5 %. Wartości średnie są przesunięte równolegle względem poziomu zerowego. Daje się zauważyć, że szerokość otrzymywanych przedziałów ufności rośnie ze wzrostem poziomu błędu δV , tj. pomiędzy poszczególnymi seriami. Dużo wyraźniejsze jest jednak poszerzanie przedziałów ufności związane ze zwiększaniem błędu δE . Bardzo szerokie przedziały ufności otrzymywane są dla dwu końcowych wartości δE . Oznacza to, że wyniki poszczególnych cykli są obciążone znacznymi błędami. Na podstawie przeprowadzonych badań symulacyjnych można stwierdzić, że w przypadku oznaczeń laboratoryjnych, w których punkt równoważnikowy wyznaczany jest metodą Grana I w wersji uproszczonej, w celu uzyskania dokładnych wyników oznaczania konieczne jest wykorzystanie aparatów umożliwiających pomiar potencjału z dużą dokładnością.

17. METODA GRANA I W WERSJI PEŁNEJ

Ostatnim rozważaniem w ramach pracy doktorskiej wariantem metody Grana jest, jak to zostało określone umownie, metoda Grana I w wersji pełnej. Podobnie jak to było w poprzednich rozdziałach przy wyprowadzeniu odpowiednich zależności skorzystano z równań podanych we wcześniejszych rozdziałach.

Dla układu Fe(II) – KMnO₄ opieramy się o równanie (14.12), które dla dwu kolejnych punktów miareczkowania przybiera postać:

$$E_j = E_0 - a \ln \frac{b_3}{b_2} + a \ln(5\Phi_j) - a \ln(1 - 5\Phi_j)$$

$$E_{j+1} = E_0 - a \ln \frac{b_3}{b_2} + a \ln(5\Phi_{j+1}) - a \ln(1 - 5\Phi_{j+1})$$

podobnie jak w przypadku metody Grana II w wersji pełnej przyjmuje się założenie (15.1). Po podstawieniu (15.1) do (14.12) dla dwu kolejnych dodatków titranta dostajemy:

$$E_{j+1} - E_j = a \cdot \beta_1' (\Phi_{j+1} - \Phi_j) + a \ln \left(\frac{\Phi_{j+1}}{\Phi_j} \right) + a \ln \left(\frac{1 - 5\Phi_j}{1 - 5\Phi_{j+1}} \right) \quad (17.1)$$

($\beta_1' = \beta_1 \cdot C_0 \cdot V_0 / C$), następnie wyprowadzenie przebiega identycznie jak w przypadku metody Grana I uproszczonej tj. przedstawiając

$$\Phi_{j+1} = \Phi_j + \Phi_{j+1} - \Phi_j$$

$$1 - 5\Phi_j = 1 - 5\Phi_{j+1} + 5(\Phi_{j+1} - \Phi_j)$$

w (17.1) otrzymuje się:

$$E_{j+1} - E_j = a \cdot \beta_1' (\Phi_{j+1} - \Phi_j) + a \ln(1 + x_j) + a \ln(1 + x_j') \quad (17.2)$$

gdzie:

$$x_j = (\Phi_{j+1} - \Phi_j) / \Phi_j$$

$$x_j' = 5(\Phi_{j+1} - \Phi_j) / (1 - 5\Phi_{j+1}) \quad (17.3)$$

Następnie do równania (17.2) dla x_j i x_j' stosowane jest przybliżenie Michałowskiego (11.20). Dodatkowo, wykorzystywane są zależności (14.13) i (16.4). Stąd otrzymuje się równanie w postaci:

$$\frac{E_{j+1} - E_j}{V_{j+1} - V_j} = A_1 + \frac{a}{V_j'} + \frac{a}{V_{eq} - V_j'} \quad (17.4)$$

gdzie parametry:

$$A_1 = \frac{a \cdot \beta_1}{5V_{eq}} \quad (17.5)$$

oraz a i V_{eq} wyznaczone są metodą regresji nieliniowej.

Dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$ na podstawie równania (14.22), dla dwu kolejnych dodatków titranta otrzymujemy:

$$E_j = E_0 - a \ln \frac{b_3}{b_2} + a \ln \Phi_j - a \ln(1 - \Phi_j)$$

$$E_{j+1} = E_0 - a \ln \frac{b_3}{b_2} + a \ln \Phi_{j+1} - a \ln(1 - \Phi_{j+1})$$

podobnie jak w przypadku metody Grana II w wersji pełnej w oparciu o Rys. 14.2 przyjmuje się założenie (15.10). Po podstawieniu (15.11) do (14.22) dla dwu kolejnych punktów dostajemy:

$$E_{j+1} - E_j = a \cdot \beta_2' (\Phi_{j+1} - \Phi_j) + a \ln \left(\frac{\Phi_{j+1}}{\Phi_j} \right) + a \ln \left(\frac{1 - \Phi_j}{1 - \Phi_{j+1}} \right) \quad (17.6)$$

($\beta_2' = \beta_2 \cdot C_0 \cdot V_0 / C$), następnie w (17.6) wykorzystywane są zależności (16.10), dzięki czemu otrzymujemy:

$$E_{j+1} - E_j = -a \cdot \beta_2' (\Phi_{j+1} - \Phi_j) + a \ln(1 + x_j) + a \ln(1 + x_j') \quad (17.7)$$

gdzie x_j i x_j' określone są równaniami (16.12). Przy przekształceniu równania (17.7) wykorzystywane są zależności (14.23), zależność (16.4) oraz przybliżenie Michałowskiego (11.20). Dzięki temu otrzymuje się równanie w postaci:

$$\frac{E_{j+1} - E_j}{V_{j+1} - V_j} = -A_2 + \frac{a}{V_j} + \frac{a}{V_{eq} - V_j} \quad (17.8)$$

następnie parametry:

$$A_2 = \frac{a \cdot \beta_2}{V_{eq}} \quad (17.9)$$

oraz a i V_{eq} wyznaczone są metodą regresji nieliniowej.

Dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{eq}$ na podstawie równania (14.36), dla dwu kolejnych dodatków titranta otrzymujemy:

$$E_j = E_0 - a \cdot \ln \frac{b_4}{b_3} + a \cdot \ln(\Phi_j - 1)$$

$$E_{j+1} = E_0 - a \cdot \ln \frac{b_4}{b_3} + a \cdot \ln(\Phi_{j+1} - 1)$$

podobnie jak w przypadku metody Grana II w wersji pełnej, na podstawie Rys. 14.3 przyjmuje się założenie (15.19). Po podstawieniu powyższego równania do (14.36) dla dwu kolejnych dodatków titranta dostajemy:

$$E_{j+1} - E_j = a \cdot \beta_3' (\Phi_{j+1} - \Phi_j) + a \cdot \ln \left(\frac{1 - \Phi_{j+1}}{1 - \Phi_j} \right) \quad (17.10)$$

($\beta_3' = \beta_3 \cdot C_0 \cdot V_0 / C$), następnie dla licznika drugiego wyrazu w równaniu (17.10) korzystamy z przekształcenia (16.17) i otrzymujemy:

$$E_{j+1} - E_j = a \cdot \beta_3' (\Phi_{j+1} - \Phi_j) + a \cdot \ln(1 - x_j) \quad (17.11)$$

gdzie x_j podane jest równaniem (16.19). W równaniu (17.11) stosowane jest przybliżenie Michałowskiego (11.20) dla $x = -x_j$, oraz wykorzystywane zależności (16.4) i (14.23) dzięki temu otrzymujemy:

$$\frac{E_{j+1} - E_j}{V_{j+1} - V_j} = A_3 + \frac{a}{V_j' - V_{eq}} \quad (17.12)$$

gdzie parametry:

$$A_3 = a \cdot \beta_3 \quad (17.13)$$

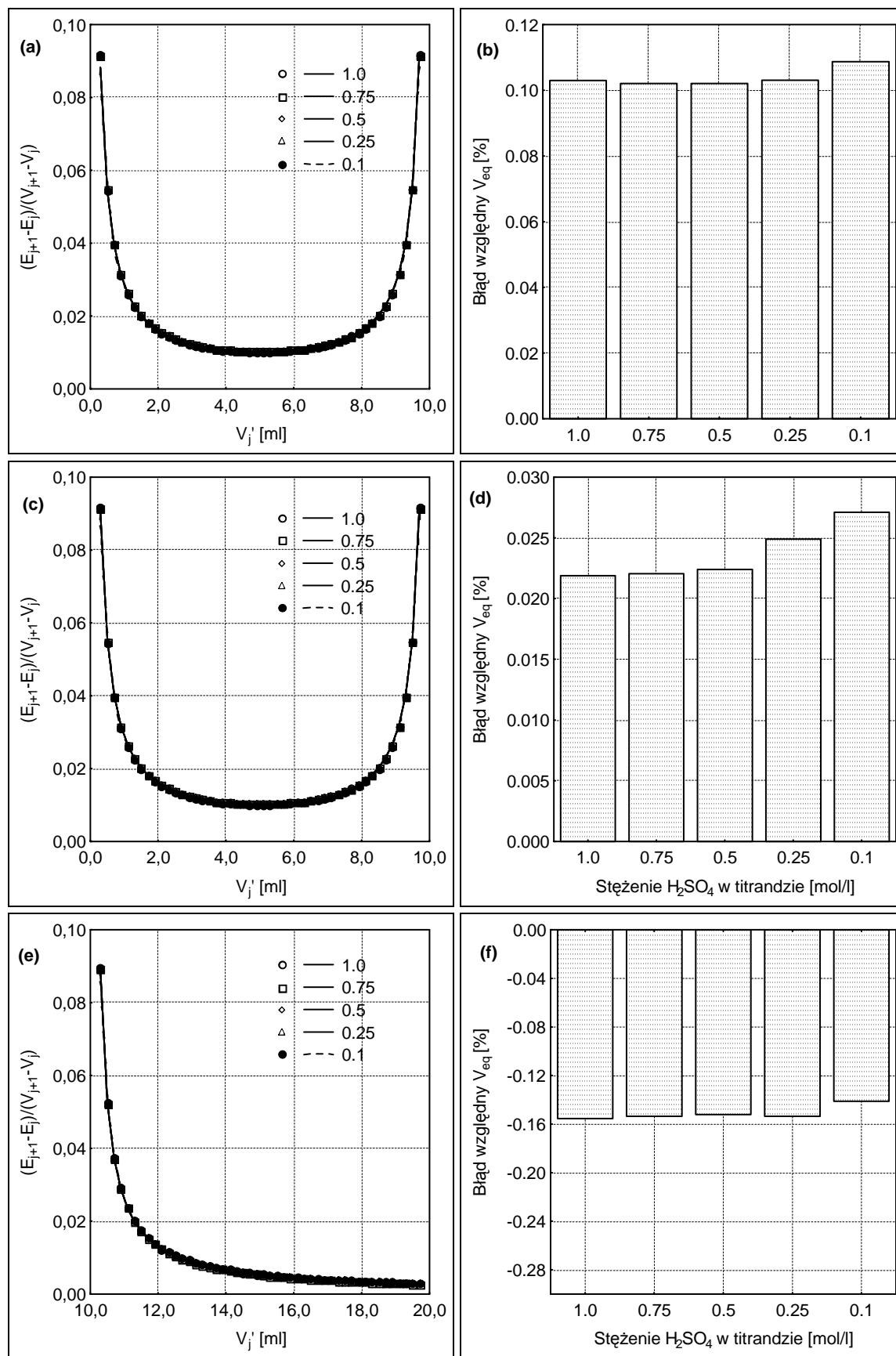
oraz a i V_{eq} wyznaczone są metodą regresji nieliniowej.

Końcowe zależności otrzymane dla metody Grana I w wersji pełnej zebrano w Tab. 17.1.

Tab. 17.1. Końcowe zależności otrzymane dla metody Grana I w wersji pełnej w układzie Fe(II) – KMnO₄, oraz w układzie Fe(II) – Ce(IV).

Przypadek	Założenie	Postać funkcji	Wyznaczane parametry równania	Sposób obliczania V_{eq}
Fe(II) – KMnO ₄ $\Phi < \Phi_{eq}$	$\ln(b_3/b_2) = \alpha_1 - \beta_1 \cdot V$	$\frac{E_{j+1} - E_j}{V_{j+1} - V_j} = A_1 + \frac{a}{V_j'} + \frac{a}{V_{eq} - V_j'}$ (17.4)	$A_1 = \frac{a \cdot \beta_1}{5V_{eq}}$ a, V_{eq}	jako parametr równania (17.4)
Fe(II) – Ce (IV) $\Phi < \Phi_{eq}$	$\ln(b_3/b_2) = \alpha_2 + \beta_2 \cdot V$	$\frac{E_{j+1} - E_j}{V_{j+1} - V_j} = -A_2 + \frac{a}{V_j'} + \frac{a}{V_{eq} - V_j'}$ (17.8)	$A_2 = \frac{a \cdot \beta_2}{V_{eq}}$ a, V_{eq}	jako parametr równania (17.8)
Fe(II) – Ce (IV) $\Phi > \Phi_{eq}$	$\ln(b_4/b_3) = \alpha_3 - \beta_3 \cdot V$	$\frac{E_{j+1} - E_j}{V_{j+1} - V_j} = A_3 + \frac{a}{V_j' - V_{eq}}$ (17.12)	$A_3 = a \cdot \beta_3$ a, V_{eq}	jako parametr równania (17.12)

W pierwszym etapie badań dotyczących metody Grana I w wersji pełnej przeprowadzono obliczenia odnośnie wpływu stężenia kwasu siarkowego zawartego w titrandzie na dokładność oznaczeń. Wyniki zaprezentowano na Rys. 17.1. Dla wszystkich trzech rozważanych przypadków, tzn. układu Fe(II) – KMnO₄ dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (17.1a, b); układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (17.1c, d) oraz układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{eq}$ (17.1e, f) wartości stężenia H₂SO₄ podano w legendzie (17.1a, c, e) lub obok odpowiedniego słupka błędu (17.1b, d, f). Rys. 17.1a, c, e przedstawiają zależność odpowiedniej funkcji dla metody Grana I w wersji pełnej (patrz Tab. 17.1) w zależności od objętości dodanego titranta V [ml] wraz z dopasowanymi liniami regresji. Na Rys. (17.1b, d, f) przedstawiono błąd względny, jaki odpowiada poszczególnym oznaczeniom.



Rys. 17.1. Wpływ stężenia H_2SO_4 (C_a) zawartego w titrandzie na wyniki oznaczania metodą Grana I w wersji pełnej, dla przypadku $\text{Fe(II)} - \text{KMnO}_4$ dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (a, b), $\text{Fe(II)} - \text{Ce(IV)}$ dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (c, d) oraz $\text{Fe(II)} - \text{Ce(IV)}$ $\Phi > \Phi_{eq}$ (e, f). Szczegóły w tekście.

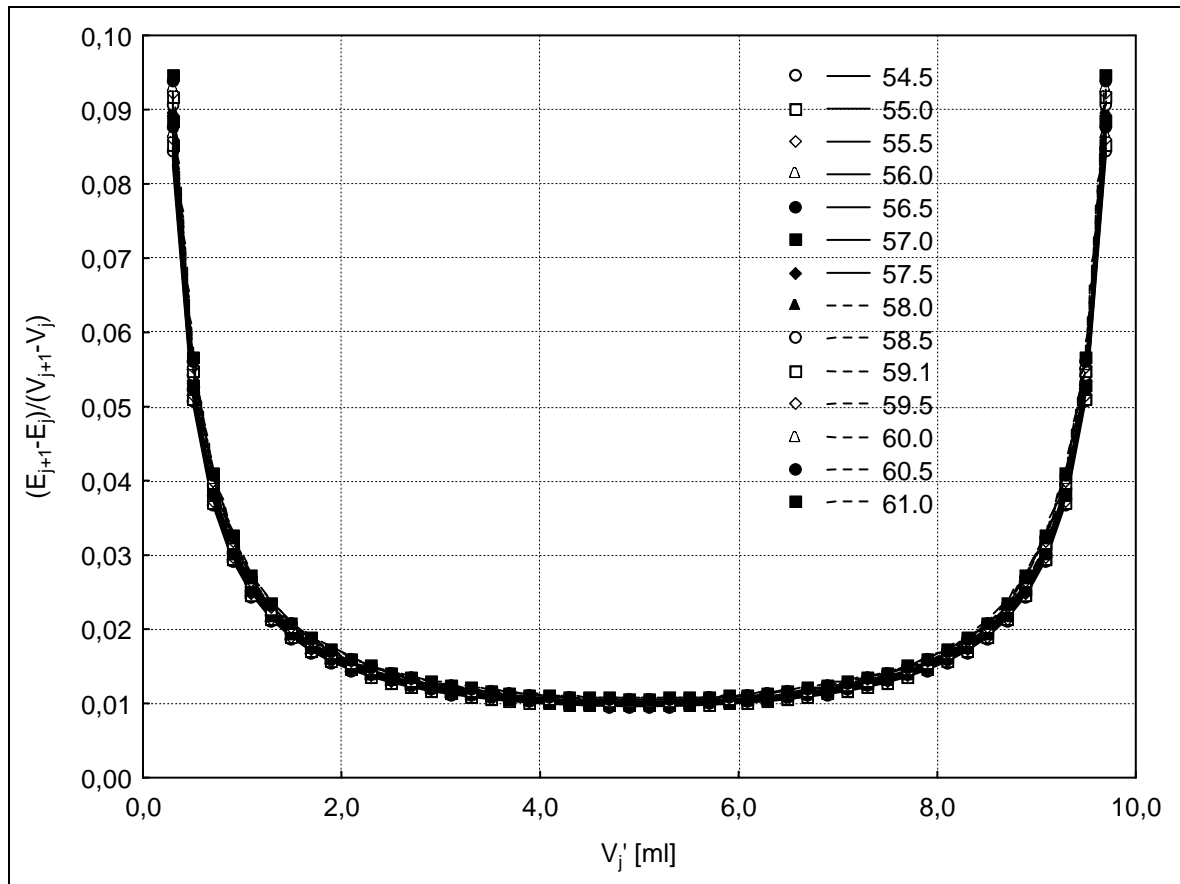
W przypadku metody Grana I w wersji pełnej otrzymywane są zależności nieliniowe. Uzyskane zależności charakteryzują się szybkimi zmianami wartości funkcji w początkowym zakresie dla $\Phi > \Phi_{eq}$ (Rys. 17.1e) oraz początkowym i końcowym zakresie dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (Rys. 17.1a,c). Wartości odpowiednich funkcji oraz odpowiadające im linie regresji są bardzo podobne dla wszystkich rozważanych stężeń kwasu siarkowego (Rys. 17.1a,c,e). Otrzymywane wartości błędów są na bardzo niskim poziomie oraz bardzo zbliżone do siebie dla różnych stężeń kwasu siarkowego (C_a) zawartego w titrandzie. Dryfy związane ze stężeniem kwasu siarkowego zostały zatem, w tym przypadku niemal całkowicie wyeliminowane.

Otrzymywane wartości błędów względnych V_{eq} są na poziomie bardzo zbliżonym do wartości, jakie otrzymano dla metody Grana II w wersji pełnej. Porównując wyniki uzyskane dla układu Fe(II) – Ce(IV) ($\Phi > \Phi_{eq}$) (Rys. 17.1e–f) z analogicznymi wynikami obliczeń przeprowadzonych dla metody Grana I w wersji uproszczonej (Rys. 16.2e–f) można stwierdzić, że wysoki błąd względny V_{eq} uzyskiwany w przypadku tego drugiego wariantu jest związany z założeniem stałości członu b_4/b_3 . Prawdopodobnie wielkość błędu związana z tym przybliżeniem jest zależna od wielkości zmian wyrażenia b_4/b_3 . Zmiany współczynnika b_4/b_3 są większe w porównaniu do zmian współczynnika b_3/b_2 dla obu pozostałych układów, (porównaj Rys. 14.1 – 14.3) stąd też ich wpływ na końcowy wynik oznaczenia jest większy niż dla przypadków przed skokiem miareczkowania. W celu uzyskania analogicznych wyników jak w przypadku trzech przebadanych do tej pory wariantów metody Grana w dalszych obliczeniach przyjęto stężenie H_2SO_4 wynoszące 1.0 [mol/l].

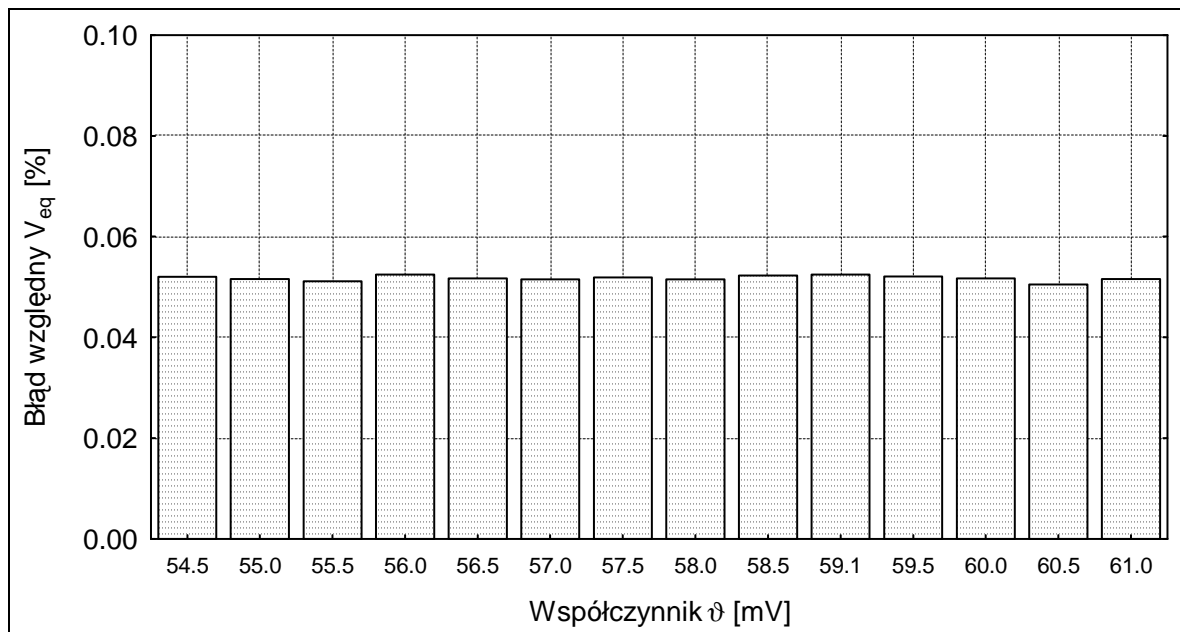
Kolejny etap badań stanowiło sprawdzenie wpływu współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ na wartość otrzymywanego błędu względnego V_{eq} . Obliczenia wykonano analogicznie jak dla wcześniejszych wariantów metody Grana. Na Rys. 17.2 – 17.4 przedstawiono wyniki przeprowadzonych obliczeń dla rozważanych przypadków, odpowiednio dla układu Fe(II) – $KMnO_4$ (Rys. 17.2); Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi < \Phi_{eq}$ (Rys. 17.3); Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi > \Phi_{eq}$ (Rys. 17.4). Stężenia i objętości roztworów wyszczególniono na str. 83. Objętość porcji dodawanego titranta (ΔV) wynosiła 0.2 [ml]. Na Rys. 17.2a, 17.3a, 17.4a, przedstawiono odpowiednie funkcje Grana wraz z dopasowanymi liniami regresji dla odpowiednich wartości ϑ podanych w legendzie. Na Rys. 17.2b, 17.3b, 17.4b przedstawiono w postaci słupków błędy, jakie są

otrzymywane przy przyjęciu różnych wartości ϑ . Wartości tych błędów odpowiadają poszczególnym liniom regresji na Rys. 17.2a, 17.3a, 17.4a.

Jak łatwo zauważyć otrzymane wartości funkcji Grana oraz linie regresji są bardzo zbliżone, pokrywają się tak bardzo, że trudno odróżnić poszczególne linie i punkty, całkowicie odmiennie niż w przypadku metody Grana II (porównaj Rys. 14.5 – 14.7 oraz Rys. 15.2 – 15.4) i metody Grana II w wersji uproszczonej (Rys. 16.2 – 16.4). Otrzymywane wartości błędów względnych V_{eq} są bardzo niewielkie i z wyjątkiem niewielkich wahań pozostają na stałym poziomie. Metoda Grana I w wersji uproszczonej pozwala więc nie tylko na uniezależnienie się od wpływu stężenia (C_a) kwasu siarkowego zawartego w titrandzie, gdyż efekt ten udało się już osiągnąć w przypadku metody Grana II w wersji pełnej, ale także na uniezależnienie się od wpływu współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ , na błąd względny oznaczeń. Jest to szczególnie istotne, ponieważ pozwala na przeprowadzanie oznaczeń dla niernerstowskiej wartości ϑ bez konieczności przeprowadzania kalibracji elektrody. Dodatkowo ewentualne zmiany współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ , jakie mogą następować w czasie jej pracy, nie powinny mieć wpływu na dokładność przeprowadzanych oznaczeń.

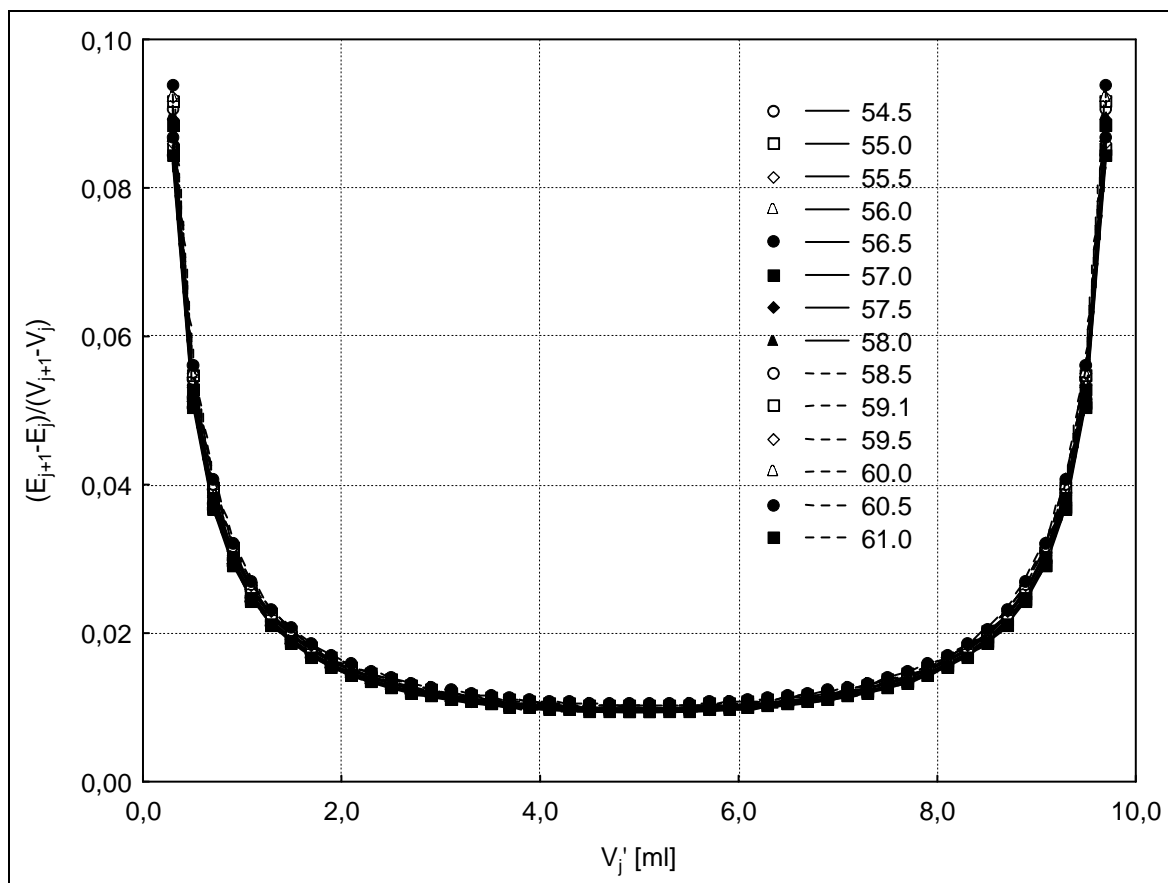


(a)

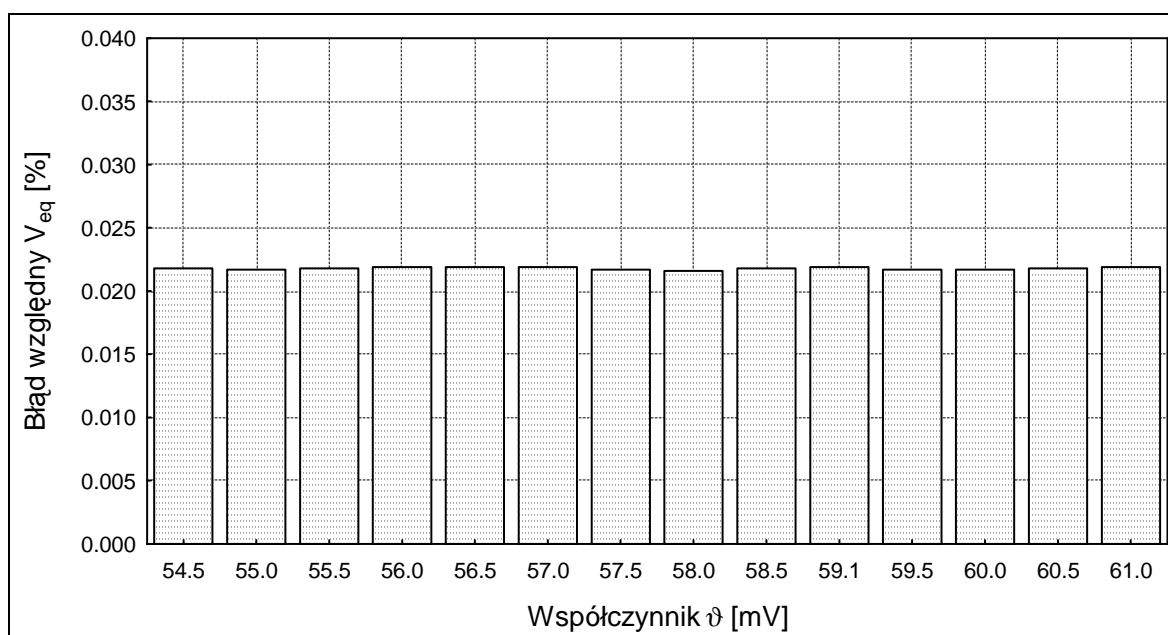


(b)

Rys. 17.2. Wyznaczone teoretycznie funkcje dla metody Grana I pełnej w układzie Fe(II) – KMnO_4 ($\Phi < \Phi_{eq}$) wraz z dopasowanymi liniami regresji, otrzymane przy różnych wartościach współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] (a) oraz odpowiadające im wartości błędu względnego V_{eq} (b). W legendzie (a) i przy odpowiednim słupku błędu (b) podano wartości współczynnika ϑ [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.02$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml].

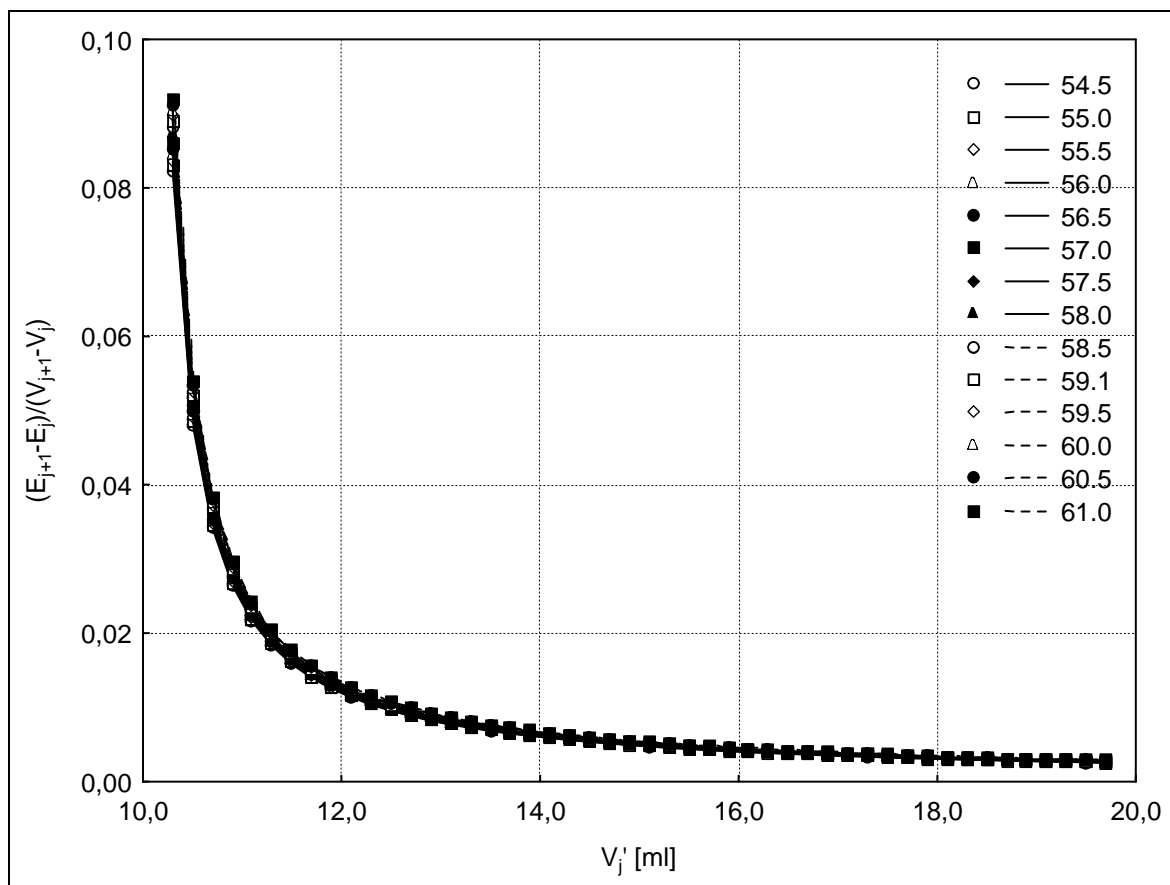


(a)

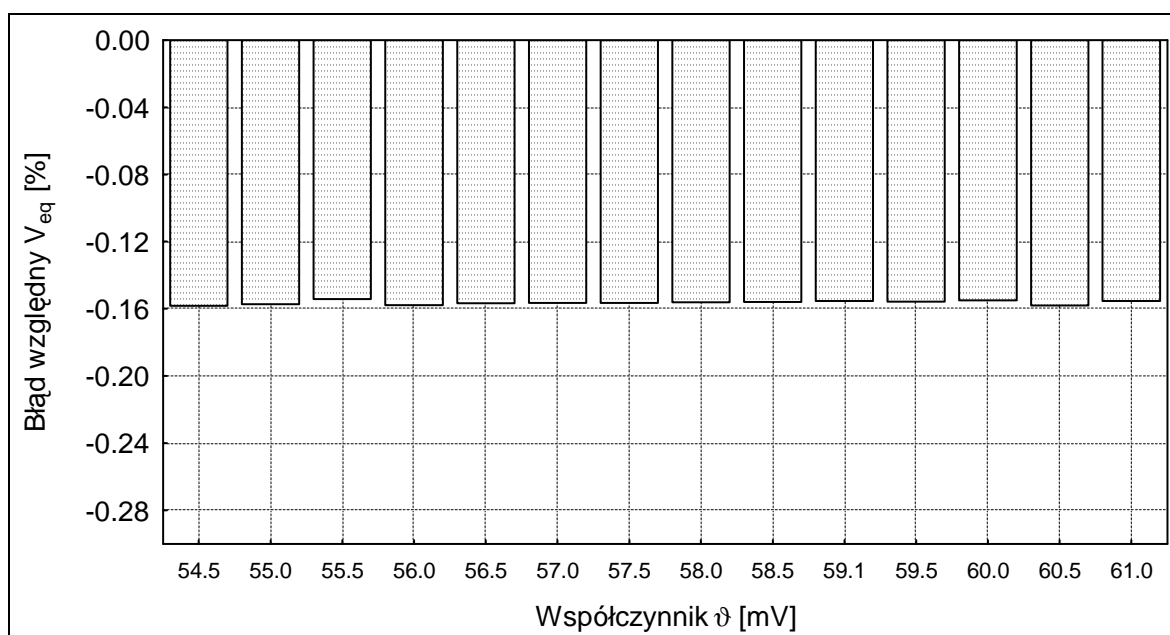


(b)

Rys. 17.3. Wyznaczone teoretycznie funkcje dla metody Grana I pełnej w układzie Fe(II) – Ce(IV) ($\Phi < \Phi_{eq}$) wraz z dopasowanymi liniami regresji, otrzymane przy różnych wartościach współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] (a) oraz odpowiadające im wartości błędu względnego V_{eq} (b). W legendzie (a) i przy odpowiednim słupku błędu (b) podano wartości współczynnika ϑ [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml].



(a)



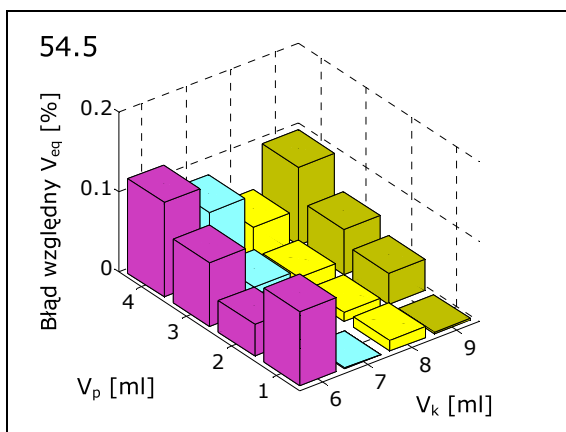
(b)

Rys. 17.4. Wyznaczone teoretycznie funkcje dla metody Grana I uproszczonej w układzie Fe(II) – Ce(IV) ($\Phi > \Phi_{eq}$) wraz z dopasowanymi liniami regresji, otrzymane przy różnych wartościach współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] (a) oraz odpowiadające im wartości błędu względnego V_{eq} (b). W legendzie (a) i przy odpowiednim słupku błędu (b) podano wartości współczynnika ϑ [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml].

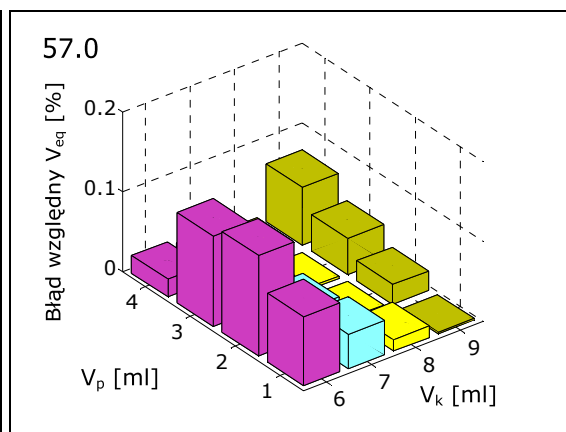
Obliczenia związane z badaniem wpływu zakresu objętości dodanego titranta na błąd względny oznaczenia dla metody Grana I w wersji pełnej wykonano analogiczne, tak jak dla wcześniejszych wariantów metody Grana (Rozdział 14, str. 112). Na Rys. 17.5 przedstawiono zebrane wyniki symulacji otrzymane odpowiednio dla układu Fe(II) – KMnO_4 dla $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$ (Rys. 17.5a–d), Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$ (Rys. 17.5e–h), Fe(II) – Ce(IV) $\Phi > \Phi_{\text{eq}}$ (Rys. 17.5i–l), dla różnych zakresów odpowiednich krzywych. Na pierwszej osi zaznaczono początkową objętość dodanego titranta (V_p), na drugiej osi zaznaczono objętość końcową (V_k). Słupkami zaznaczona jest wielkość błędu dla odpowiednich par (V_p, V_k).

Jak można zauważyć z Rys. 17.5 dla wszystkich sprawdzonych zakresów otrzymywane są niskie wartości błędu względnego V_{eq} nie przekraczające 0.5 %. Uzyskiwane poziomy błędów w przypadku układów przed skokiem są porównywalne z wynikami uzyskiwanymi dla metody Grana I w wersji uproszczonej. Dla układu za skokiem miareczkowania uzyskiwane wyniki są dużo niższe. Otrzymywane wartości błędów są dość zróżnicowane i trudno jest stwierdzić określone korelacje. Mimo to można dostrzec, że zarówno dla przypadków przed jak i za skokiem największe wartości błędów otrzymywane są dla punktów ze skrajnych części odpowiedniej połowy krzywej miareczkowania.

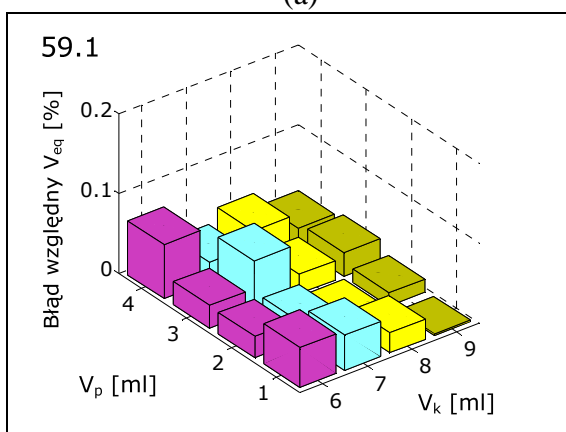
Na podstawie wyników przeprowadzonych badań przedstawionych na Rys. 17.1 – 17.5. można stwierdzić, że metoda Grana I w wersji pełnej pozwala na uzyskanie dokładnych wyników. Jednakże w przeprowadzonych do tej pory obliczeniach dla tej metody nie uwzględniano jeszcze wpływu błędów związanych z dodawaniem kolejnych porcji titranta δV oraz błędu związanego z rejestracją kolejnych wartości potencjału δE . Dalsze badania symulacyjne skoncentrują się więc na sprawdzeniu, jak poziom przyjętych błędów ($\delta V, \delta E$) wpływa na dokładność przeprowadzanych oznaczeń. Będą one przeprowadzone podobnie jak dla wcześniej zbadanych wariantów metody Grana tak, aby możliwe było porównanie uzyskiwanych wyników.



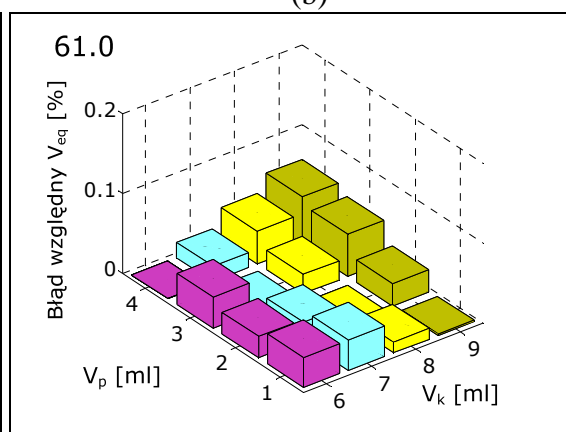
(a)



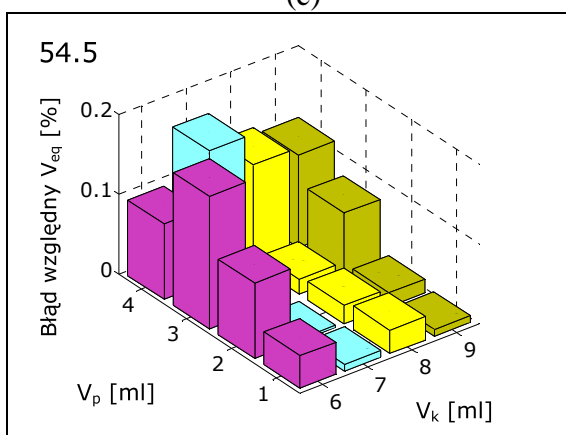
(b)



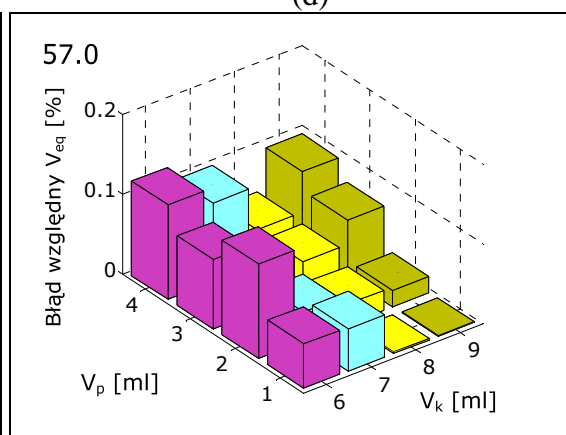
(c)



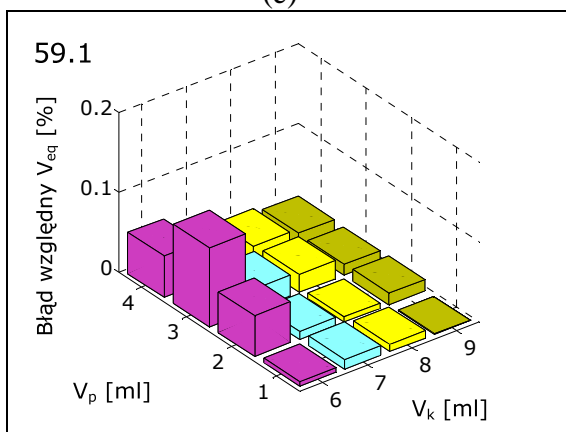
(d)



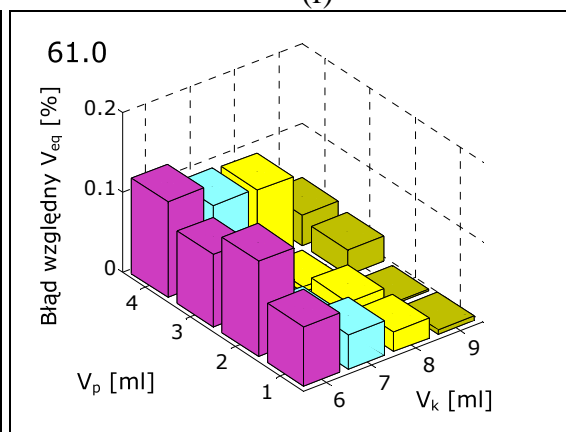
(e)



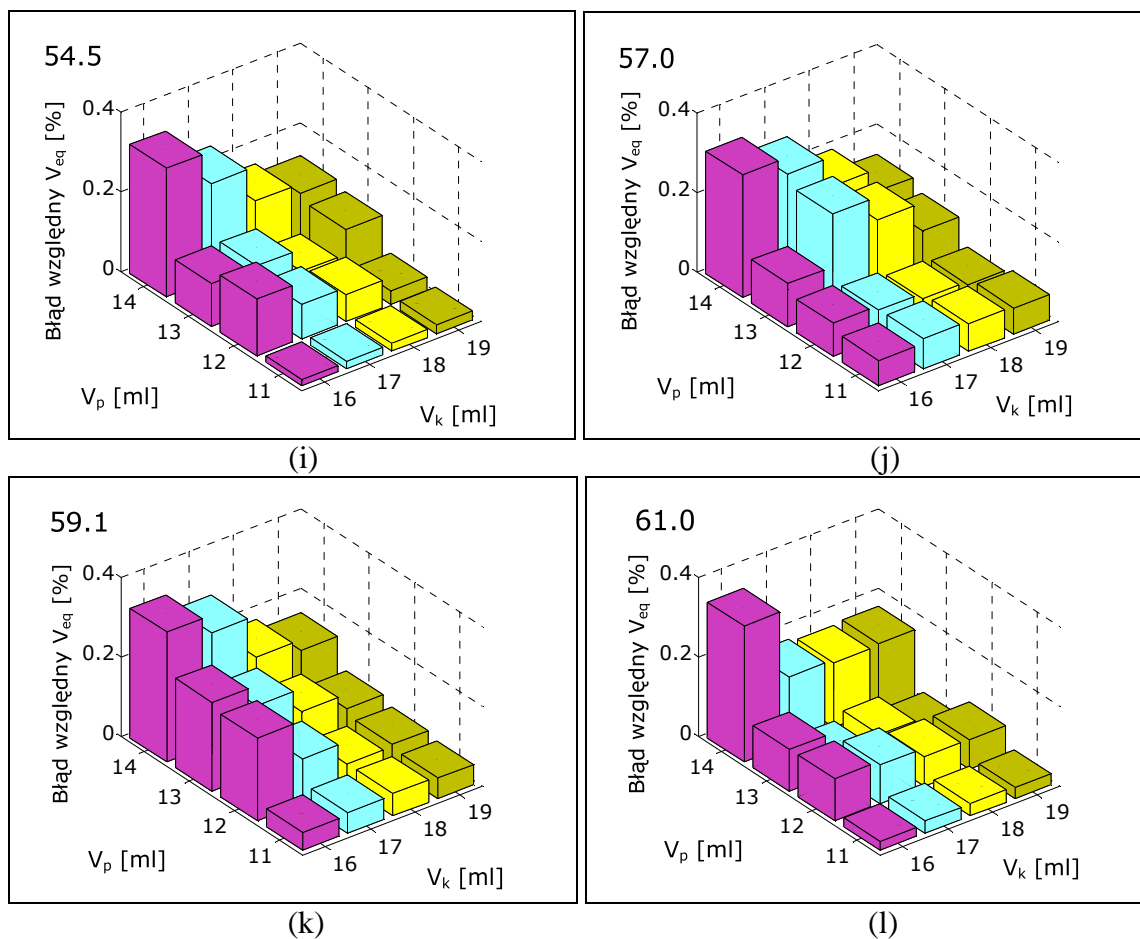
(f)



(g)



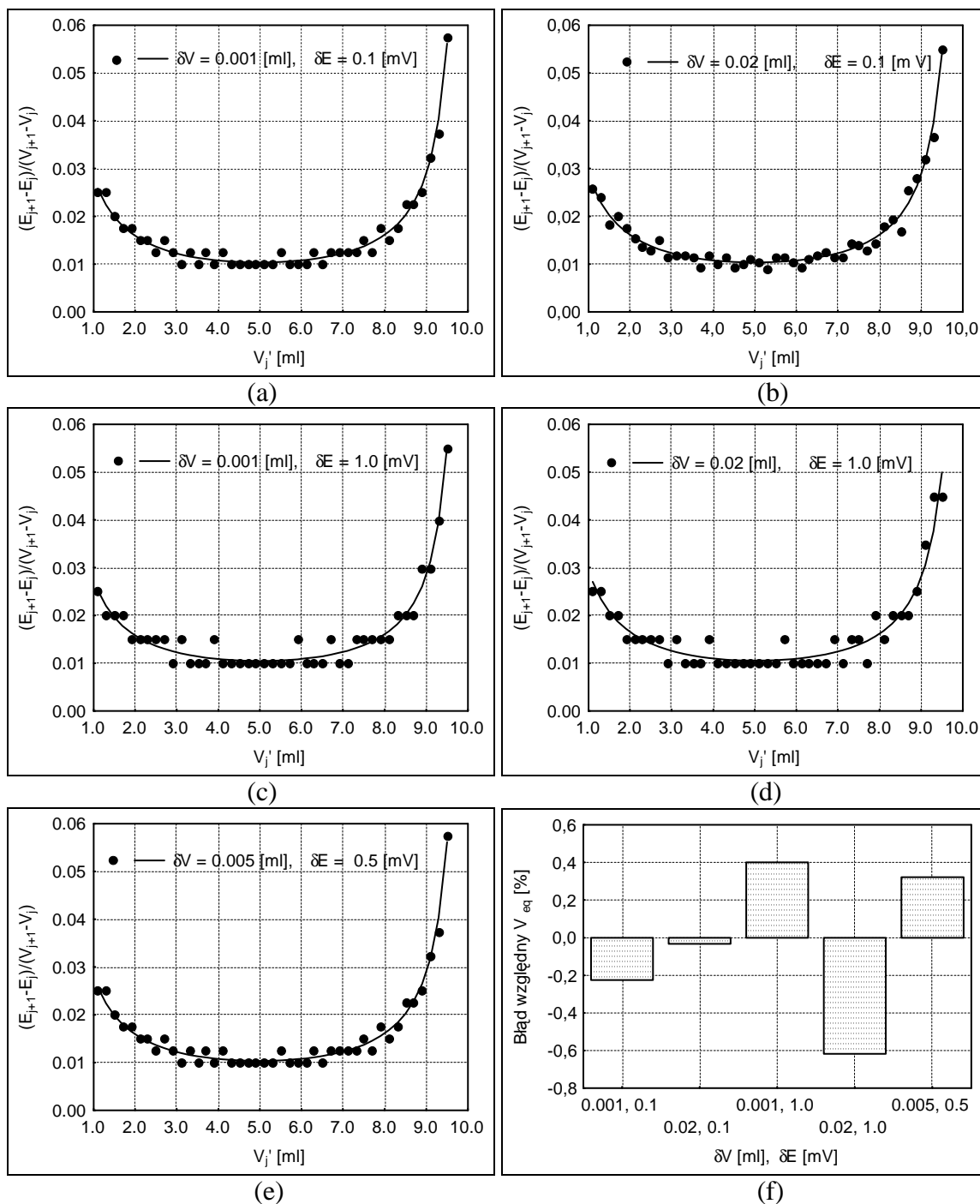
(h)



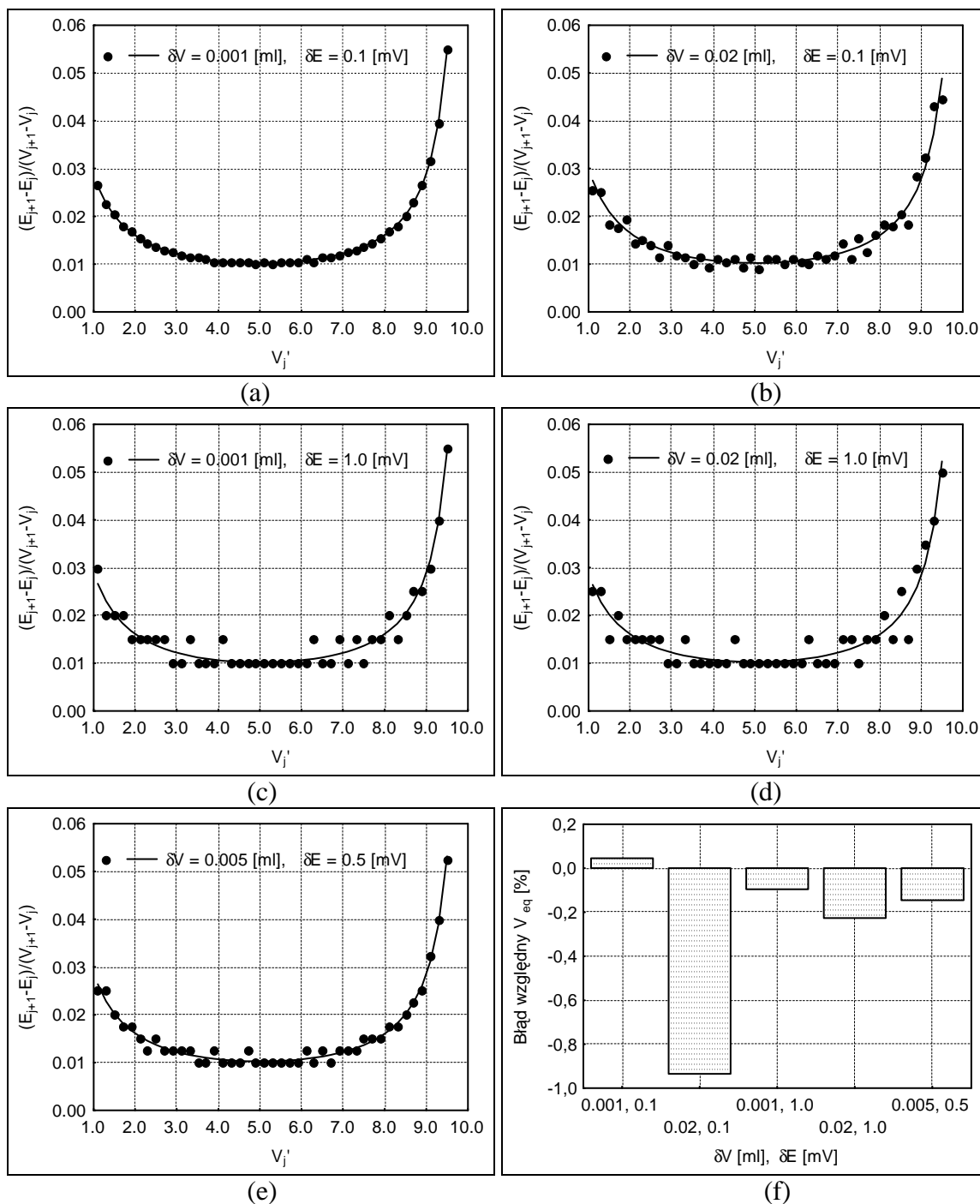
Rys. 17.5. Metoda Grana I w wersji pełnej. Wpływ wyboru zakresu punktów pomiarowych na wartość błędu względnego V_{eq} odpowiednio dla układu Fe(II) – $KMnO_4$ dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (a – d), Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$ (e – h) i $\Phi > \Phi_{eq}$ (i – l). Wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] podano na poszczególnych rysunkach składowych. Przyjęte stężenia i objętości roztworów podano na str. 83. Objętość porcji titranta (ΔV) wynosiła 0.2 [ml].

W następnym etapie badań przeprowadzono obliczenia, których celem było sprawdzenie wpływu błędu popełnianego podczas dozowania kolejnych porcji titranta δV [ml], oraz błędu związanego z dokładnością odczytu wartości potencjału δE [mV] na wartość uzyskiwanego błędu oznaczenia. Obliczenia wykonano dla pięciu wybranych par poziomów (δV , δE) i dla nernstowskiej wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej. Symulacje przeprowadzono dla szerokiego zakresu objętości dodawanego titranta tj. 1.0 – 9.6 [ml] i objętości kolejnych porcji wynoszącej 0.2 [ml]. Zebrane wyniki przedstawiono na Rys. 17.6 – 17.8. Otrzymane zależności dla odpowiednich funkcji Grana I w wersji pełnej w zależności od objętości dodanego titranta V wraz z odpowiednio dopasowanymi liniami regresji pokazano na rysunkach a–e, wartości błędu względnego V_{eq} popełnianego dla poszczególnych wartości (δV , δE) przedstawiono na rysunkach f. Wartości ($\delta V, \delta E$), przy których wykonywano obliczenia zaznaczono w legendzie oraz na osi przy odpowiednim słupku błędu.

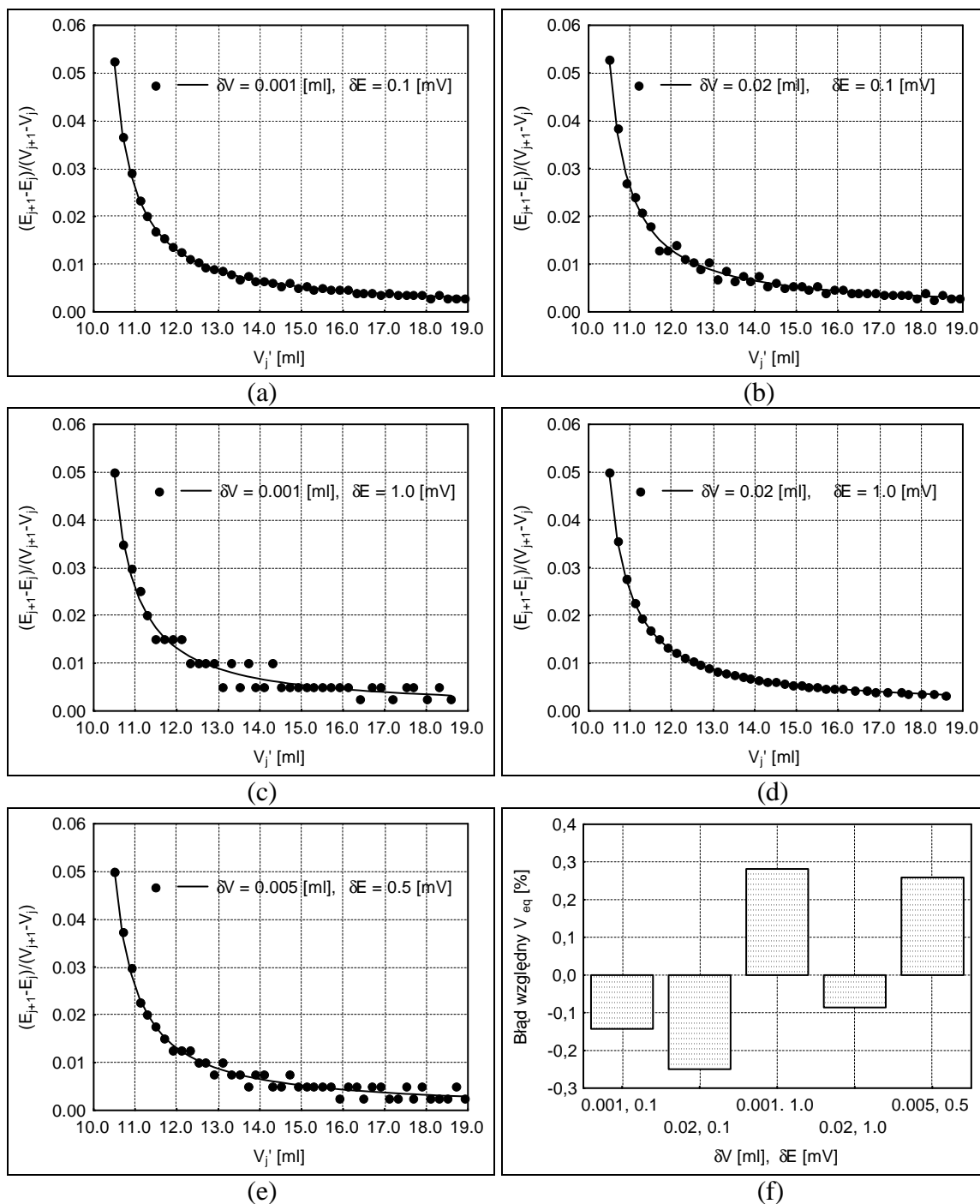
Analiza Rys. 17.6 – 17.8 prowadzi do wniosku, że otrzymywane punkty charakteryzują się dość dużym rozrzutem. Rozproszenie punktów jest większe niż w przypadku obu wariantów metody Grana II, jest jednak mniejsze niż w przypadku metody Grana I w wersji uproszczonej, co jest szczególnie widoczne dla wysokich wartości przyjętego błędu δE . Otrzymywane wartości błędu są zróżnicowane, na poziomie dochodzącym do około 1 %. Wyniki przedstawione na Rys. 17.6 – 17.8 dają więc jedynie ogólne spojrzenie na poziom błędów. Podobna sytuacja występuje dla opisanych w dalszej części pracy badaniach dotyczących wpływu objętości porcji dodanego titranta na poziom otrzymywanych błędów.



Rys. 17.6. Wpływ błędu popełnianego podczas dozowania kolejnych porcji titranta δV [ml] i dokładności rejestracji potencjału δE [mV] na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) metodą Grana I w wersji pełnej, dla układu Fe(II) – KMnO_4 przy $\Phi < \Phi_{eq}$. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.02$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml]. Wartości ($\delta V, \delta E$) podano w legendzie i przy odpowiednim słupku błęd.

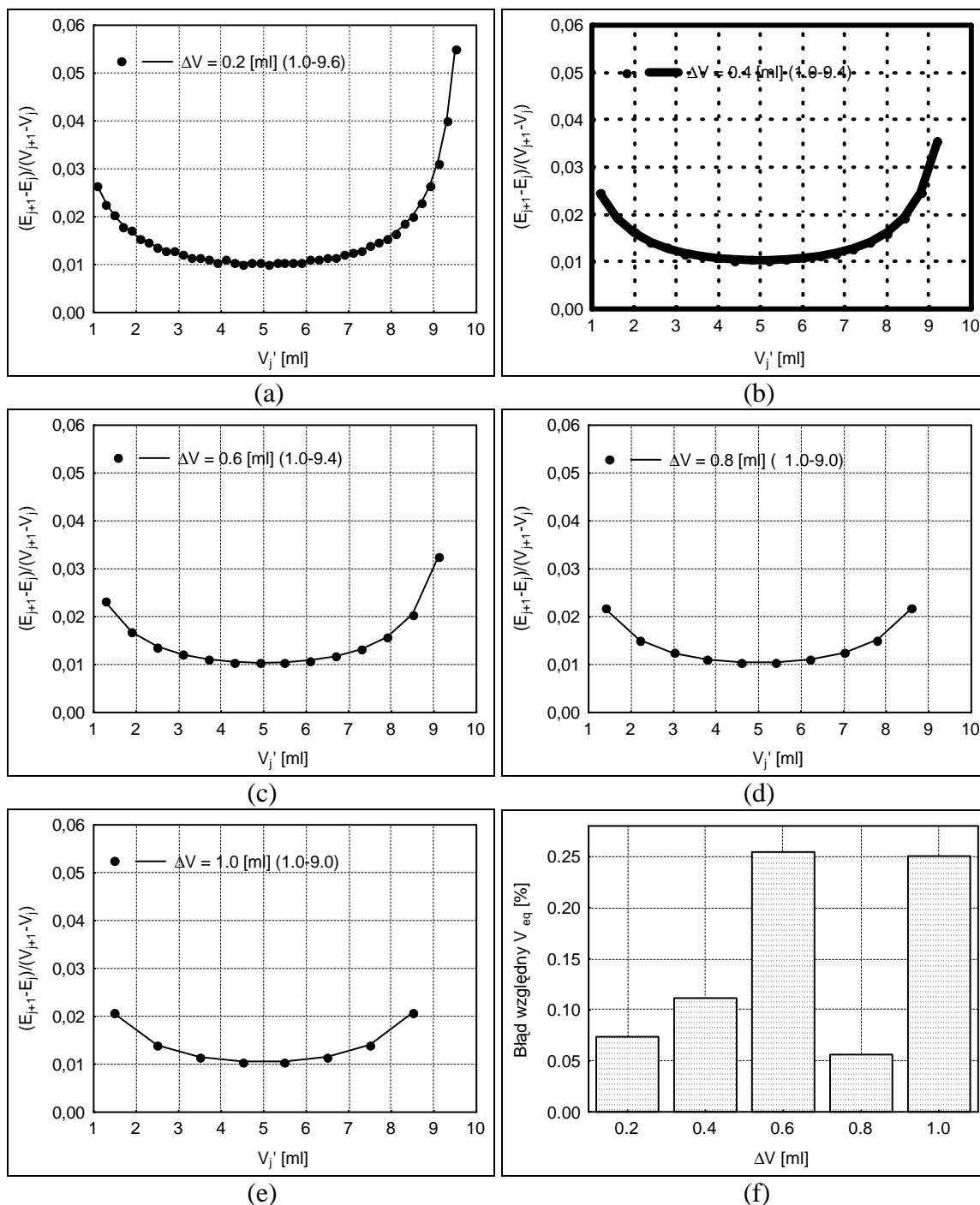


Rys. 17.7. Wpływ błędu popełnianego podczas dozowania kolejnych porcji titranta δV [ml] i dokładności rejestracji potencjału δE [mV] na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) metodą Grana I w wersji pełnej, dla układu Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi < \Phi_{eq}$. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml]. Wartości ($\delta V, \delta E$) podano w legendzie i przy odpowiednim słupku błęd.

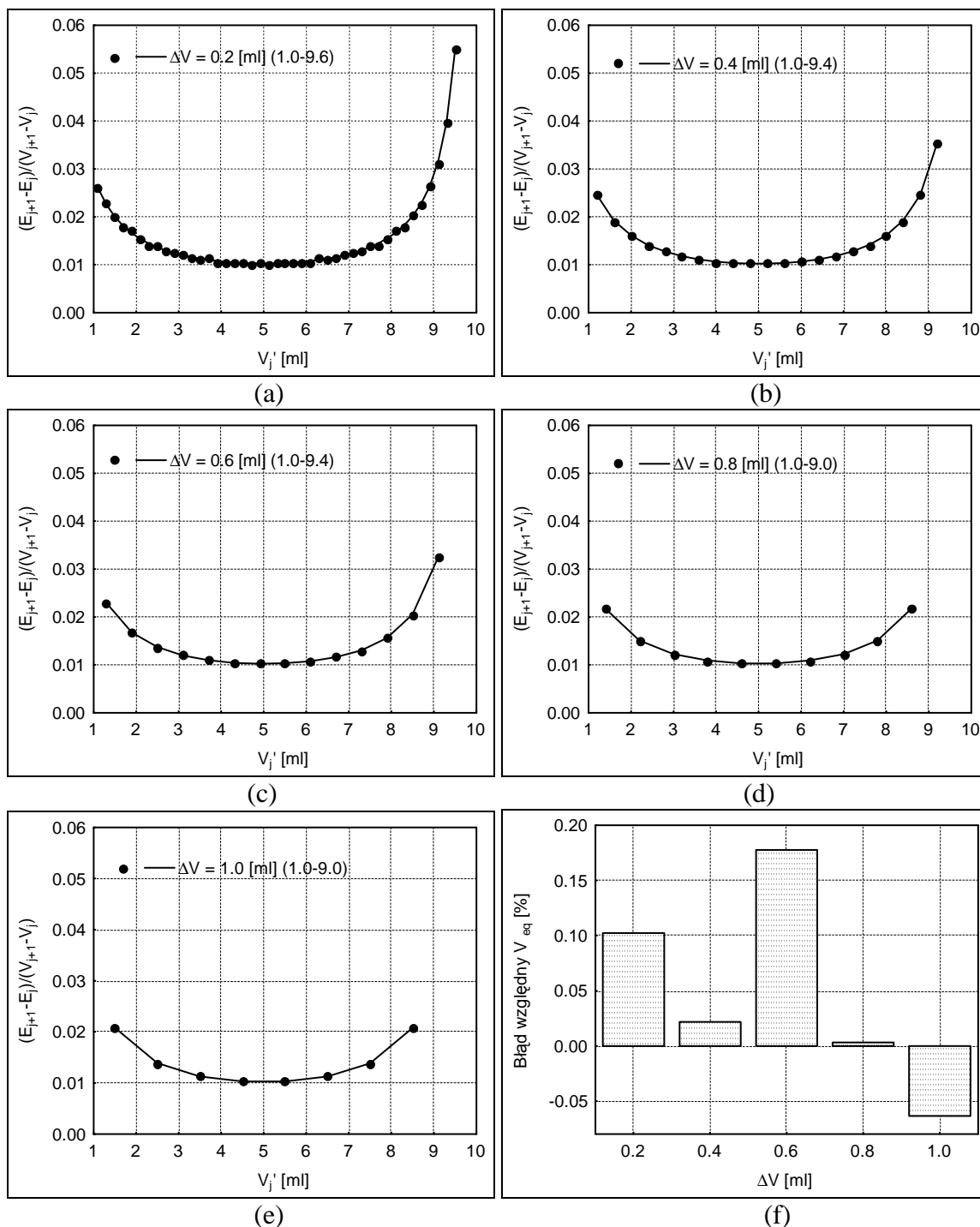


Rys. 17.8. Wpływ błędu popełnianego podczas dozowania kolejnych porcji titranta δV [ml] i dokładności rejestracji potencjału δE [mV] na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) metodą Grana I w wersji pełnej, dla układu Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi > \Phi_{eq}$. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Przyjęto wielkość porcji titranta (ΔV) równą 0.2 [ml]. Wartości ($\delta V, \delta E$) podano w legendzie i przy odpowiednim słupku błędu.

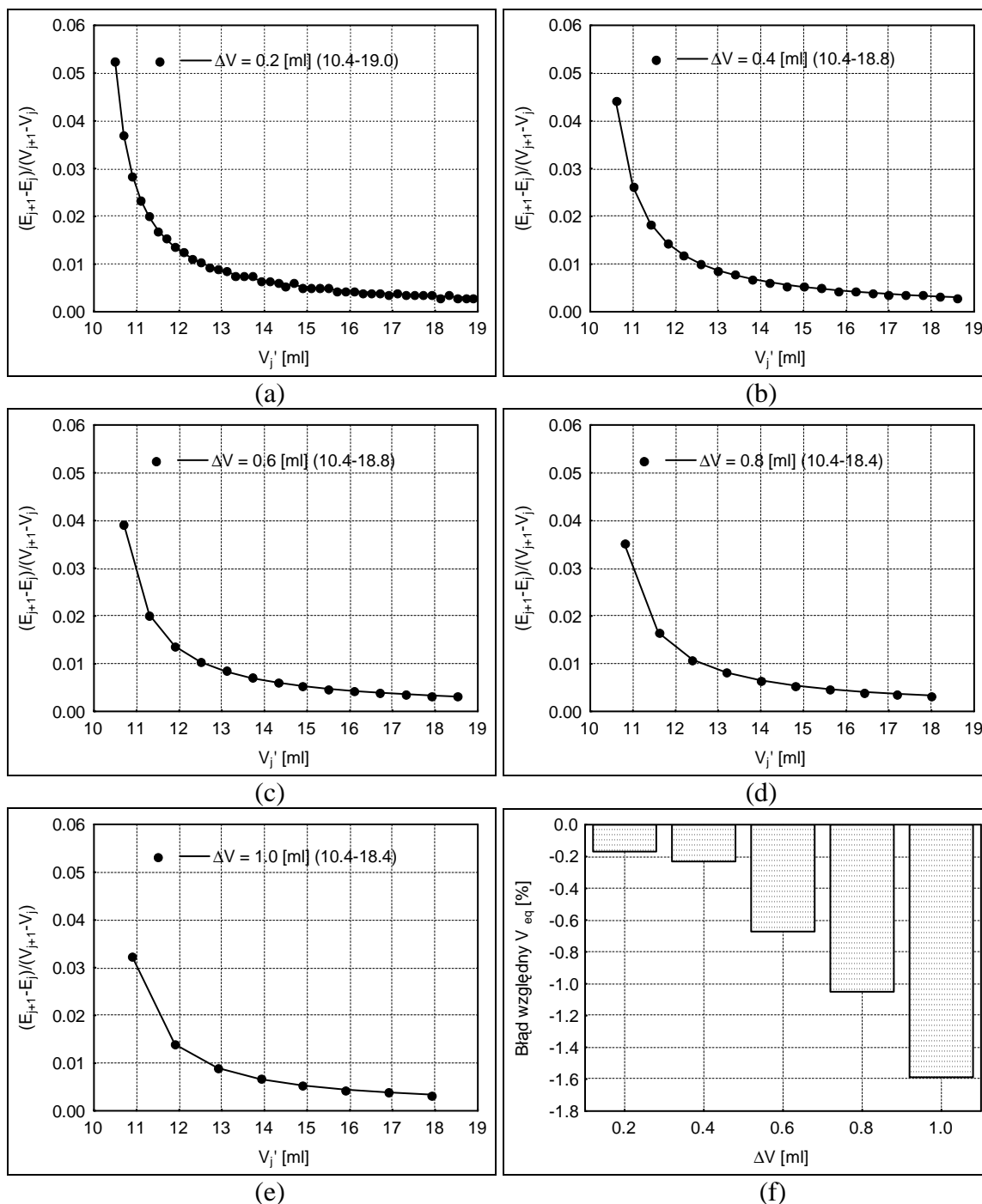
W kolejnym etapie obliczeń sprawdzono wpływ objętości porcji dodanego titranta ΔV na dokładność uzyskiwanych wyników. Obliczenia przeprowadzono w szerokim zakresie objętości. Analogicznie jak w pozostałych przypadkach, zakres ten wynosił 1.0 – 9.6 [ml]. Objętości i stężenia poszczególnych roztworów wyszczególniono na str. 83. Wartość współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej przyjęto równą 59.1 [mV]. Symulacje wykonano dla dwu różnych poziomów dokładności δV i δE . Dla pierwszego z nich wartości δV i δE przyjęto równe odpowiednio: 0.002 [ml] i 0.1 [mV]. Dla drugiego z poziomów wartości te wynosiły odpowiednio 0.02 [ml] i 1.0 [mV]. Wyniki obliczeń dla wszystkich trzech rozważanych przypadków zawarto na Rys. 17.9 – 17.14. Na rysunkach a–e pokazano odpowiednio wyznaczone funkcje Grana I wraz z odpowiednimi liniami regresji, wartości błędu względnego V_{eq} popełnianego dla poszczególnych wartości (δV , δE) przedstawiono na rysunkach f. Wartości (δV , δE), przy których wykonywano obliczenia zaznaczono w legendzie oraz na osi przy odpowiednim słupku błędu. W legendach podano również objętości porcji dodawanego titranta.



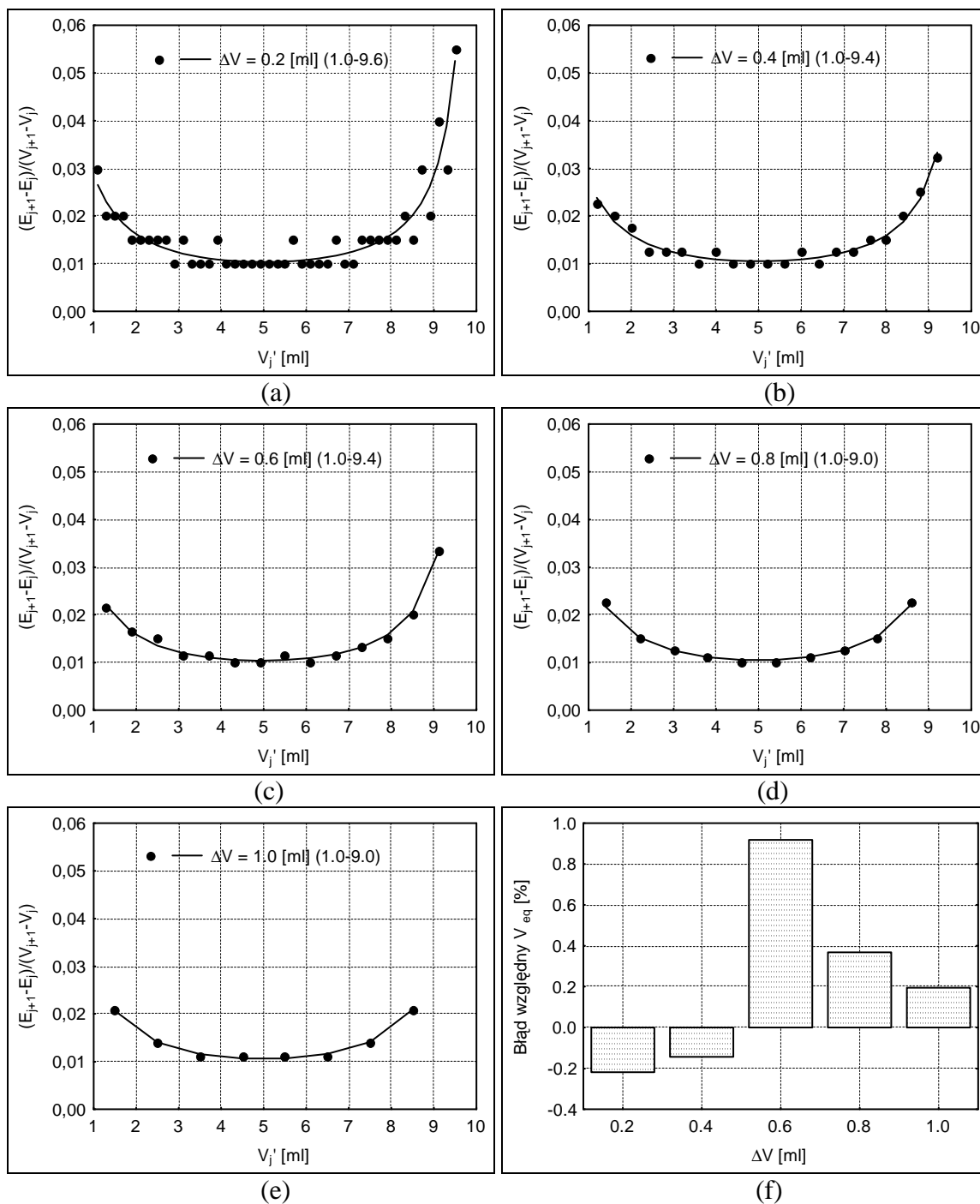
Rys. 17.9. Metodą Grana I pełna dla układu Fe(II) – KMnO₄ dla $\Phi < \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio: 0.002 [ml] i 0.1 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.02$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błędzie (f).



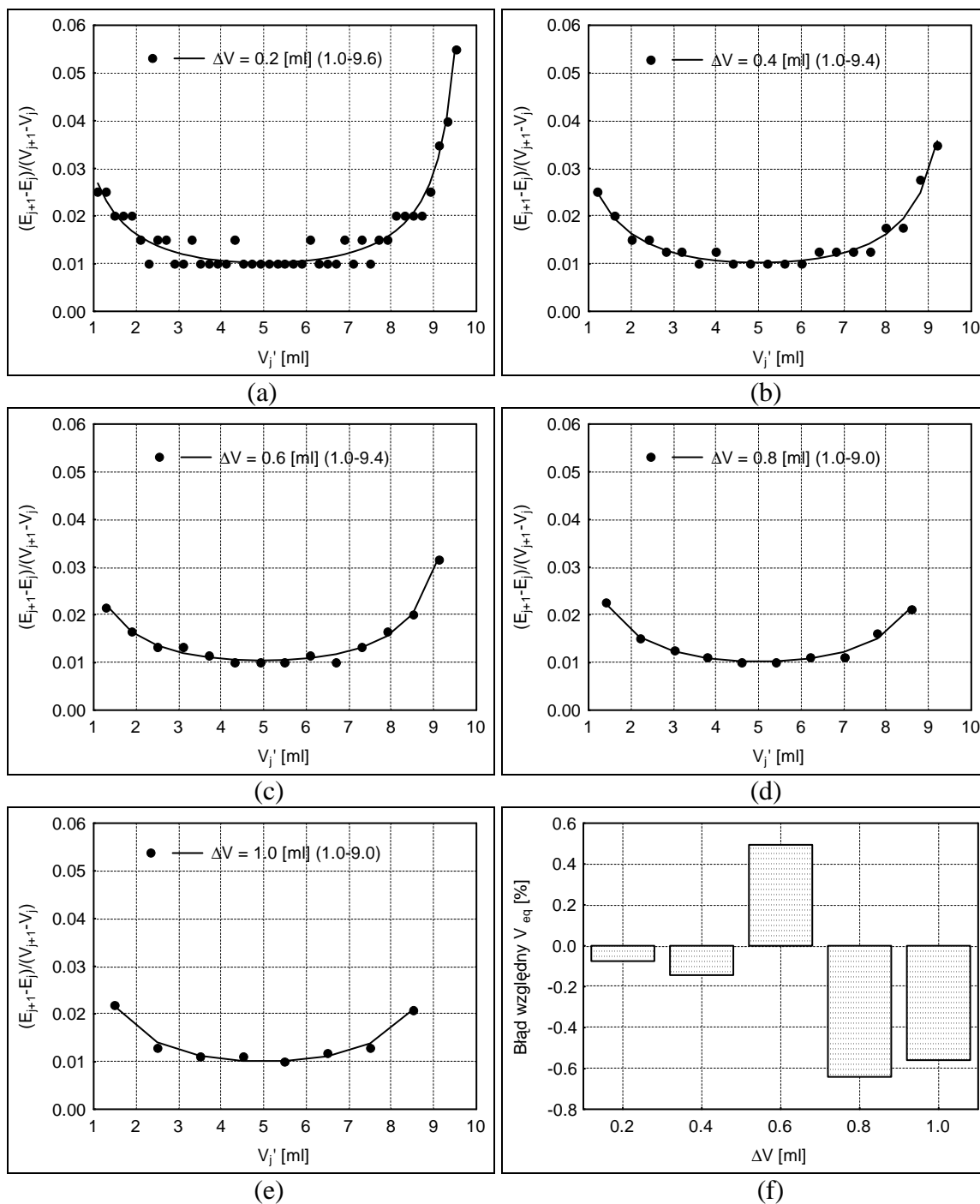
Rys. 17.10. Metodą Grana I pełna dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio: 0.002 [ml] i 0.1 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błędów (f).



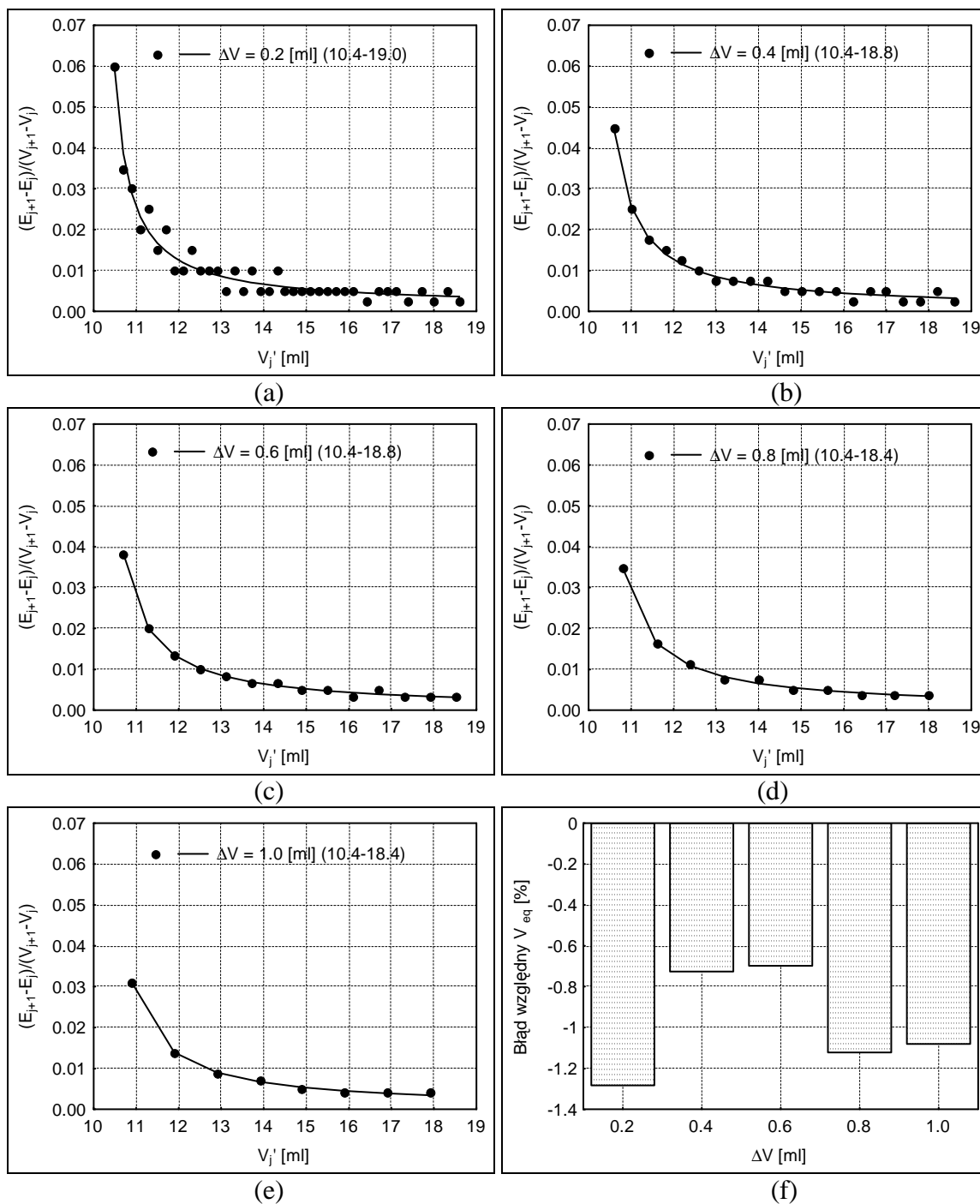
Rys. 17.11. Metodą Grana I pełna dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio: 0.002 [ml] i 0.1 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błędów (f).



Rys. 17.12. Metodą Grana I pełna dla układu Fe(II) – KMnO₄ dla $\Phi < \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio: 0.02 [ml] i 1.0 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C = 0.02$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błędów (f).



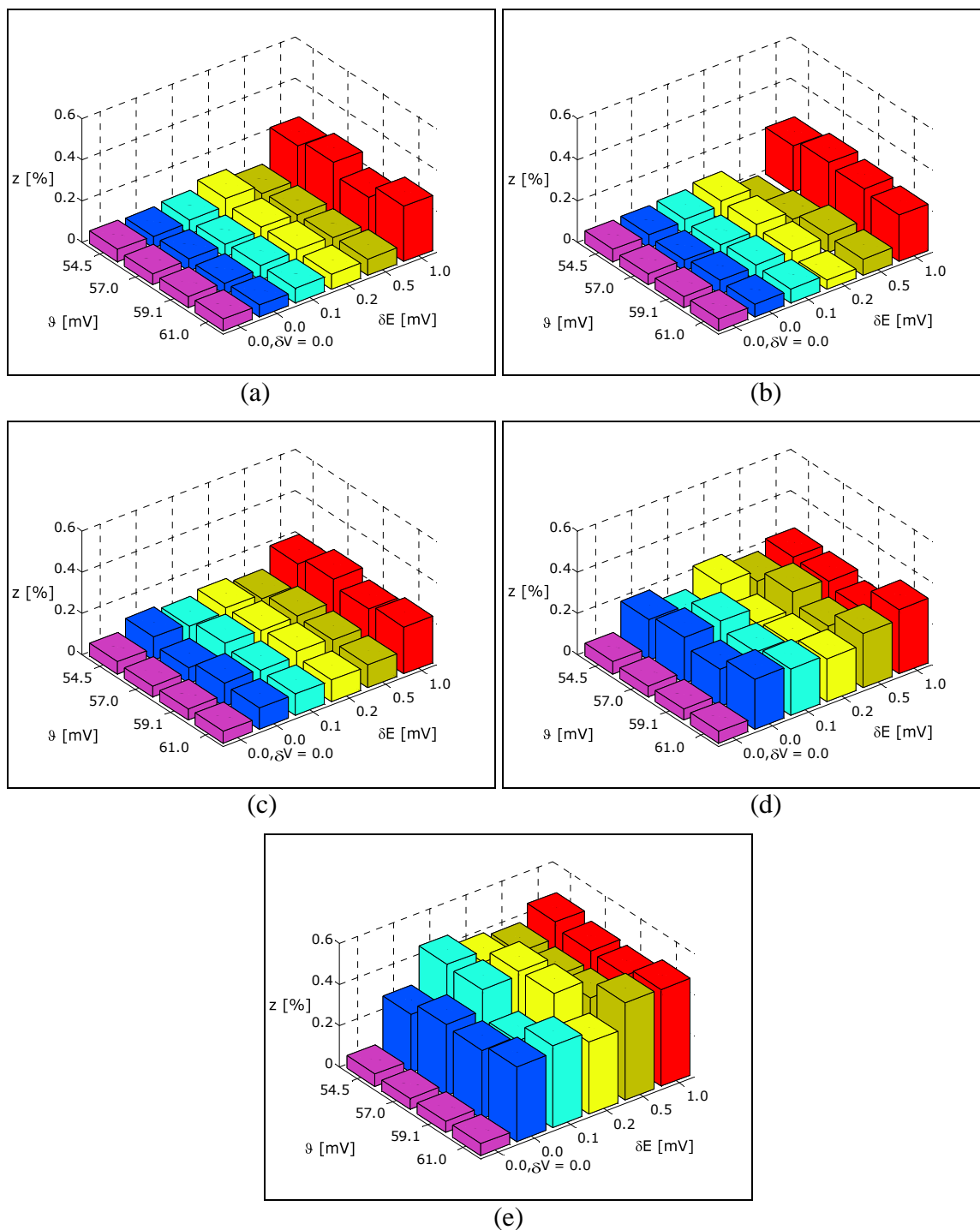
Rys. 17.13. Metodą Grana I pełna dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi < \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio: 0.02 [ml] i 1.0 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błędów (f).



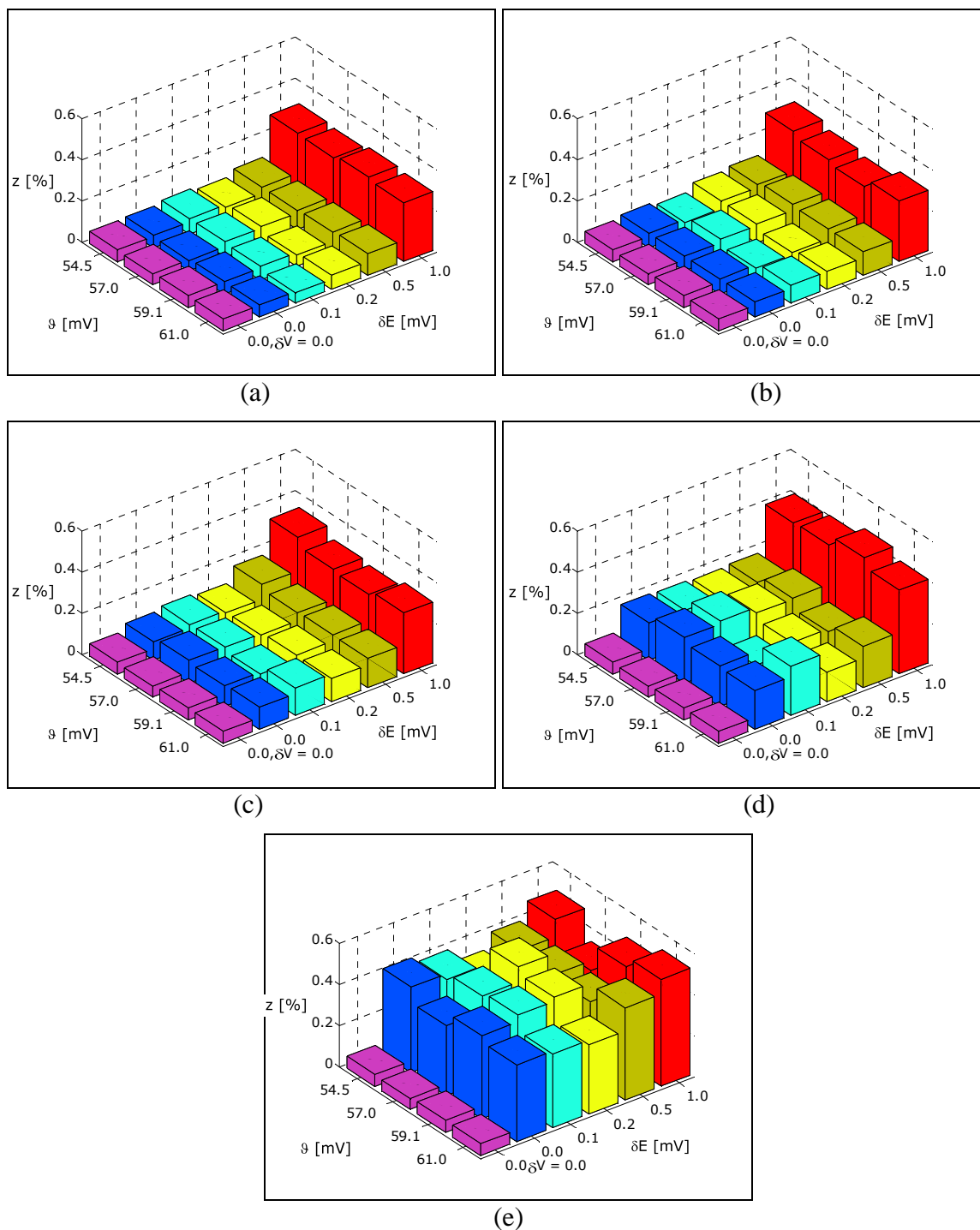
Rys. 17.14. Metodą Grana I pełna dla układu Fe(II) – Ce(IV) dla $\Phi > \Phi_{eq}$. Wpływ wielkości porcji dodawanego titranta ΔV (liczby kolejnych dodatków titranta) na rozrzut otrzymywanych punktów (a–e) oraz dokładność wyznaczenia V_{eq} (f) przy założonych poziomach (δV , δE) równych odpowiednio: 0.02 [ml] i 1.0 [mV]. $V_0 = 100$ [ml], $C_0 = 0.01$ [mol/l], $C_a = 1.0$ [mol/l], $C_a' = 0.5$ [mol/l], $C = 0.1$ [mol/l]. Wartości ΔV i przedział objętości dodanego titranta podano w legendzie (a–e). Wartości ΔV podano również przy odpowiednim słupku błędów (f).

Analiza danych zawartych na Rys. 17.9 – 17.14 prowadzi do wniosku, że wyniki uzyskane dla pierwszego z rozważanych poziomów dokładności ($\delta V, \delta E$) tj. (0.002, 0.1) charakteryzują się mniejszym rozrzutem oraz odpowiednio mniejszymi błędami względnymi V_{eq} . Wyniki otrzymane dla wyższego z rozważanych poziomów ($\delta V, \delta E$) tj. (0.02, 1.0) są obarczone większymi błędami. Wyciągnięcie dalszych wniosków jest jednakże utrudnione z uwagi na fakt, że dla każdego poziomu ΔV , generowane były inne zbiory wartości (V, E). Dla przebadanych dwu poziomów ($\delta V, \delta E$) ze względu na wpływ generowanych błędów, znalezienie zależności pomiędzy porcją objętości dodanego titranta ΔV , a błędem względnym oznaczenia jest trudne.

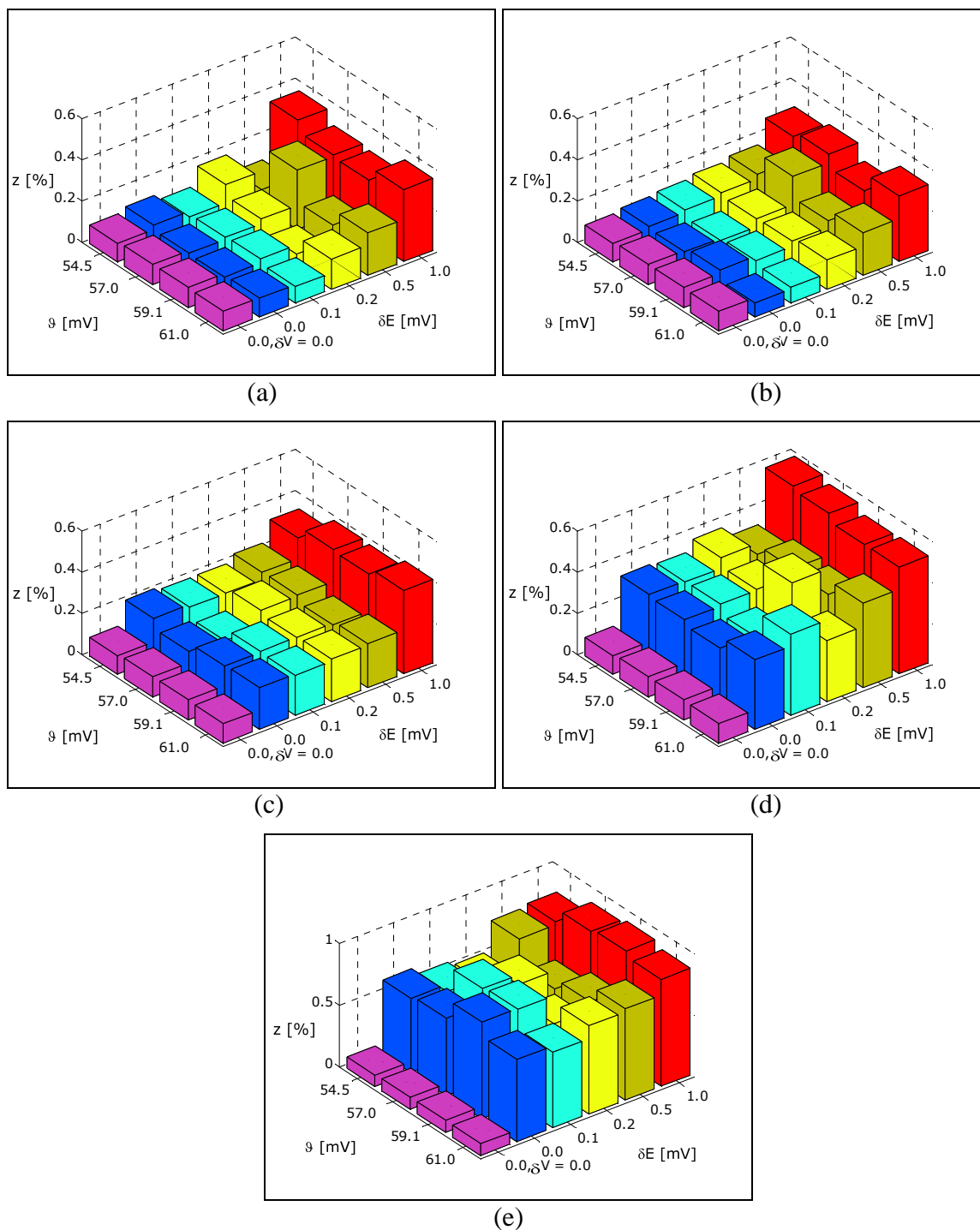
Badania symulacyjne mające na celu sprawdzenie dokładności i precyzji metody Grana II w wersji pełnej przeprowadzono w sposób analogiczny do opisanego dla metody Grana II w wersji uproszczonej, opisanej w Rozdziale 14 na str. 129. Na Rys. 17.15 – 17.17 przedstawiono łączny wpływ błędu związanego z odbieganiem współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ oraz błędu związanego z dokładnością rejestracji potencjału δE na średnią wartość błędu oznaczenia (z). Na Rys. 17.18 przedstawiono wartości średniej arytmetycznej uzyskiwanych wyników wraz z wyznaczonymi przedziałami ufności średniej.



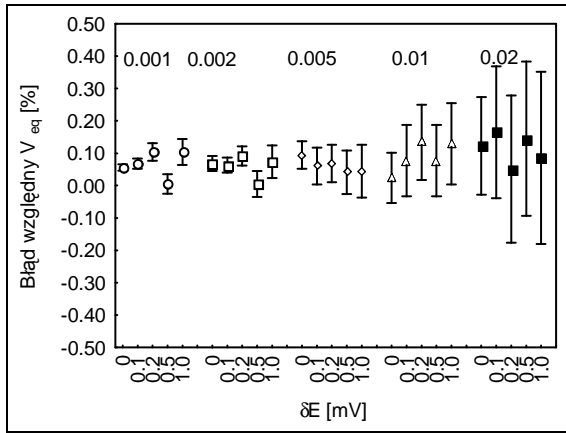
Rys. 17.15. Metoda Grana I pełna dla układu Fe(II) – KMnO_4 przy $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$. Wykres słupkowy zależności średniego błędzie oznaczenia uzyskany na podstawie wyników $N = 20$ serii pomiarowych od współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] oraz dokładności rejestracji potencjału (δE [mV]). Wielkość maksymalnego błędzie popełnianego przy dozowaniu kolejnych porcji titranta przyjęty jako równy odpowiednio: 0.001 (a), 0.002 (b), 0.005 (c), 0.01 (d), 0.02 (e) [ml]. W pierwszym rzędzie dodatkowo dołączono wyniki otrzymane dla $\delta V = 0.0$, $\delta E = 0.0$.



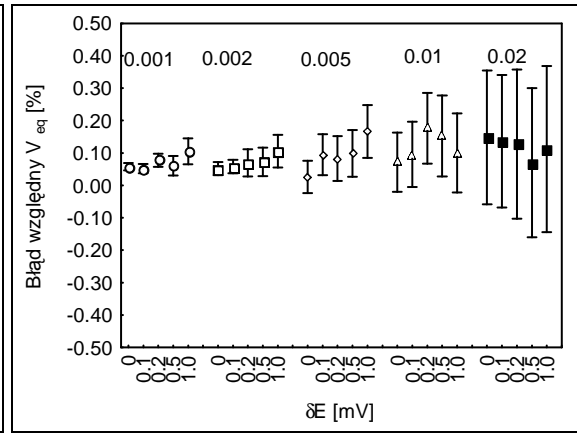
Rys. 17.16. Metoda Grana I pełna dla układu Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi < \Phi_{eq}$. Wykres słupkowy zależności średniego błędzie oznaczenia uzyskany na podstawie wyników $N = 20$ serii pomiarowych od współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] oraz dokładności rejestracji potencjału (δE [mV]). Wielkość maksymalnego błędzie popełnianego przy dozowaniu kolejnych porcji titranta przyjęty jako równy odpowiednio: 0.001 (a), 0.002 (b), 0.005 (c), 0.01 (d), 0.02 (e) [ml]. W pierwszym rzędzie dodatkowo dołączono wyniki otrzymane dla $\delta V = 0.0$, $\delta E = 0.0$.



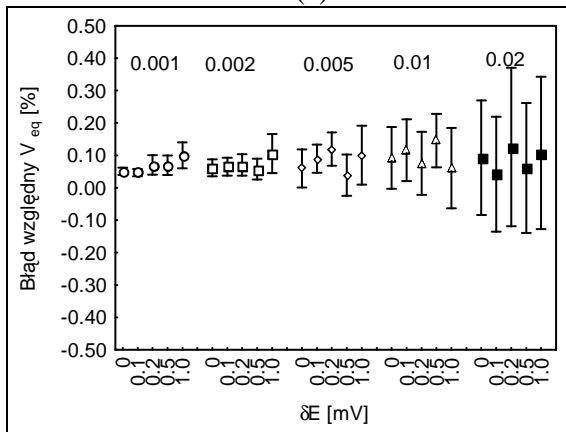
Rys. 17.17. Metoda Grana I pełna dla układu Fe(II) – Ce(IV) przy $\Phi > \Phi_{eq}$. Wykres słupkowy zależności średniego błędzie oznaczenia uzyskany na podstawie wyników $N = 20$ serii pomiarowych od współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] oraz dokładności rejestracji potencjału (δE [mV]). Wielkość maksymalnego błędzie popełnianego przy dozowaniu kolejnych porcji titranta przyjęto równe odpowiednio: 0.001 (a), 0.002 (b), 0.005 (c), 0.01 (d), 0.02 (e) [ml]. W pierwszym rzędzie dodatkowo dołączono wyniki otrzymane dla $\delta V = 0.0$, $\delta E = 0.0$.



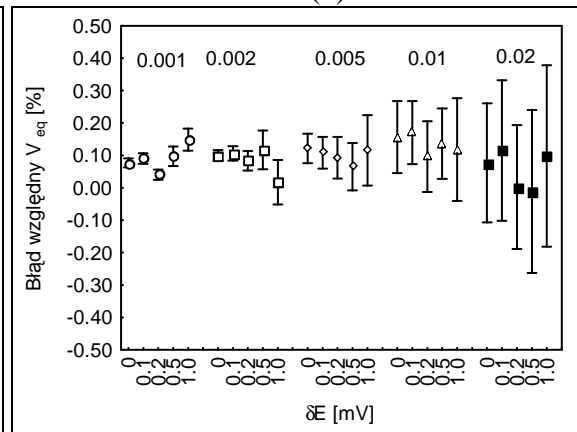
(a)



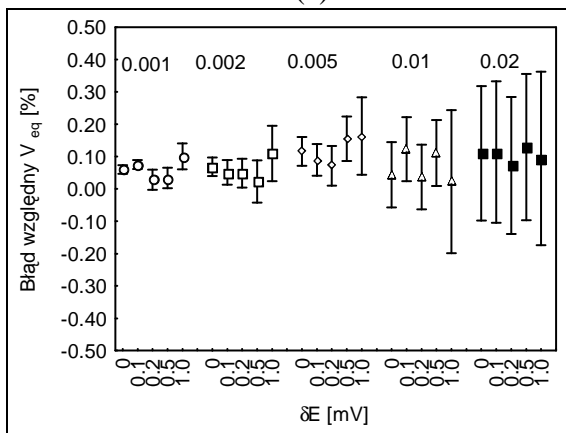
(b)



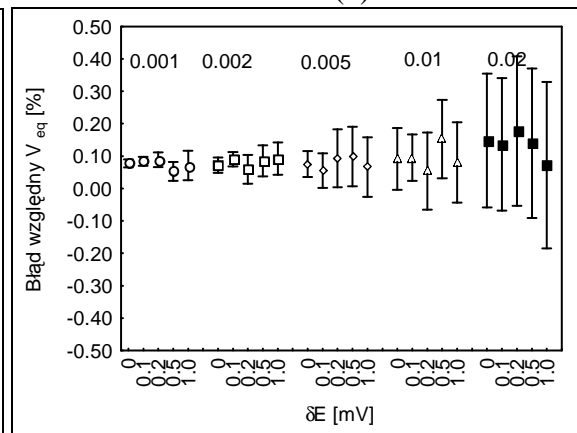
(c)



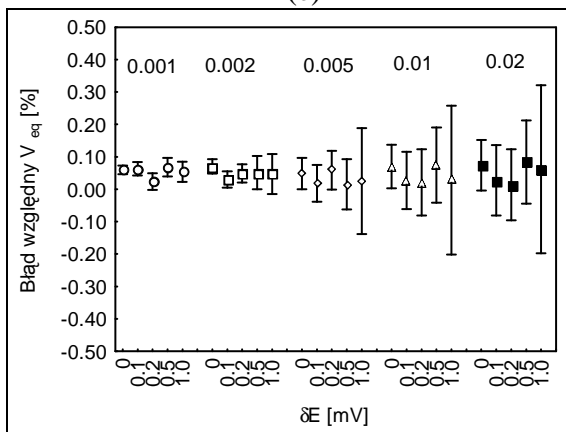
(d)



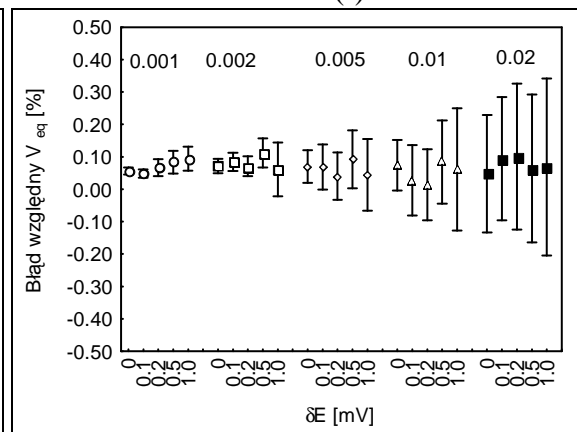
(e)



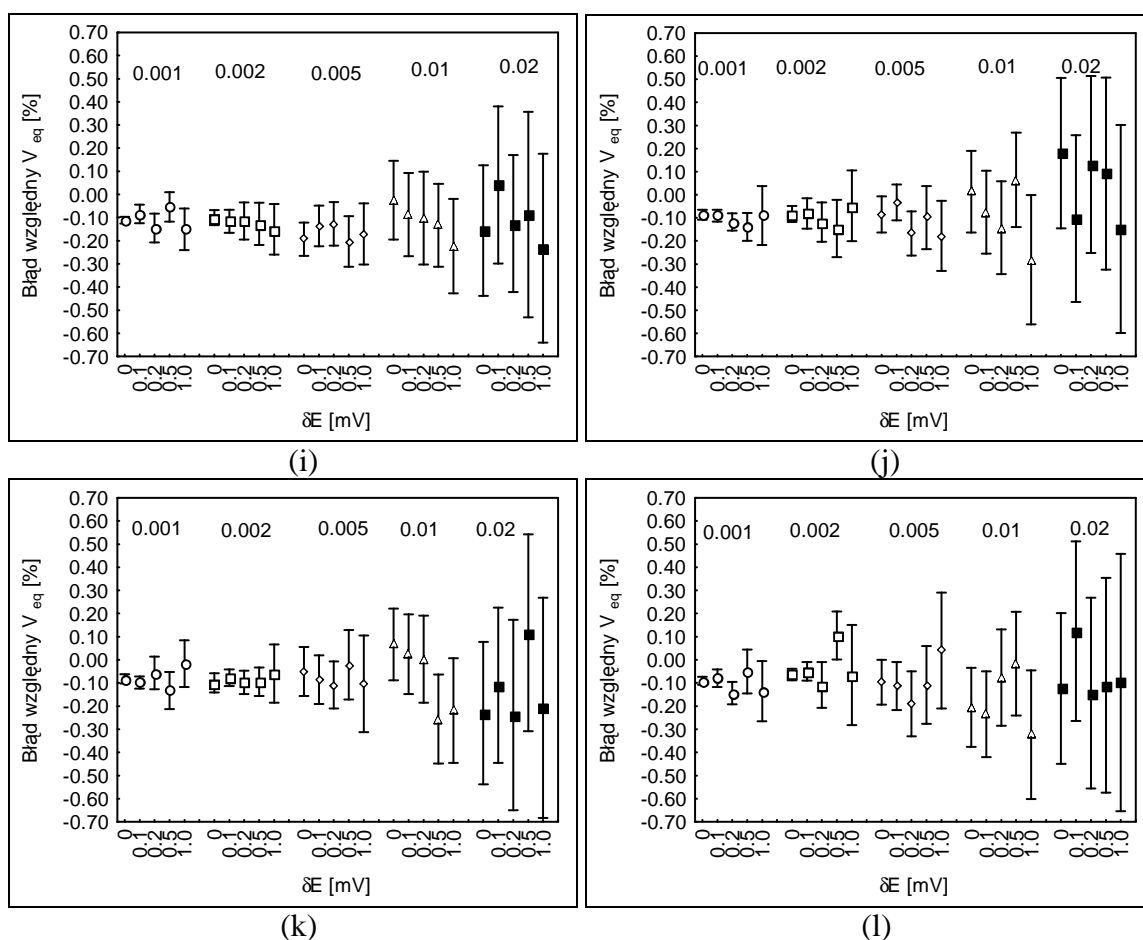
(f)



(g)



(h)



Rys. 17.18. Metoda Grana I pełna. Wartości średnie serii $N = 20$ równoległych oznaczeń wraz z zaznaczonymi odpowiadającymi im przedziałami ufności. Na rysunkach składowych przedstawiono kolejne serie otrzymane dla poszczególnych wartości maksymalnego błędu związanego z dodatkiem kolejnych porcji titranta δV , którego wartość zaznaczono nad poszczególnymi seriami, przy różnej wartości błędu związanego z dokładnością rejestracji potencjału δE , którego wartości podano na osi odciętych. Wyniki otrzymane zostały przy czterech różnych wartościach współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ [mV] podanym na każdym z wykresów, odpowiednio dla układu $\text{Fe(II)} - \text{KMnO}_4$ (a – d), $\text{Fe(II)} - \text{Ce(IV)}$ dla $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$ (e – h) i $\Phi > \Phi_{\text{eq}}$ (i – l).

Z analizy Rys. 17.15 – 17.17 wynika, że wartości błędu oznaczenia dla wszystkich trzech rozważanych przypadków nie przekraczają 1 %. Największy błąd występuje dla układu $\text{Fe(II)} - \text{Ce(IV)}$ przy $\Phi > \Phi_{\text{eq}}$. Wartości uzyskiwane przy różnej wartości współczynnika ϑ są zbliżone. Zgodnie z oczekiwaniami, nie występuje wpływ współczynnika ϑ na wartość błędu oznaczenia. Wraz ze wzrostem δV rośnie błąd oznaczenia, co odpowiada zwiększaniu wysokości słupków pomiędzy wykresami. Błąd oznaczania rośnie również wraz ze wzrostem δE . Wzrost ten jest jednak bardziej równomierny niż w przypadku metody Grana I w wersji uproszczonej. Dla wysokich wartości δV otrzymywane są dużo niższe wartości błędu oznaczenia (z). Uzupełnieniem

Rys. 17.15 – 17.17 jest Rys. 17.18. Otrzymywane wartości średnich arytmetycznych są bliskie zera, chociaż można zauważyć występujące oscylacje, zwłaszcza w końcowych częściach poszczególnych serii tj. dla wysokich wartości δE . Na uwagę zasługuje fakt, że średnia dla układu Fe(II) – Ce(IV) jest blisko zera. Dla porównania w przypadku metody Grana I uproszczonej (Rys. 16.18i–k) uzyskiwano wartości średniej wahające się na poziomie ok. 0.5 %. Potwierdza to przypuszczenie poczynione w poprzednim rozdziale, że przyczyna tego przesunięcia było przyjęcie założenia dotyczącego stałej wartości wielkości b_4/b_3 . Szerokość odpowiednich przedziałów ufności rośnie zarówno ze wzrostem δV , jak i δE , jednakże w porównaniu do metody Grana I w wersji uproszczonej nie następuje tak gwałtowny spadek precyzji przy przejściu do wyższych wartości δE .

18. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zastosowane w niniejszej pracy doktorskiej metody pozwalają w pełni zobrazować zmiany zachodzące w trakcie procesów chemicznych w układach elektrolitycznych. Podczas przygotowywania materiałów do potrzebnych do jej powstania opracowano pierwotnie programy działające w środowisku FORTRAN 77 umożliwiające symulacje miareczkowania klasycznego w różnych typach układów analitycznych. Zaprogramowane zostały one w sposób, który umożliwia uzyskanie wyników miareczkowania w jednym etapie obliczeń, dla dowolnej liczby porcji dodanego titranta. Wyniki jakie dzięki temu udało się otrzymać zostały m.in. zaprezentowane w pracy, [38] dołączonej do niniejszej rozprawy (Załącznik 9). Kolejnym, bardziej zaawansowanym zagadnieniem jakie zrealizowano, było opracowanie programów umożliwiających badanie przebiegu miareczkowania pH-statycznego w różnorodnych układach miareczkowych, w większości bardziej skomplikowanych niż te które były analizowane w pracach Maccá [90,91,111,112] poruszających te zagadnienia. Obszerne omówienie tych problemów zostało przedstawione w pracach [39,40], które również zostały dołączone do rozprawy doktorskiej (Załączniki 6 i 8). W pracy doktorskiej zajmowano się również modelowaniem oznaczeń metodami Grana w różnych typach układów analitycznych, czego dotyczy praca [26] (Załącznik 7). Kolejnym, istotnym etapem badań było zaadoptowanie nowoczesnego środowiska obliczeń naukowo–technicznych MATLAB do zagadnień związanych z bilansowaniem układów elektrolitycznych. Dzięki rozbudowanym możliwościom obliczeniowym tego środowiska przeprowadzono badania symulacyjne dotyczące możliwości wykorzystania różnych wariantów Metody Grana w wybranych układach redoks. Z uwagi na fakt, że zagadnienia te zostały opracowane stosunkowo niedawno, dlatego poświęcono im główną część niniejszej rozprawy doktorskiej. W ramach pracy doktorskiej rozpoczęto również pracę związane z opracowaniem programu komputerowego umożliwiającego określanie pojemności buforowej złożonych układów kwasowo – zasadowych. Zagadnień tych nie udało się jednak opracować. Poruszana w pracy tematyka obejmuje szerokie spektrum badań różnych reakcji i zjawisk chemicznych. W trakcie tworzenia tej pracy powstało wiele programów komputerowych służących wyjaśnieniu opisywanych zjawisk. Część z nich została dołączona do rozprawy doktorskiej (Załączniki 1–5).

Wnioski odnoszące się do zagadnień, które były szczegółowo rozpatrywane w tej rozprawie można sformułować w następujący sposób. Zastosowane w pracy doktorskiej

pełne i nowoczesne podejście do analizy układów elektrolitycznych pozwoliło przeprowadzić analizę porównawczą czterech wariantów metody Grana. Pomimo przeprowadzonych obliczeń, jednoznaczne wskazanie najlepszego wariantu tej metody nie jest rzeczą prostą. Na końcowy wynik oznaczania wpływ ma szereg współdziałujących ze sobą czynników. Należą do nich:

- postać otrzymanej funkcji Grana
- różne przybliżenia stosowane dla poszczególnych wariantów metody Grana oraz zależność dokładności przybliżeń od ułamka zmiareczkowania Φ
- występowanie lub brak dryfów związanych ze stężeniem kwasu siarkowego zawartego w titrandzie
- wybór zakresu pomiarowego
- wpływ lub brak wpływu współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ
- wpływ precyzji dozowania titranta, oraz rejestracji potencjału.

Przedstawiona powyżej lista nie uwzględnia wszystkich możliwych czynników mogących wpływać na poziom uzyskiwanego błędu takich jak na przykład błąd mianowania titranta oraz wielu innych. W ramach pracy doktorskiej przebadano jedynie te, których określenie było możliwe i których wpływ wydawał się być najistotniejszy. Zastosowane metody symulacji oznaczania pozwalają na badanie wpływu zarówno pojedynczego efektu, jak również sumy efektów wywoływanych liczbą dwu lub więcej nakładających się czynników. Niektóre z takich kombinacji zostały rozważone i opisane w pracy. Liczba możliwych do przeprowadzenia badań jest oczywiście dużo większa od tego, co udało się zrealizować. Pomimo tego, zastosowanie badań symulacyjnych będących imitacją rzeczywistych analiz stanowi pierwszy etap dający solidną podstawę do przeprowadzenia w pełni zaplanowanych i świadomych doświadczalnych oznaczeń. Praca ilustruje metodologię tych badań. Ich zastosowanie umożliwia wyeliminowanie czynników kinetycznych wpływających na wynik oznaczenia dając w zamian między innymi możliwość dokładnego sprawdzenia wpływu przybliżeń czynionych na etapie tworzenia odpowiedniego modelu matematycznego.

Porównując rozważane w ramach pracy doktorskiej metody Grana można stwierdzić, że:

- w uproszczonych wersjach metod Grana II i Grana I, występują dryfy związane ze stężeniem kwasu siarkowego zawartego w titrandzie. Można przyjąć, że dryfy te nie występują w obu metodach Grana w ich wersji pełnej. Dla wszystkich czterech wariantów w trzech przebadanych układach stwierdzono, że najkorzystniejsze wyniki

uzyskiwane są dla najwyższego z badanych stężeń (C_a) kwasu siarkowego, wynoszącego 1.0 [mol/l]

- w metodzie Grana II otrzymywane są linie charakteryzujące się różnym stopniem krzywizny w zależności od przyjętego współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej. Linie te tworzą charakterystyczne pęczki krzywych przypominające „pawie ogony”. Dla obu wariantów metody Grana II wielkość błędu rośnie w miarę oddalania się od wartości nernstowskiej. W przypadku metody Grana II w wersji uproszczonej dokładne wyniki uzyskiwane są jedynie dla ϑ równego 59.1 [mV]. Już niewielkie różnice tego współczynnika dla tego wariantu metody Grana powodują duży wzrost błędu względnego V_{eq} . W metodzie Grana II w wersji pełnej również występuje zależność od ϑ , wartości otrzymywanych błędów są jednak niższe.
- w przypadku metody Grana I uproszczonej otrzymywane są linie proste z niewielkim zakrzywieniem (dwa pierwsze punkty) dla niskich wartości objętości. W tym przypadku również występują zmiany położenia poszczególnych linii otrzymywanych dla różnych wartości współczynnika ϑ jednak są one dużo mniejsze niż w przypadku metody Grana II. Przy tym, zmiany te nie wpływają na wielkość otrzymywanego błędu względnego oznaczenia, który jest w przybliżeniu stały. W przypadku metody Grana I w wersji pełnej otrzymywane są zależności nieliniowe, szczególnie mocno wygięte w początkowym lub początkowym i końcowym zakresie odpowiedniej połowy krzywej miareczkowania, za i przed skokiem. Uzyskiwane błędy są stałe, niezależne od współczynnika ϑ i na poziomie niższym niż w przypadku metody Grana I w wersji uproszczonej.
- porównując badania dotyczące wyboru zakresu pomiarowego dla wszystkich czterech wariantów metod Grana (odpowiednio Rys. 14.12, 15.5, 16.5, 17.5) można zauważyć, że biorąc pod uwagę wszystkie przyjmowane wartości ϑ dla wszystkich trzech rozważanych przypadków najmniejsze wartości błędów otrzymywane są dla metody Grana I w wersji pełnej (Rys. 17.5). Należy jednakże brać pod uwagę, że były to wyniki uzyskane przy braku generowanych błędów δV i δE .
- w badaniach nad wpływem błędów δV i δE na otrzymywane wyniki stwierdzono, że w przypadku obu wariantów metody Grana II otrzymywane wyniki charakteryzują się bardzo nieznacznym stopniem rozrzutu. Wpływ błędów związanych z dodawaniem titranta oraz z dokładnością rejestracji potencjału na końcowy wynik jest bardzo niewielki. W przypadku metody Grana II w wersji uproszczonej główną, dominującą

składową otrzymywanego błędu wydaje się być łączny wpływ błędu związanego z założeniem stałości odpowiednich wielkości b_3/b_2 i b_4/b_3 oraz błędu związanego z przyjęciem nienernstowskiej wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ . Także w przypadku metody Grana II w wersji pełnej, dominującym czynnikiem generującym błąd względny oznaczenia wydaje się być przyjęcie różnej od 59.1 [mV] wartości współczynnika ϑ . W obu wariantach metody Grana II kluczowy jest więc wpływ błędów niezwiązanych z wprowadzanymi zaburzeniami (δV , δE). Błąd dozowania titranta δV oraz błąd związany z dokładnością odczytu wartości potencjału imitują rzeczywiste błędy, jakie mogą być popełniane podczas wykonywania oznaczeń. Odmiennie sytuacja przedstawia się w przypadku obu wariantów metody Grana I. W obu wariantach na końcowy błąd oznaczenia mają wpływ przybliżenia związane z konstrukcją odpowiedniego równania regresji. Każdy obliczany punkt wchodzi z różnym przybliżeniem, przy czym wielkość tego przybliżenia jest zależna od ułamka zmiareczkowania (objętości dodanego titranta). Stwierdzić można, że w przypadku metody Grana I w wersji pełnej uzyskiwany końcowy wyniki oznaczania jest w głównej mierze efektem uśredniania błędów popełnianych dla każdego kolejnego punktu V_j' wynikających ze stosowania przybliżenia Michałowskiego (11.20). W wariantcie uproszczonym należy brać również pod uwagę błąd generowany przez założenie stałości członów b_3/b_2 i b_4/b_3 .

- w przypadku metod Grana I duży wpływ na dokładność oznaczania mają błędy dozowania titranta i błąd dokładności odczytu wartości potencjału. Wpływ ten zaznacza się szczególnie dla metody Grana I w wersji uproszczonej dla wysokich wartości δE wynoszący 0.5 i 1.0 [mV]. Pomimo szeregu wymienionych wyżej źródeł błędów, metodą Grana I w wersji uproszczonej można ją polecić dla układów przed skokiem miareczkowania, pod warunkiem stosowania jednak aparatów umożliwiających dokładną rejestrację potencjału, $\delta E \leq 0.2$ [mV]. Wpływ błędów δV i δE w przypadku metody Grana I w wersji pełnej jest mniejszy niż w przypadku wariantu uproszczonego. Metoda ta, pomimo faktu, że otrzymywane zależności mają charakter nieliniowy wydaje się być najlepszym z rozważanych wariantów. Ma na to wpływ brak dryfu związanego ze stężeniem (C_a) kwasu siarkowego oraz uniezależnienie się od wartości współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej ϑ . Funkcjonuje ona dobrze dla wszystkich trzech rozważanych w pracy przypadków

układów przed i za skokiem miareczkowania. Podobnie jak w przypadku metody Grana I w wersji uproszczonej pożądana jest dokładna rejestracja potencjału.

- badania statystyczne, w których wyznaczano błąd oznaczenia oraz odpowiednie przedziały ufności średniej potwierdzają stwierdzenia poczynione powyżej. Biorąc pod uwagę wszystkie czynniki, które udało się rozpatrzyć w ramach badań nad zastosowaniem metod Grana, w układach redoksowych najlepsza wydaje się być metoda Grana I w wersji pełnej.

Jak wynika z przeglądu dostępnej literatury, badania tego typu, w których symulowano by przebieg nie tylko samego procesu miareczkowania redoks, ale także całego procesu oznaczania metodą Grana, nie były do tej pory przeprowadzone. Związane to było ze zbyt uproszczonym podejściem do zagadnień analizy równowagowej tj. nieznaną pełnego zestawu bilansów, jak również, co jest nie mniej istotne, z brakiem szczegółowo wypracowanych metod analizy symulacyjnej.

Dzięki zastosowaniu uogólnionej metody bilansowania układów elektrolitycznych Michałowskiego możliwe stało się:

- pełne odtworzenie całego procesu miareczkowania, z wykorzystaniem całej dostępnej wiedzy fizykochemicznej (Rozdział 13).
- wyprowadzenie równań dla czterech wariantów metody Grana, w tym zależności analogicznej do tej, którą wyprowadzano w odniesieniu się jedynie do zapisu równania reakcji (Rozdział 14 str. 111).
- sprawdzenie wpływu współczynnika nachylenia elektrody wskaźnikowej na dokładność uzyskiwanych wyników (Rozdział 14 str. 104)

Dzięki opracowaniu serii 12 skryptów MATLAB-a udało się osiągnąć dużą automatyzację obliczeń, którą można scharakteryzować następująco:

- cały proces oznaczania metodą Grana został zamknięty w jednym zautomatyzowanym cyklu obliczeniowym (Rys. 12.1)
- istnieje możliwość, że dowolna ilość cykli obliczeniowych jest realizowana w jednej pętli, co imituje przeprowadzanie szeregu równoległych rzeczywistych oznaczeń
- dzięki wprowadzeniu dodatkowych macierzy i zastosowaniu sekwencyjnego i równoległego wczytywania ich elementów, możliwe stało się dalsze zautomatyzowanie obliczeń. Dla każdej trójki wczytanych do programu odpowiadających sobie elementów trzech macierzy możliwa jest realizacja dowolnej liczby cykli obliczeniowych (Rys. 12.2)

Przeprowadzone symulacje stanowią cenną wskazówkę dotyczącą praktycznych zastosowań opisanych w pracy wariantów metod Grana nie tylko w rozważanych układach. Wyciągnięte wnioski umożliwiają przeprowadzenie ukierunkowanych oznaczeń mających na celu weryfikację i ewentualne potwierdzenie wniosków płynących z wykonanych obliczeń.

Zaprezentowane w ramach pracy doktorskiej zagadnienia stanowią przykład kompleksowego i całościowego podejścia do analizy „złożonych” układów analitycznych. Sposób ten, dla wielu osób z kręgów naukowych, a w szczególności recenzentów publikacji naukowych czy redaktorów czasopism często jest uważany za zbyt skomplikowany, zwłaszcza w zestawieniu z przedmiotem badań, który stanowią w rzeczy samej mieszaniny najczęściej kilku lub kilkunastu dysocjujących związków chemicznych. Wśród wielu chemików – analityków panuje pogląd, że stosowane narzędzia badawcze są zbyt wyszukane, gdyż wymagają nie tylko znajomości zagadnień chemicznych, ale także podstawowych umiejętności z zakresu programowania komputerowego. Spotkano się z opinią, że przypomina to nieco, używając żargonowego, ale bardzo obrazowego porównania „strzelanie do komara z armaty”. Można, więc stwierdzić, że jest to stosunkowo niewdzięczny obiekt badań. Jak wynika ze skromnego doświadczenia autora rozprawy, badania tego typu są dużo trudniejsze i wymagające większego nakładu pracy niż analizy wykonywane z wykorzystaniem drogiego i nowoczesnego sprzętu badawczego [162, 163]. Podobnie prezentacja otrzymywanych wyników badań w czasopismach z dziedziny chemii analitycznej stanowi dużo większy problem. Wpisuje się to poniekąd w pogląd filozoficzny przedstawiony w monografii E. Szumakowicza [164] dotyczący zawartej w teście pozycji: **zasady odwrotnej proporcjonalności**. Prawo to stwierdza, iż *„wyrafinowanie metody jest odwrotnie proporcjonalne do złożoności przedmiotu poznania. Zasada odwrotnej proporcjonalności, mimo jest potwierdzana indukcyjnie przez takie przypadki i okoliczności jak to, że fizyka tak prostych obiektów jak cząstki elementarne wymaga bardzo zaawansowanej aparatury pojęciowej matematyki (m. in teoria grup w teorii kwarków). Albo na odwrót, zastosowanie matematyki jest możliwe dzięki fundamentalności i elementarności przedmiotu badań. Z drugiej jednak strony, jak podejrzewam, w psychice (podświadomości?) uczonego badacza w dość naturalny sposób pojawia się zupełnie inne oczekiwanie: proporcjonalności prostej! Jeśli przedmiot badania staje się bardziej złożony, to i metoda badawcza powinna być bardziej złożona, zaawansowana czy wyrafinowana.”*

19. LITERATURA

- [1] <http://www.hyperquad.co.uk/applications.htm> w witrynie:
<http://www.hyperquad.co.uk/>
- [2] L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, *Coord. Chem. Rev.*, **184** (1999) 311
- [3] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta*, **43** (1996) 1739
- [4] T. Michałowski, A. Rokosz, A. Tomsia, *Analyst*, **112** (1987) 1739
- [5] T. Michałowski, *Analyst*, **113** (1988) 833
- [6] T. Michałowski, A. Rokosz, E. Negrusz-Szczęsna, *Analyst*, **113** (1988) 969
- [7] T. Michałowski, A. Rokosz, P. Kościelniak, J. M. Łagan, J. Mrozek, *Analyst*, **114** (1989) 1689
- [8] T. Michałowski, A. Rokosz, M. Zachara, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **39** (1994) 21
- [9] T. Michałowski, D. Janecki, K. Doktor, *Talanta*, **48** (1999) 1119
- [10] T. Michałowski, D. Janecki, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **44** (1999) 611
- [11] T. Michałowski, D. Janecki, K. Styszko–Grochowiak, *Talanta*, **52** (2000) 555
- [12] T. Michałowski, D. Janecki, M. Zieliński, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **45** (2000) 659
- [13] T. Michałowski, *Talanta*, **39** (1992) 1127
- [14] T. Michałowski, E. Gibas, *Talanta*, **41** (1994) 1311
- [15] T. Michałowski, R. Stępak, *Anal. Chim. Acta*, **172** (1985) 207
- [16] T. Michałowski, *J. Chem. Educ.*, **71** (1994) 560
- [17] T. Michałowski, A. Lesiak, *J. Chem. Educ.*, **71** (1994) 632
- [18] T. Michałowski, N. Wajda, D. Janecki, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **41** (1996) 667
- [19] T. Michałowski, A. Baterowicz, A. Wójtowicz, *Talanta*, **52** (2000) 337
- [20] T. Michałowski, M. Toporek, K. Kokurewicz, *Czas. Techn. PK*, **101** (2004) 97
- [21] T. Michałowski, A. Lesiak, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **39** (1994) 623
- [22] D. Janecki, K. Doktor, T. Michałowski, *Talanta*, **48** (1999) 1191
- [23] T. Michałowski, A. Pietrzyk, *Talanta*, **68** (2006) 594
- [24] T. Michałowski, M. Toporek, M. Borzęcka, *Int. J. Min. Proc.*, przyjęte do druku
- [25] T. Michałowski, A. Baterowicz, A. Madej, J. Kochana, *Anal. Chim. Acta*, **442** (2001) 287
- [26] T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, *Talanta* **65**, (2005) 1241

- [27] F. James, CERN Program Library Long Writeup D506, MINUIT Function Minimization and Error Analysis, Reference Manual, Version 94.1 March 1994, CERN Geneva
- [28] MATLAB Function Reference, version 7.0 The MathWorks, Inc., <http://www.mathworks.com>
- [29] B. Mrozek, Z. Mrozek; MATLAB i Simulink. Poradnik użytkownika, Wydanie II, Helion, Warszawa 2004
- [30] J. Brzózka, L. Dorobczyński, *Programowanie w Matlab*, Mikom, Warszawa 1998
- [31] J. Brzózka, *Matlab – środowisko obliczeń naukowo-technicznych*, Mikom, Warszawa 2005
- [32] J. T. Manassah, *Elementary mathematical and computational tools for electrical and computer engineers using MATLAB*, CRC Press, New York 2001
- [33] Y. C. Pao, *Engineering Analysis – Interactive Methods and Programs with FORTRAN, QuickBASIC, MATLAB, and MATHEMATICA*, CRC Press, New York 1999.uick
- [34] A. Zalewski, R. Cegieła, *MATLAB: obliczenia numeryczne i ich zastosowania*, Nakom, Poznań 1997
- [35] J. H. Mathews, K. D. Fink, *Numerical methods using MATLAB*, Pearson Education, Upper Saddle River, 2004
- [36] A. Jastriebow, M. Wciślik, *Optymalizacja - teoria, algorytmy i ich realizacja w MATLAB-ie*, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2004
- [37] <http://www.maciejrymanowski.lap.pl>
- [38] T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, *J. Chem. Educ.*, **82** (2005) 470
- [39] T. Michałowski, M. Rymanowski, M. Toporek, *Czas. Techn. PK*, **z1-Ch/2004** 84
- [40] T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, *J. Chem. Educ.*, **84** (2007) 142
- [41] T. Michałowski, *Obliczenia w chemii analitycznej z elementami programowania komputerowego*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2001
- [42] J. Gutenbaum, *Modelowanie matematyczne systemów*, Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa 2003
- [43] C.C. Chang, H.J. Keisler, *Model Theory*, North Holland 1973
- [44] B. P. Zeigler, *Theory of Modelling and Simulation*. John Wiley, New York 1976
- [45] K. J. Kurman, *Teoria regulacji - podstawy, analiza, projektowanie*, Wydawnictwo Naukowo–Techniczne, Warszawa 1975
- [46] L. Pofelski, M. Skomorowski, *Symulacja komputerowa*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 1983

- [47] http://www.cyfronet.pl/uslugi_obliczeniowe/?a=kdmo w witrynie:
<http://www.cyf-kr.edu.pl/>
- [48] J. Nalepa, *Modelowanie i komputerowe badania symulacyjne złożonych systemów pomiarowych*, Wydawnictwa AGH, Kraków 1998
- [49] *MATLAB & SIMULINK for Windows – User’s Guide*. The MathWorks, Inc.,
<http://www.mathworks.com>
- [50] A. Ostanin, *Laboratorium metod optymalizacji*, Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, Białystok 2004
- [51] C. W. Ueberhuber, *Numerical Computation – Methods, Software, and Analysis*, Springer, Berlin Heidelberg 1995
- [52] *Optimization Toolbox For Use with MATLAB, User’s Guide*, The MathWorks, Inc.,
<http://www.mathworks.com>
- [53] H. Rossotti, *Równowagi jonowe*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1983
- [54] A. G. Dickson, *Deep–Sea Res.*, **28A** (1981) 609
- [55] A. G. Dickson, *Mar. Chem.*, 40 (1992) 49
- [56] A. G. Dickson, J. D. Afghan, G. C. Anderson, *Mar. Chem.*, 80 (2003) 185
- [57] C. Neal, *Sci. Total Environ.*, **285** (2002) 165
- [58] Hard and Soft Acids and Bases, R.G.Pearson (ed.), *Benchmark Papers in Inorganic Chemistry*, Dowden, Hutchinson and Ross Inc., Stroudsburg 1973
- [59] A. Hulanicki, *Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej*, PWN Warszawa 1992
- [60] M. T. Beck, *Chemistry of Complex Equilibria*, Akadémiai Kiadó, Budapest 1970
- [61] T. Michałowski, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **26** (1981) 799
- [62] T. Michałowski, *Zeszyty Naukowe UJ*, **32** (1989) 15
- [63] W. Libuś, Z. Libuś, *Elektrochemia*, wyd.2, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1987
- [64] C. W. Davies, *Ion Association*, Butterworths, London, 1961
- [65] C. W. Davies, *Electrochemistry*, George Newnes Ltd., London, 1961
- [66] B. E. Conway, *Electrochemical Data*, Elsevier, Amsterdam, 1952
- [67] D. J. Leggett, *Anal.Chem.*, **47** (1957) 1065
- [68] P. G. Danielle, A. de Robertis, C. de Stefano, S. Sammartano, C. Rigano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **34** (1985) 2353
- [69] P. G. Danielle, C. Rigano, S. Sammartano, *Talanta*, **30** (1983) 81

- [70] B. Capone, A. de Robertis, C. de Stefano, S. Sammartano, R. Scarcella, *Thermochimica Acta*, **86** (1985) 273
- [71] J. Minczewski, Z. Marczenko, *Chemia analityczna*, wyd.4 t.3, Analiza instrumentalna, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1985
- [72] T. Michałowski, *Nowe koncepcje analizy stężonych roztworów elektrolitów metodą potencjometrycznego miareczkowania w układach kwasowo-zasadowych*, rozprawy habilitacyjne UJ, 165, Kraków 1989
- [73] F. Ingman, A. Johansson, S. Johansson, R. Karlsson, *Anal. Chim. Acta*, **64** (1973) 113
- [74] R. J. P. Williams, *J. Phys. Chem.*, **58** (1954) 121
- [75] I. Fishtik, I. Nagypál, I. Gutman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **21** (1994) 3245
- [76] I. Cukrowski, J. Havel, *Electroanalysis*, **12** (2000) 1481
- [77] I. Cukrowski, G. Ngigi, *Electroanalysis*, **13** (2001) 1242
- [78] I. Cukrowski, N. Maseko, *Electroanalysis*, **15** (2003) 1377
- [79] V. B. di Marco, G. G. Bombi, *Mass Spectrom. Rev.*, **25** (2006) 347
- [80] V. B. di Marco, M. Ranaldo, G. G. Bombi, P. Traldi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **20** (2006) 710
- [81] J. D. Norris, *Analyst*, **11** (1984) 1475
- [82] E. Robé, J–C. Daran, S. Vincendeau, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 20 (2004) 4108
- [83] R. Tauler, E. Casassas, *J. Chemom.*, **3** (1989) 151
- [84] A. Ringbom, *Complexation in analytical chemistry*, Interscience Publishers 1963.
- [85] L. G. Sillén, A. E. Martell *Stability Constants of Metal–Ion Complexes, Special Publication No. 17*; The Chemical Society: London 1964
- [86] L. G. Sillén, A. E. Martell. *Stability Constants of Metal-Ion Complexes Supplement No. 1, Special Publication No. 25*; The Chemical Society 1971
- [87] T. Michałowski, informacja własna
- [88] D. R. de Moura. *J. Chem. Educ.*, **67** (1990) 226
- [89] R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.*, **323** (1992) 347
- [90] C. Maccá, *Anal. Chim. Acta*, **456** (2002) 313
- [91] C. Maccá, C. Soldá, M. Zancato, *Anal. Chim. Acta*, **470** (2002) 277
- [92] D. A. Morales, *J. Chemom.*, **16** (2002) 5
- [93] W. Ufnalski, *Równowagi jonowe*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 2004
- [94] A. A. Fedorov, T. S. Shmata, *J. Anal. Chem.(Moscow)*, **59** (2004) 454
- [95] A. Sabatini, A. Vacca, P. Gans, *Talanta*, **21** (1974) 53

- [96] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Inorg. Chim. Acta*, **18** (1976) 239
- [97] A. Sabatini, A. Vacca, P. Gans, *Coord. Chem. Rev.*, **129** (1992) 389
- [98] L. Alderighi, P. Gans, S. Middolini, A. Vacca, *Adv. Inorg. Chem.*, **50** (2000) 109
- [99] T. Michałowski, A. Pietrzyk, *Chemometrics. Method and Applications* ed. by D. Zuba and A. Parczewski, Institute of Forensic Research Publications, Kraków 2006, 415
- [100] C. Maccà, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357** (1997) 229
- [101] Z. Brzózka, W. Wróblewski, *Sensory chemiczne*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998
- [102] W. E. Morf, *Studies in Analytical Chemistry, 2. The Principles of Ion-Selective Electrodes and Membran Transport*, Akadémiai Kiadó, Budapest 1981
- [103] T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, *The generalized approach to electrolytic systems: II. The generalised equivalent mass (GEM) concept*, wysłane do *Chem. Anal. (Warsaw)*
- [104] T. Anfält, D. Jagner, *Anal. Chim. Acta*, **57** (1971) 165
- [105] G. Gran, *Acta Chem. Scand.*, **4** (1950) 559
- [106] G. Gran, *Analyst*, **77** (1952) 661
- [107] B.H. J. Hofstee, *Science* **131** (1960) 39
- [108] F. Ingman, E. Still, *Talanta*, **13** (1966) 1431
- [109] T. Michałowski, *Talanta*, **36** (1989) 875
- [110] E. Still, *Anal. Chim. Acta*, **107** (1979) 377
- [111] C. Maccà, L. Soldà, *Electroanalysis*, **14** (2002) 57
- [112] C. Maccà, L. Soldà, *Electroanalysis*, **14** (2002) 63
- [113] MATHEMATICA Reference Guide version 5.1, <http://www.wolfram.com>
- [114] MAPLE 9.0 help, <http://www.maplesoft.com>
- [115] Introduction to MATLAB + Mathematical aspects of bilinear factor models (PCA and PLS), materiały ze strony www.models.kvl.dk, The Royal Veterinary and Agricultural University (KVL) Department of Food Science Quality and Technology, Spectroscopy and Chemometrics Group Frederiksberg, Denmark
- [116] A. Elbergali, J. Nygren, M. Kubista, *Anal. Chim. Acta*, **379** (1999) 143
- [117] M. Yang, X. Zhang, X. Li, X. Wu, *J. Electroanal. Chem.*, **519** (2002) 1
- [118] V. Sudha, S. Harinipriya, M.V. Sangaranarayanan, *J. Colloid Interface Sci.* **280** (2004) 139
- [119] J. M. McCollum, G. D. Peterson, C. D. Cox, M. L. Simpson, N. F. Samatova, *Comput. Biol. Chem.*, **30** (2006) 39

- [120] A. M. Barakat, J–H Jiang, Y–Z Liang, R–Q Yu, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **72** (2004) 73
- [121] K. Varmuza, M. Karlovits, W. Demuth, *Anal. Chim. Acta*, **490** (2003) 313
- [122] G. R. Flåten, A. D. Walmsley, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **73** (2004) 55
- [123] O. Stein, J. Oldenburg, W. Marquardt, *Comput. Chem. Eng.*, **28** (2004) 1951
- [124] B. Cao, M. A. Henson, *J. Membr. Sci.*, **197** (2002) 117
- [125] Y. Zheng, V. Balakrishnan, G. Buzzard, R. Geahlen, M. Harrison, A. Rundell, *J. Comput. Appl. Math.*, **184** (2005) 320
- [126] A. Mitterdorfer, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, **120** (1999) 211
- [127] M. L. Frank, M. D. Fulkerson, B. R. Patton, P. K. Dutta, *Sens. Actuators B*, **87** (2002) 471
- [128] A. E. R. Bruce, P. S. T. Sai, K. Krishnaiah, *Chem. Eng. Sci.* **58** (2003) 3453
- [129] A. E. R. Bruce, R. Balasubramanian, P. S. T. Sai, K. Krishnaiah, *Chem. Eng. Sci.*, **61** (2006) 2089
- [130] T. M. Whalen, G. T. Savage, G. D. Jeong, *J. Hydrol.* **268** (2002) 177
- [131] H. Benbelkacem, H. Debellefontaine, *Chem. Eng. Process.* **42** (2003) 723
- [132] J. L. Thomas, M. Olzog, C. Drake, C–H Shih, C. C. Gryte, *Polymer*, **43** (2002) 4153
- [133] B. Perdicakis, H. J. Montgomery, J. G. Guillemette, E. Jervisa, *Anal. Biochem.* **332** (2004) 122
- [134] B. Perdicakis, H. J. Montgomery, J. G. Guillemette, E. Jervisa, *Anal. Biochem.*, **337** (2005) 211
- [135] A. Garand, A. Mucci, *Mar. Chem.*, **91** (2004) 27
- [136] M. Thomassen, B. Børresen, G. Hagen, R. Tunold, *Electrochim. Acta*, **50** (2005) 1157
- [137] S. Schnell, T. E. Turner, *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, **85** (2004) 235
- [138] S. Sarkar, A. Subramanian, *J. Chromatogr. B*, **821** (2005) 81
- [139] S. Sarkar, P. W. Carr, A. Subramanian, *J. Chromatogr. B*, **821** (2005) 124
- [140] J. Inczedy, Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej, PWN Warszawa, 1976
- [141] B. P. Nikowski, Sprawochnik chamica, Tom 3, Izd. Chemia, Moskwa, 1964
- [142] J. J. Łurie, Sprawochnik po analitičeskoj chemii, Izd. Chemia, Moskwa, 1971
- [143] G. Charlot, Analiza nieorganiczna jakościowa, PWN Warszawa, 1976
- [144] E. P. Serjeant, Potentiometry and Potentiometric Titrations, John Wiley and Sons, New York 1984

- [145] N. Teshima, H. Katsumata, T. Kawashima, *Anal. Sci.*, **16** (2000) 901
- [146] N. K. Murthy, Y. P. Rao, *Anal. Chim. Acta*, **73** (1974) 413
- [147] N. K. Murthy, Y. P. Rao, *Indian J. Chem.*, **14A** (1976) 721
- [148] G. G. Rao i S. R. Sagi, *Talanta*, **9** (1962) 715
- [149] C. Maccà, G. G. Bombi, *Analyst*, **114** (1989) 463
- [150] C. Maccà, *Analyst*, **114** (1989) 689
- [151] M. da C. S. S. Barreto, L. de L. Medeiros, P. César de Holanda, *J. Chem. Educ.*, **78** (2001) 91
- [152] G. Meinrath, P. Spitzer, *Mikrochim. Acta*, **135** (2000) 155
- [153] V. Tomišić, T. Gopurenko, K. Majorinc, V. Simeon, *Croat. Chem. Acta*, **79** (2006) 613
- [154] P. Gameiro, S. Reis, J.L.F.C. Lima, B. de Castro, *Anal. Chim. Acta*, **405** (2000) 167
- [155] I. Brandariz, T. Vilarino, P. Alonso, R. Herrero, S. Fiol, M. E. Sastre de Vincente, *Talanta*, **46** (1998) 1469
- [156] P. Gans, B. O'Sullivan, *Talanta*, **51** (2000) 33
- [157] T. J. MacDonald, B. J. Barker, J. A. Caruso, *J. Chem. Educ.* **49** (1972) 200
- [158] D. Jagner, K. Årén, *Anal. Chim. Acta*, **52** (1970) 491
- [159] E.V. Aquino, C. Pasquini, J.J.R. Rohwedder, *J. Braz. Chem. Soc.*, **15** (2004) 111
- [160] L.G. Anderson, C. Haraldsson, R. Lindegren, *Mar. Chem.*, **37** (1992) 179
- [161] D. L. Massart, B. G. M. Vanderginste, L. M. G. Buydens, S. De Jong, P. J. Lewi, J. Smeyer-Verbeke, *Data Handling in Science and Technology*, 20A, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Part A*, Elsevier, Amsterdam
- [162] M. Rymanowski, *Oznaczanie selenu w materiale biologicznym metodą atomowej spektrometrii fluorescencyjnej*, praca magisterska wykonana w Pracowni Chemii Sądowej Zakładu Chemii Analitycznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2002
- [163] R. Wietecha, P. Kościelniak, T. Lech, M. Rymanowski, *Procedure of the Determination of Selenium in Human Blood with Using of Atomic Fluorescence Spectrometry*, *Problems of Forensic Science*, **52** (2002) 21
- [164] E. Szumakowicz, *Świat przyrody – świat człowieka. Eseje z pogranicza filozofii i dziedzin szczegółowych*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2004.

20. SPIS DOROBKU NAUKOWEGO

PUBLIKACJE

1. R. Wietecha, P. Kościelniak, T. Lech, M. Rymanowski, *Procedure of the Determination of Selenium in Human Blood with Using of Atomic Fluorescence Spectrometry*, Problems of Forensic Science, **52** (2002) 21
2. T. Michałowski, M. Rymanowski, M. Toporek, *Zastosowanie miareczkowania pH-statycznego do oznaczania cyjanków zmodyfikowaną metodą Liebiga–Denigésa*, Czas. Techn. PK, **z1-Ch/2004** 84
3. T. Michałowski, M. Nizińska-Pstrusińska, M. Toporek, M. Rymanowski, *Kalibracja metod analitycznych. Unifikacja nieliniowych algorytmów dla krzywej kalibracyjnej i metody dodatku wzorca*, Czas. Techn. PK, **z1-Ch/2004** 71
4. T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, *Overview on the Gran and Other Linearisation Methods Applied in Titrimetric Analyses*, Talanta, **65** (2005) 1241
5. T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, *Nontypical Brønsted Acids and Bases*, J. Chem. Educ., **82** (2005) 470
6. T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, *pH-static Titration – A Quasistatic Approach*, J. Chem. Educ., **84** (2007) 142
7. M. Jodko, M. Wróblewska, M. Rymanowski, T. Michałowski, *Kalibracja jonoselektywnej elektrody fluorkowej w środowisku sztucznej śliny, na poziomie stężeń w zakresie 0.002- 0.01 ppm*, Czas. Techn. PK, **z7.-Ch/2005** 41
8. T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Rymanowski, *A Simple Approach to the Simplex Method*, wysłane do Chem. Anal. (Warsaw), przyjęte do druku

Wysłane prace

9. T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, *Gran I and Gran II methods – A comparative study*, wysłane do Chem. Anal. (Warsaw)

WYSTĄPIENIA KONFERENCYJNE

1. XI Poznańskie Konwersatorium Analityczne, Poznań, 4-5 kwietnia 2002, R. Wietecha, P. Kościelniak, T. Lech, M. Rymanowski, Atomowa spektrometria fluorescencyjna w badaniach toksykologicznych
2. Wiosenne Konwersatorium 2002, Katowice, 23 maja 2002, M. Rymanowski, R. Wietecha, P. Kościelniak, T. Lech, Opracowanie procedury mineralizacji materiału biologicznego pod kątem oznaczania selenu metodą atomowej spektrofotometrii fluorescencyjnej
3. XLV Zjazd PTCh, Kraków, 9 –13 września 2002 r.; P. Kościelniak, R. Wietecha, M. Rymanowski, Krytyczne spojrzenie na metodę odzysku jako na sposób oceny dokładności wyników analitycznych
4. XLVI Zjazd PTCh i SITPCh, Lublin, 15-18 września 2003, T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, Applicability of pH-stat method in titrimetric analysis, S6–P95
5. II Konferencja "Chemometria metody i zastosowania", Zakopane, 16 – 19 października 2003, T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, pH-stat technique and its analytical extensions, P59
6. II Konferencja "Chemometria metody i zastosowania", Zakopane, 16 – 19 października 2003, T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, Comparative study of some linearisation methods, P62
7. II Konferencja "Chemometria metody i zastosowania", Zakopane, 16 – 19 października 2003 r.; T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, The convergence of functions for calibration curve and standard addition methods within uniformity approach applied to some non-linear three-parametric functions, P63
8. XLVII Zjazd PTCh i SITPCh Wrocław 12 – 17 września 2004, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, T. Michałowski, Nietypowe kwasy i zasady Brönsteda, S13–P013
9. XLVII Zjazd PTCh i SITPCh Wrocław, 12 – 17 września 2004, M. Toporek, M. Rymanowski, T. Michałowski, Rozwinięcie metod miareczkowania pH-statycznego na jedno- i wieloskładnikowe układy analityczne o dowolnym stopniu złożoności, S4–K10
10. XLVII Zjazd PTCh i SITPCh Wrocław, 12 – 17 września 2004, M. Toporek, M. Rymanowski, T. Michałowski, Prezentacja programu komputerowego do symulacji analizy metodą miareczkowania pH-statycznego, S4–K12
11. European Variety in Chemistry Education, Kraków, 5 – 7 lipca 2005, T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, M. Rymanowski, Generalised Equivalence mass (GEM) concept and its key role in quantitative interferences
12. European Variety in Chemistry Education, Kraków, 5 – 7 lipca 2005, T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, M. Rymanowski, The solubility calculations: a stricture of the approach based on chemical reaction notation

13. European Variety in Chemistry Education, Kraków, 5 – 7 lipca 2005, M. Toporek, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, T. Michałowski, Simulation of the pH-static titration
14. European Variety in Chemistry Education, Kraków, 5 – 7 lipca 2005, T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, Interrelation between material balances related to electrolytic systems (aqueous solutions)
15. European Variety in Chemistry Education, Kraków, 5 – 7 lipca 2005, T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, The generalised buffer capacity (GBC) concept referred to all kinds of equilibria joined in electrolytic systems
16. European Variety in Chemistry Education, Kraków, 5 – 7 lipca 2005, T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, Simulating the analytical procedure as a valuable tool for a priori optimisation of analytical prescription
17. VII Polska Konferencja Chemii Analitycznej – Analityka w rozwoju cywilizacji, Toruń 2 – 8 lipca 2005, T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, Comparative study of accuracy and precision of Gran I and Gran II methods referred to redox systems, P-11,1-BP
18. VII Polska Konferencja Chemii Analitycznej – Analityka w rozwoju cywilizacji, Toruń 2 – 8 lipca 2005, T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, Optimisation a priori of analytical prescriptions, P-12, 1-BP
19. VII Polska Konferencja Chemii Analitycznej – Analityka w rozwoju cywilizacji, Toruń 2 – 8 lipca 2005, T. Michałowski, M. Rymanowski, M. Toporek, A. Pietrzyk, The generalised buffer capacity (GBC) concept, P-13, 1-BP
20. VII Polska Konferencja Chemii Analitycznej – Analityka w rozwoju cywilizacji, Toruń 2 – 8 lipca 2005, T. Michałowski, M. Toporek, M. Borzęcka, A. Pietrzyk, M. Rymanowski, Thermodynamic study of magnesite, calcite and dolomite dissolution, P-14, 1-BP
21. VII Polska Konferencja Chemii Analitycznej – Analityka w rozwoju cywilizacji, Toruń 2 – 8 lipca 2005, T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, Analytical possibilities of pH-static titration, P-15, 1-BP
22. VII Polska Konferencja Chemii Analitycznej – Analityka w rozwoju cywilizacji, Toruń 2 – 8 lipca 2005, M. Jodko, M. Wróblewska, M. Rymanowski, T. Michałowski, Kalibracja jonoselektywnej elektrody fluorkowej w środowisku sztucznej śliny do oznaczania jonów F^- w zakresie skrajnie niskich stężeń 0.002 – 0.01 ppm, P-10, V-EL
23. Analytical Chemistry and Chemical Analysis (AC&CA-05), Kijów 11 – 18 września 2005, T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, M. Rymanowski, Computer simulation of dynamic process in complex electrolytic media
24. Analytical Chemistry and Chemical Analysis (AC&CA-05), Kijów 11 – 18 września 2005, T. Michałowski, M. Rymanowski, M. Toporek, A. Pietrzyk, Advantages and shortcomings of pH-static titration methods

25. XLVIII Zjazd PTCh i SITPCh, Poznań 18–22 września 2005 r.; T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, M. Rymanowski, Thermodynamic description of the systems with MgNH_4PO_4 in aqueous media
26. XLVIII Zjazd PTCh i SITPCh, Poznań 18–22 września 2005, T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, On the rules of conservation in electrolytic systems and their analytical implications
27. XLVIII Zjazd PTCh i SITPCh, Poznań 18-22 września 2005, T. Michałowski, M. Rymanowski, M. Toporek, A. Pietrzyk, Possibilities and limitations of Gran I and Gran II methods in redox systems, S8–K7
28. XLIX Zjazd PTCh i SITPCh, Gdańsk, 18–22 września 2006, T. Michałowski, M. Rymanowski, Rozszerzenie metod Grana (I i II) na układy redoksove, S8–P148
29. Mikrosymposium – Wykorzystanie technologii informatycznych w dydaktyce chemii na poziomie szkoły wyższej, Kraków 18 czerwca 2007, T. Michałowski, M. Rymanowski, M. Toporek, A. Pietrzyk, Symulacja komputerowa układów dynamicznych na przykładzie miareczkowania pH–statycznego

ZAŁĄCZNIKI:

I PROGRAMY

ZAŁĄCZNIK 1

1. Miareczkowanie V_0 ml C_0 mol/l roztworu HCl za pomocą C molowego roztworu NaOH. Program napisany w środowisku obliczeniowym MAPLE 9.0

ZAŁĄCZNIK 2

2. Miareczkowanie V_0 ml C_0 mol/l roztworu HCl za pomocą C molowego roztworu NaOH. Program napisany w środowisku obliczeniowym MATHEMATICA 5.0

ZAŁĄCZNIK 3

3. Miareczkowanie V_0 ml C_0 mol/l roztworu HCl za pomocą C molowego roztworu NaOH. Program napisany w środowisku obliczeniowym MATLAB 7.0

Załącznik 3a

Program główny

Załącznik 3b

Plik funkcyjny zawierający bilans ładunkowy

ZAŁĄCZNIK 4

4. Program do symulacji oznaczania metodą Grana I uproszczoną w układzie Fe– KMnO_4 , przy $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$. (patrz Rys. 12.1, str. 68)

Załącznik 4a

Program główny

Załącznik 4b

Plik funkcyjny zawierający optymalizowaną sumę bilansów dla uogólnionej metody Michałowskiego

Załącznik 4c

Plik funkcyjny zawierający równanie regresji dla odpowiedniego modelu zmodyfikowanej funkcji Grana.

ZAŁĄCZNIK 5

5. Program do symulacji oznaczania metodą Grana II pełną w układzie Fe(II) – Ce(IV), przy $\Phi < \Phi_{\text{eq}}$ – wersja rozbudowana. (patrz Rys. 12.2, str. 69)

Załącznik 5a

Program główny

Załącznik 5b

Plik funkcyjny zawierający optymalizowaną sumę bilansów dla uogólnionej metody Michałowskiego

Załącznik 5c

Plik funkcyjny zawierający równanie regresji dla odpowiedniego modelu zmodyfikowanej funkcji Grana.

Wszystkie kody programów można pobrać także ze strony:

<http://www.maciejrymanowski.lap.pl>.

ZALĄCZNIK 1

```

# w celu przeprowadzenia obliczeń skopiuj poniższy
# kod do programu i zapisz jako plik z rozszerzeniem ".mw"
# a następnie uruchom program. Plik wynikowy "plik.txt" zapisywany
# jest w katalogu bieżącym
# Vp początkowa objętość dodanego titranta
# h porcja dodanego titranta
# vk końcowa objętość dodanego titranta
# pH0 wartość startowa dla pH
# Ct stężenie titranta
# v0 i C0 odpowiednio objętość i stężenie titranda
restart:
vp:=0.1:
h:=0.1:
vk:=20.0:
pH0:=1.0:
d:=array([0,0,0,0,0]);
fd := fopen("plik.txt", WRITE);
    fprintf(fd, "\t\twyniki symulacji\n\n");
    fprintf(fd, "v          ");
    fprintf(fd, "pH          ");
    fprintf(fd, "SS          ");
    fprintf(fd, "Na          ");
    fprintf(fd, "Cl\n");
fclose(fd);
for v from vp by h to vk do
v0:=10:
C0:=1.0:
Ct:=1.0:
Kw:=1.0*(10^(-14)):
H:=10^(-pH):
OH:=Kw/H:

Na:=(Ct*v)/(v0+v):
Cl:=C0*v0/(v0+v):
f1:=H-OH+Na-Cl;
wnk:=fsolve(f1, pH=pH0);
f1:=pH->H-OH+Na-Cl;
pH:=wnk;
SS:=(f1(pH))^2;
results=array([v, pH, SS, Na, Cl]);
pH0:=wnk;
c:= array([v, pH, SS, log10(Na), log10(Cl)]);
c:=Matrix([[d], [c]]);
d := c;
fd := fopen("plik.txt", APPEND);
fprintf(fd, "%6.5f      ", v);
fprintf(fd, "%6.5f      ", pH);
fprintf(fd, "%6.5e      ", SS);
fprintf(fd, "%6.5f      ", log10(Na));
fprintf(fd, "%6.5f\n", log10(Cl));
fclose(fd);
unassign('pH');
end do;
unassign('v');
with(plots):
V:=c[[1..-1], 1];
pH:=c[[1..-1], 2];
p:={seq( [v[i], pH[i]], i=1..((vk-vp)/h+1) )};
points:= { seq([T^2, T], T=0..5) };
pointplot(p, labels=["v", "pH"]);

```

ZALĄCZNIK 2

```
(* w celu przeprowadzenia obliczeń skopiuj poniższy kod do programu*)
(* Vp początkowa objętość dodanego titranta*)
(* h porcja dodanego titranta*)
(* Vk końcowa objętość dodanego titranta*)
(* pH0 wartość startowa dla pH*)
(* Ct stężenie titranta*)
(* V0 i C0 odpowiednio objętość i stężenie titranda*)
inp = InputString["Podaj nazwę pliku"]
inp = StringJoin[{inp, ".txt"}];
Vp = 0.1;
h = 0.1;
Vk = 20.0;
pH0 = 1.00;
d = Transpose[Table[0, {i, 1, 5}, {i, 1}]];
For[V = Vp, V ≤ Vk, V = V + h, Kw = 10(-14);
  V0 = 10;
  C0 = 1.0;
  Ct = 1.0;
  Na = Ct*V/(V0 + V);
  Cl = C0*V0/(V0 + V);
  H[pH] := 10(-pH);
  OH[H] := Kw/H[pH];
  f[pH] := H[pH] - OH[H] + Na - Cl;
  ck = FindRoot[f[pH], {pH, pH0}, MaxIterations -> 50];
  pH0 = ck[[1, 2]];
  pH = ck[[1, 2]];
  SS = NumberForm[f[pH]^2, NumberFormat -> (SequenceForm[#1, "e", #3]
&)];
  c = Table[{V, pH, SS, Log[10.0, Na], Log[10.0, Cl]}, {i, 1}];
  c = Join[d, c];
  d = c;];
c = Drop[c, 1];
hk = c[[All, {1, 2}]];
ListPlot[hk, AxesLabel -> {"V", "pH"}, PlotLabel -> {"10 ml 1M HCl
miareczkowane 1M NaOH"}];
c = (TableForm[c, TableAlignments -> Left, TableHeadings ->
{Automatic, {"V", "pH", "SS", "logNa", "logCl"}}]) //MatrixForm
strumien = OpenWrite[inp];
writeString[strumien, c];
close[strumien];
```

ZAŁĄCZNIK 3**Załącznik 3a**

```

% Vp - objetosc poczatkowa titranta
% h - objetosc porcji titranta
% Vk - koncowa objetosc titranta
% V0, C0 odpowiednio objetosc i stezenie titranda
% xs0 wartosc startowa pH0
clear;
clc;
global h Vk Vp V0 pH exitflag C0 Ct V
global logCl logNa
Vp=0.1;
h=0.1;
Vk=20;
xs0=[1.0];
dnia=date;
fid=0;
while fid<1
    NP=input('Podaj nazwe pliku ','s');
    NP=strcat(NP, '.txt');
    [fid,komunikat]=fopen(NP, 'w');
    fprintf(fid, dnia, date);
    fprintf(fid, '\t\tWyniki symulacji\n\n');
    fprintf(fid, '\tV          ');
    fprintf(fid, 'pH          ');
    fprintf(fid, 'exitflag      ');
    fprintf(fid, 'SS          ');
    fprintf(fid, 'logCl         ');
    fprintf(fid, 'logNa\n');
end
fclose(fid)
V=Vp
    if V==Vp
        x0=xs0;
        options=optimset('Display','iter','TolFun',1.0e-50,'TolX',1.e-50,'MaxIter',
3000,'MaxFunEvals',3000);
        [x,fval,exitflag,output]=fsolve(@kwas_zasada,x0,options)
        figure(1)
        plot(V,pH,'o'),xlabel('V'),ylabel('pH')
        hold on
        k=x;
        save s1 k;
    fid = fopen(NP,'a');
    fprintf(fid,'%6.5f          ',V);
    fprintf(fid,'%6.5f          ',pH);
    fprintf(fid,'%1.0f          ',exitflag);
    fprintf(fid,'%3.3e          ',sum(fval.^2));
    fprintf(fid,'%6.5f          ',logCl );
    fprintf(fid,'%6.5f\n'      ,logNa);
    fclose(fid);
end
V=Vp+h
while V <= Vk+h/2
    load s1 k;
    x=k;
    x0=[x];
    options=optimset('Display','iter','MaxIter',5000,'MaxFunEvals',5000,'TolFun',
1.0e-50,'TolX',1.e-50);
    [x,fval,exitflag,output]=fsolve(@kwas_zasada,x0,options)
    plot(V,pH,'o'),xlabel('V'),ylabel('pH')
    hold on
    k=x;

```

```
        save s1 k;
fid = fopen(NP,'a');
fprintf(fid,'%6.5f          ',V);
fprintf(fid,'%6.5f          ',pH);
fprintf(fid,'%1.0f          ',exitflag);
fprintf(fid,'%3.3e          ',sum(fval.^2));
fprintf(fid,'%6.5f          ',logCl);
fprintf(fid,'%6.5f\n',logNa);
fclose(fid);
V=V+h
end
type(NP)
```

ZAŁĄCZNIK 4**Załącznik 4a**

```

clear;
clc;
global V Z pH E Vip C0 C
global h Vk Vp dl
global logFe2 logFe2OH logFe2L logFe3 logFe3OH logFe3OH2 logFe32OH2 logFe3L logFe3L2 % żelazo
global logMn2 logMn3 logMn3OH12 logMnOH11 logMnL0 logMnO41 logMnO42 % mangan
global logL logHL logK ys1 ys2 ys3 b2 b3 lb2b3% siarczany i reszta
C0=0.01;
At=16.92;
a=1/(At*log(10));
P=1/a;
Ct=0.02;
V0=100;
Q=(5*Ct)/(a*C0*V0);
Veq=10.0;
Vp=1.0;
h=0.2;
Vk=9.6;
% Podawanie wartosci startowych
% Wartości startowe wpisywane sa w postaci macierzy nastepujacej postaci:
% [logMn2, logFe3, logL, pH, E]
xs0=[5, 7.5, 1.9, 1.0, 0.5];

% Tworzenie pliku do zapisywania wynikow
dnia=date;
fid=0;
while fid<1
    disp('Mozna podac nazwe pliku wraz ze sciezka lub sama nazwe pliku');
    NP=input('Podaj nazwe pliku ','s');
    SVE=NP;
    NP1=NP;
    NP=strcat(NP, '.txt');
    % ZLE ZMIANOWANY TITRANT (POCZATEK)
    display(strcat('Zakladamy, ze stezenie titranta moze troche różnic sie od zakladanego', ...
        'Określamy (z odpowiednim znakiem) blad mianowania titranta w [%]', ...
        'ENTER stezenie nie obarczone bledem'))
    bladC=input('Podaj blad jakim może być obarczone stezenie titranta,bladC=')
    if (isempty(bladC)==1)
        C=Ct
        bladC=0
    else
        C=((100+bladC)*Ct)/100
    end
    % ZLE ZMIANOWANY TITRANT (KONIEC)
    % Otwarcie pliku do zapisu
    [fid, komunikat]=fopen(NP, 'w');
    % Zapis tytulu i naglowkow do pliku
    fprintf(fid, dnia, date);
    fprintf(fid, '\t\tWyniki symulacji\n\n');
    fprintf(fid, '\tVD      ');
    fprintf(fid, 'V      ');
    fprintf(fid, 'pH      ');
    fprintf(fid, 'exitflag  ');
    fprintf(fid, 'SS      ');
    fprintf(fid, 'E      ');
    fprintf(fid, 'logMn2   ');
    fprintf(fid, 'logFe3   ');
    fprintf(fid, 'logSO4   ');

    fprintf(fid, 'logFe2   ');
    fprintf(fid, 'logFe2OH ');
    fprintf(fid, 'logFe2L   ');

```



```

fprintf(fid,'logFe3OH      ');
fprintf(fid,'logFe3OH2    ');
fprintf(fid,'logFe32OH2   ');
fprintf(fid,'logFe3L      ');
fprintf(fid,'logFe3L2     ');

fprintf(fid,'logMnO41     ');
fprintf(fid,'logMnO42     ');
fprintf(fid,'logMn3       ');
fprintf(fid,'logMn3OH12   ');
fprintf(fid,'logMnOH11    ');
fprintf(fid,'logMnLO      ');
fprintf(fid,'logHL        ');
fprintf(fid,' logK        ');
fprintf(fid,' b2          ');
fprintf(fid,' b3          ');
fprintf(fid,' ln(b3/b2)   ');
fprintf(fid,' os. Fe(OH)2 ');
fprintf(fid,' os. Fe(OH)3 ');
fprintf(fid,' os. Mn(OH)2\n');

end
fclose(fid)
%*****
% Drugi plik do zaokrąglania pH i V (początek) tworzenie pustego pliku
[fid,komunikat]=fopen(NP1,'w');
fclose(fid)
% Drugi plik do zaokrąglania pH i V (koniec)
%*****
% WPROWADZANIE PYTAŃ - USTALANIE ZMIENNYCH (POCZĄTEK)
p=0;
display(strvcat('Określamy czy macierz ZZGR ma być',...
'wygenerowana nabeżaco czy też wczytana z pliku'))
zrodlo=input('Generowanie-g,Wczytywanie-w :','s')
while ((zrodlo ~='g') & (zrodlo ~='w') | (isempty(zrodlo)))
    disp('Zły wpis!')
zrodlo=input('Generowanie-g,Wczytywanie-w :','s');
end
if zrodlo=='g'          % (*****

zaotn_V=input('Czy generować błędy dozowanych objętości?(y,n)?','s');
% Blokada dla roztargnionych (początek)
while ((zaotn_V ~='y') & (zaotn_V ~='n') | (isempty(zaotn_V)==1))
    disp('Zły wpis!')
zaotn_V=input('Czy generować błędy dozowanych objętości?(y,n)?','s');
end
% Blokada dla roztargnionych (koniec)
if zaotn_V=='n'
    zao_V='brak';
else
display(strvcat('Określamy błędy objętości',...
'Szerokość przedziału p określa bezwzględna wartość maksymalnego',...
'błędu jaki może zostać popełniony przy dodawaniu titranta',...
'Dla przykładu p=0.1 oznacza, że generowane jest błąd "przypadkowy",...
'(liczby bardzobardzopseudolosowe)w zakresie <-0.1,0.1> '));
p=input('Podaj szerokość przedziału:')
while ((ischar(p)==1) | (isempty(p)))
    disp('Zły wpis!')
p=input('Podaj szerokość przedziału:');
end
nl=1-log10(p)
end
if zaotn_V=='y'
zaotn_n2='n'

```

```

n2=0
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% GENERATOR (POCZATEK)
% G macierz generacji znaku
% R macierz wygenerowanych błędów przypadkowych
% GR macierz błędów przypadkowych z przypadkowym znakiem
% Z macierz objętości nie obciążonych błędem
% ZGR macierz objętości z wygenerowanymi błędami
% ZZGR macierz objętości z wygenerowanymi błędami po zaokrągleniu
% n1 związane z dokładnością aparatu - miejsce na którym dodajemy/odejmujemy resztki
% n2 dokładność z jaką dodajemy/odejmujemy błąd

% n1
% n1=1 błąd na poziomie jedności {-1 ,1}
% n1=2 błąd na poziomie 1/10 {-0.1,0.1}
% n1=3 błąd na poziomie 1/100 {-0.01,0.01}
% i tak dalej....

Z=(Vp:h:Vk)';
if zaotn_V=='y'
Z=(Vp:h:Vk)';
R=rand(length(Z),1);
G=rand(length(Z),1);
for i=1:1:length(Z)
    ps = G(i,1)
    if ps<=0.5
        ps=-1
        G(i,1)=ps
    elseif ps>=0.50
        ps=1
        G(i,1)=ps
    end
end
end

GR=(G.*R)/(10^(n1-1));
    if zaotn_n2=='n'
        ZGR=Z+GR
        ZZGR=ZGR
    elseif zaotn_n2=='y'
        ZGR=Z+GR
        ZZGR=round(ZGR*10^n2)/(10^n2)
    end
        % Blokada ujemnych wartości (POCZATEK)
    for i=1:1:length(ZZGR)
        if ZZGR(i,1)<0.0
            ZZGR(i,1)=-ZZGR(i,1)
        end
    end
        % Blokada ujemnych wartości (KONIEC)

elseif zaotn_V=='n'
ZZGR=Z; % Brak zaokrąglania objętości
end
save wz.mat ZZGR
% GENERATOR (KONIEC)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

end % (******)
if zdrojlo=='w'
nzpliku=input('Podaj nazwę pliku(nazwa.mat) z macierzą ZZGR','s')
while (isempty(nzpliku))==1
    disp('Zły wpis!')
end

```

```

        nzpliku=input('Podaj nazwe pliku(nazwa.mat) z macierzą ZZGR','s')
    end
load(nzpliku)
end

dl=1% Oznacza biezaca pozycje V we wczytywanym wektorze
V=ZZGR(dl,1) % Wczytuje pierwszy punkt symulacji - PUNKT z BLEDEM
Zb =Z(dl,1) % Wczytuje pierwszy punkt symulacji - PUNKT bez BLEDU
if V==ZZGR(dl,1)
    x0=xs0;
    options=optimset('Display','iter','TolFun',1.0e-50,'TolX',1.e-50,'MaxIter',1000,'MaxFunEvals',1000);
    [x,fval,exitflag,output]=fsolve(@nadmanganian,x0,options)
    figure(1)
    plot(V,E,'o'),xlabel('V [ml]'),ylabel('E [V]'),title('Metoda Grana I uproszczona')
    hold on
    k=x;
    save sl k;
% I plik tzw ZEWNETRZNY (POCZATEK)
fid = fopen(NP,'a'); % otwarcie pliku o identyfikatorze fid = fopen(
NP,'a')
fprintf(fid,'%6.5f ',V);
fprintf(fid,'%6.5f ',Zb);
fprintf(fid,'%6.5f ',pH);
fprintf(fid,'%1.0f ',exitflag);
fprintf(fid,'%3.3e ',sum(fval.^2));
fprintf(fid,'%6.5f ',E);
fprintf(fid,'%6.5f ',logMn2);
fprintf(fid,'%6.5f ',logFe3);
fprintf(fid,'%6.5f ',logL);

fprintf(fid,'%6.5f ',logFe2);
fprintf(fid,'%6.5f ',logFe2OH);
fprintf(fid,'%6.5f ',logFe2L);
fprintf(fid,'%6.5f ',logFe3OH );
fprintf(fid,'%6.5f ',logFe3OH2 );
fprintf(fid,'%6.5f ',logFe32OH2 );
fprintf(fid,'%6.5f ',logFe3L );
fprintf(fid,'%6.5f ',logFe3L2);

fprintf(fid,'%6.5f ',logMnO41);
fprintf(fid,'%6.5f ',logMnO42);
fprintf(fid,'%6.5f ',logMn3);
fprintf(fid,'%6.5f ',logMn3OH12);
fprintf(fid,'%6.5f ',logMnOH11);
fprintf(fid,'%6.5f ',logMnL0);

fprintf(fid,'%6.5f ',logHL);
fprintf(fid,'%6.5f ',logK);
fprintf(fid,'%6.5f ',b2);
fprintf(fid,'%6.5f ',b3);
fprintf(fid,'%6.5f ',lb2b3);
if ys1<0
fprintf(fid,'brak ');
elseif ys1>=0
fprintf(fid,'osad ');
end
if ys2<0
fprintf(fid,'brak ');
elseif ys2>=0
fprintf(fid,'osad ');
end
if ys3<0
fprintf(fid,'brak\n');

```

```

elseif ys3>=0
fprintf(fid,'osad      ');
end

fclose(fid); %zamkniecie pliku o identyfikatorze fid = fopen(NP1
,'a')
% I plik tzw ZEWNETRZNY (KONIEC)
% Drugi plik tzw WEWNETRZNY (POCZATEK)
fid = fopen(NP1,'a'); % otwarcie pliku o identyfikatorze fid = fopen(NP1
,'a')
fprintf(fid,'%6.5f      ',V);
fprintf(fid,'%6.5f      ',Zb);
fprintf(fid,'%6.5f      ',pH);
fprintf(fid,'%1.0f      ',exitflag);
fprintf(fid,'%3.3e      ',sum(fval.^2));
fprintf(fid,'%6.5f      ',E);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logMn2);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logL);

fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe2);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe2OH);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe2L);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3OH );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3OH2 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe32OH2 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3L );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3L2);

fprintf(fid,'%6.5f      ',logMnO41);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logMnO42);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logMn3);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logMn3OH12);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logMnOH11);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logMnL0);

fprintf(fid,'%6.5f      ',logHL);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logK);
fprintf(fid,'%6.5f      ',b2);
fprintf(fid,'%6.5f      ',b3);
fprintf(fid,'%6.5f      ',lb2b3);
fprintf(fid,'%6.5f      ',ys1);
fprintf(fid,'%6.5f      ',ys2);
fprintf(fid,'%6.5f\n    ',ys3);
fclose(fid) %zamkniecie pliku o identyfikatorze fid = fopen(NP1
,'a')
% Drugi plik tzw. WEWNETRZNY (KONIEC)
end
% Koniec obliczania pierwszego punktu

%Zapisywanie wyników (koniec)
dl=dl+1
while dl <= length(ZZGR)+1/2
    V=ZZGR(dl,1)
    Zb=Z(dl,1)
    load s1 k;
    x=k;
    x0=[x];
    options=optimset('Display','iter','MaxIter',1000,'MaxFunEvals',1000,'TolFun',1.
0e-50,'TolX',1.e-50);
    [x,fval,exitflag,output]=fsolve(@nadmanganian,x0,options)
    figure(1)
    plot(V,E,'o'),xlabel('V'),ylabel('E')
    hold on

```

```

        k=x;
        save s1 k;
%Zapisywanie wyników (POCZATEK)
% I plik tzw ZEWNETRZNY (POCZATEK)
fid = fopen(NP,'a'); % otwarcie pliku o identyfikatorze fid = fopen(NP,
'a')
fprintf(fid,'%6.5f      ',V);
fprintf(fid,'%6.5f      ',Zb);
fprintf(fid,'%8.5f      ',pH);
fprintf(fid,'%1.0f      ',exitflag);
fprintf(fid,'%3.3e      ',sum(fval.^2));
fprintf(fid,'%6.5f      ',E);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logMn2);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logL);

fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe2);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe2OH);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe2L);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3OH );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3OH2 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe32OH2 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3L );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3L2);

fprintf(fid,'%6.5f      ',logMnO41);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logMnO42);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logMn3);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logMn3OH12);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logMnOH11);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logMnL0);

fprintf(fid,'%6.5f      ',logHL);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logK);
fprintf(fid,'%6.5f      ',b2);
fprintf(fid,'%6.5f      ',b3);
fprintf(fid,'%6.5f      ',lb2b3);
if ys1<0
fprintf(fid,'brak      ');
elseif ys1>=0
fprintf(fid,'osad      ');
end
if ys2<0
fprintf(fid,'brak      ');
elseif ys2>=0
fprintf(fid,'osad      ');
end
if ys3<0
fprintf(fid,'brak\n');
elseif ys3>=0
fprintf(fid,'osad      ');
end
fclose(fid); %zamkniecie pliku o identyfikatorze fid = fopen(NP,
'a')
% Pierwszy plik tzw ZEWNETRZNY (KONIEC)
% Drugi plik tzw WEWNETRZNY (POCZATEK)
fid = fopen(NP1,'a'); % otwarcie pliku o identyfikatorze fid = fopen(NP1
'a')
fprintf(fid,'%6.5f      ',V);
fprintf(fid,'%6.5f      ',Zb);
fprintf(fid,'%8.5f      ',pH);
fprintf(fid,'%1.0f      ',exitflag);
fprintf(fid,'%3.3e      ',sum(fval.^2));
fprintf(fid,'%6.5f      ',E);

```

```

fprintf(fid,'%6.5f      ',logMn2);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logL);

fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe2);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe2OH);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe2L);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3OH );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3OH2 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe32OH2 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3L );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3L2);

fprintf(fid,'%6.5f      ',logMnO41);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logMnO42);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logMn3);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logMn3OH12);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logMnOH11);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logMnL0);

fprintf(fid,'%6.5f      ',logHL);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logK);
fprintf(fid,'%6.5f      ',b2);
fprintf(fid,'%6.5f      ',b3);
fprintf(fid,'%6.5f      ',lb2b3);
fprintf(fid,'%6.5f      ',ys1);
fprintf(fid,'%6.5f      ',ys2);
fprintf(fid,'%6.5f\n    ',ys3);
fclose(fid) %zamkniecie pliku o identyfikatorze fid = fopen(NP1
,'a')
% Drugi plik tzw WEWNETRZNY (koniec)
%Zapisywanie wynikow (koniec)
dl=dl+1
end
saveas(1,'wyn_miar.fig')
% Koniec obliczania reszty punktów
% Koniec programu symulacyjnego
save (strcat(SVE,'sesja'))
% ZAOKRAGLANIE WARTOSCI (POCZATEK)
ppa=load(NP1);
Zb=ppa(1:1:end,2);
pH=ppa(1:1:end,3);
E=ppa(1:1:end,6);
save (strcat(SVE,'sesja')) % ONE SAVE

% ZAOKRAGLANIE WARTOSCI (KONIEC)
% Generuje wartości do fitacji
Vip=zeros((length(Z)-1),1)
for i=1:(length(Z)-1)
    Vip(i,1)=(Z(i,1)+Z(i+1,1))/2
end
VEP=(1./Vip).*(diff(Z)./diff(E))
dlugosc=num2str(length(Zb))
display(strcat('Dlugosc wektora objętości wynosi:',dlugosc))
display('Wybierz punkt od ktorego zaczac fitowanie')
np=input('Podaj numer punkt lub enter (zaczynj od pierwszego):');
if isempty(np)
    np=1
end
while (ischar(np) ==1)
    disp('Zly wpis!')
    np=input('Podaj numer punktu lub enter (zaczynj od pierwszego):');
end
display('Podaj krok wyboru punktów lub enter (wszystkie):')

```

```

nh=input('Podaj krok lub enter (krok=1)');
if isempty(nh)
    nh=1
end
while (ischar(nh) ==1)
    disp('Zly wpis!')
    nh=input('Podaj krok wyboru punktów lub enter (wszystkie):');
end
display('Wybierz punkt na którym skończyć fitowanie lub enter (wez wszystkie):')
nk=input('Podaj numer punktu lub enter')
if isempty(nk)
    nk=length(Zb)
end
while (ischar(nk) ==1)
    disp('Zly wpis!')
    nk=input('Podaj numer punktu lub enter');
end
Zb=ppa(np:nh:nk,2);
pH=ppa(np:nh:nk,3);
E=ppa(np:nh:nk,6);
hh=0;
%%%% ZAOKRAGLANIE POTENCJALU (POCZATEK)
zaotn_E = input('Czy zaokrąglić odczytane wartości potencjału?(y,n)', 's')
if zaotn_E=='y'
    % *****
    najmniejsza_liczba=min(E)
    największa_liczba=max(E)
    srt=0
    hh=input('Podaj przedziałkę w miliwoltach: ')
    hh=hh/1000;
    for u=srt:hh:(max(E)+hh)
        if u==srt
            u=0;
        else
            u=(u-srt)/hh;
        end
        num=u-1;
        for i=1:length(E)
            if ((E(i,1))>=(srt+(1+2*num)*hh/2)) && (E(i,1)<=(srt+(3+2*num)*(hh/2)))
                Ez(i,1)=srt+u*hh;
            end
        end
    end
    wyniki=[E, Ez]
    % *****
elseif zaotn_E=='n'
    Ez=E
end
%%%% ZAOKRAGLANIE POTENCJALU (KONIEC)

% Udatuje Vip i VEP (POCZATEK)
Vip=zeros((length(Zb)-1),1)
for i=1:(length(Zb)-1)
    Vip(i,1)=(Zb(i,1)+Zb(i+1,1))/2
end
VEP=(1./Vip).*(diff(Zb)./diff(Ez))
% Udatuje Vip i VEP (KONIEC)

%% FITOWANIE KRZYWEJ I (GRAN I uproszczony) (POCZATEK):
x01=[30,3];
lb=[-inf -inf];
ub=[inf inf];
options=optimset('LargeScale','on','MaxFunEvals',1000,'MaxIter',1000,'TolFun',1.0e-50,'TolX',1.0e-50)

```



```
fprintf(fid,'%6.4f          ',blwzgP);
fprintf(fid,'%6.4f          ',blwzgQ);
fprintf(fid,'%6.4f          ',blwzgC01);
fprintf(fid,'%6.4f          ',p);
fprintf(fid,'%6.4f          ',hh*1000);
fprintf(fid,'%6.4f\n\n    ',bladC);

fprintf(fid,'E          ');
fprintf(fid,'ED         ');
fprintf(fid,'V          ');
fprintf(fid,'VD         ');
fprintf(fid,'Vip        ');
fprintf(fid,'VEP         ');
fprintf(fid,'VEPfit      ');
fprintf(fid,'residual\n');
fclose(fid)
for i=1:1:length(Ez)
fid = fopen(NP1,'a');          % otwarcie pliku o identyfikatorze fid = fope✓
n(NP1,'a')
fprintf(fid,'%8.5f      %8.5f      %8.5f      %8.5f      %8.5f      %8.5f      %8.5f      %8.5f\n',pom(i,1:8));
end
fclose(fid)                   % zamknięcie pliku o identyfikatorze fid = fop✓
en(NP1,'a')
type(NP1)
```

Załącznik 4b

```

function F = nadmanganian(x)
global V pH E C
global h Vk Vp
global logFe2 logFe2OH logFe2L logFe3 logFe3OH logFe3OH2 logFe3L logFe3L2 logFe32OH2 ✓
% zelazo
global logMn2 logMn3 logMn3OH12 logMnOH11 logMnL0 logMnO41 logMnO42 ✓
% mangan
global logL logHL logK ys1 ys2 ys3 b2 b3 lb2b3 ✓
% siarczany i reszta
logMn2=x(1);
logFe3=x(2);
logL=x(3);
pH=x(4);
E=x(5);
Mn2=10^(-logMn2);
Fe3=10^(-logFe3);
L=10^(-logL);
H=10^(-pH);
Kw=1.0e-14;
OH=Kw/H;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
A = 1/0.0591;
Ca = 1.0;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
E01 = 1.507;
E02 = 1.743;
E03 = 1.509;
E04 = 0.771;

z1 = 25.0;
z2 = 26.0;

% Wprowadzamy wartosci stezen
% C0 V0 dotyczy FeSO4
% C V dotyczy KMnO4
% Ca dotyczy H2SO4
V0 = 100;
C0 = 0.01;
K=(C*V)/(V0+V);
% Stale rownowagi
kk = 10^1.8;
k1 = 10^3.4;
k2 = 10^14.2;
k3 = 10^2.28;
k10 = 10^4.5;
k20 = 10^11;
k30 = 10^21.7;
k40 = 10^25.1;
k50 = 10^2.3;
k60 = 10^4.18;
k70 = 10^7.4;

% Związki pomiedzy stezeniami
HL = kk*H*L;
y1 = 10^(5.0*A*(E-E01)+ 8.0*pH);
y2 = 10^(4.0*A*(E-E02)+ 8.0*pH);
y3 = 10^( A*(E-E03));
MnO41 = y1*Mn2;
MnO42 = y2*Mn2;
Mn3 = y3*Mn2;
MnOH11 = k1*Mn2*OH;
Mn3OH12 = k2*Mn3*OH;
MnL0 = k3*Mn2*L;

```

```

% Zelazo
Y = 10^(A*(E-E04));
Fe2 = Fe3/Y;
Fe2OH = k10*Fe2*OH;
Fe3OH = k20*Fe3*OH;
Fe3OH2 = k30*Fe3*OH^2;
Fe32OH2 = k40*(Fe3*OH)^2;
Fe2L = k50*Fe2*L;
Fe3L = k60*Fe3*L;
Fe3L2 = k70*Fe3*L^2;

% FUNKCJA CELU:
F=[( Fe2 + Fe2OH + Fe2L +Fe3 + Fe3OH + Fe3OH2 + 2*Fe32OH2 +Fe3L + Fe3L2 -C0*V0/(V0+V)
);...Bilans stezeniowy dla zelaza
( MnO41 + MnO42 + Mn3 + Mn3OH12 + MnOH11 + MnL0 + Mn2 - C*V/(V+V0)
)];...Bilans stezeniowy dla manganu
( (z1-7)*MnO41 + (z1-6)*MnO42 + (z1-3)*(Mn3 + Mn3OH12) + (z1-2)*(MnOH11 + MnL0 + M
n2) + (z2-2)*(Fe2 + Fe2OH + Fe2L) + (z2-3)*(Fe3 + Fe3OH + Fe3OH2 + Fe3L + Fe3L2) + 2*(z
2-3)*Fe32OH2 - ((z1-7)*C*V + (z2-2)*C0*V0)/(V+V0)
);...Bilans elektronowy
( Fe2L + Fe3L +2*Fe3L2 + MnL0 + HL + L- (Ca+C0)*V0/(V+V0) );... Bilans stezeniowy
dla SO4
( -MnO41 - 2*MnO42 + 3*Mn3 + 2*Mn3OH12 + 2*Mn2 + MnOH11 + 2*Fe2 + Fe2OH + 3*Fe3 +
2*Fe3OH + Fe3OH2 + 4*Fe32OH2 + Fe3L - Fe3L2 - HL - 2*L + H - OH + K
)];%Bilans ladunko
wy

logFe2=log10(Fe2);
logFe2OH=log10(Fe2OH);
logFe2L=log10(Fe2L);
logFe3=log10(Fe3);
logFe3OH=log10(Fe3OH);
logFe3OH2=log10(Fe3OH2);
logFe32OH2=log10(Fe32OH2);
logFe3L=log10(Fe3L);
logFe3L2=log10(Fe3L2);
logMnO41=log10(MnO41);
logMnO42=log10(MnO42);
logMn3=log10(Mn3);
logMn3OH12=log10(Mn3OH12);
logMnOH11=log10(MnOH11);
logMnL0=log10(MnL0);
logMn2=log10(Mn2);
logK=log10(K);
logL=log10(L);
logHL=log10(HL);
ysl=14.01 + log10(Fe2*(OH^2));
ys2=38.6 + log10(Fe3*(OH^3));
ys3=12.9 + log10(Mn2*(OH^2));
b2 = 1+ k50*L;
b3 = 1+k60*L +k70*(L^2);
lb2b3=log(b3/b2);

```

Załącznik 4c

```

% METODA GRANA I uproszczona
function VEP=nadmanganianGRANfunkcjafitujaca_1(x,xdata)
global Vip
VEP = x(1) - x(2)*Vip

```



```

lpowt=input('Podaj liczbe powtorzen: ');
lpowtpom=lpowt;
slupki=ones(lpowt,1);
end
%%% Warunek tylko dla 3D
if iind==n
    lpowt=1;
    zaotn_V='n';
end
if iind~=n
    lpowt=lpowtpom;
    zaotn_V='y';
end
slupki=zeros(lpowt,1);
%%% Warunek tylko dla 3D
for o=1:1:lpowt

    if ((o==1) && (jind==1) && (iind==1)) %***** !!!!!!!!!!!!!
display('Okresl nazwe folderow dla poszczegolnych przypadkow');
nazwa_folderow=input('Podaj nazwe folderow: ','s');
    end %*****
    %!!!!!!!!!!!! Zapisywanie do duzego folderu
    if(o==1)
nazwa_duzego_folderu=strcat(num2str(Aind(iind,jind)),'_',num2str(Bind(iind,jind)));
    end
    %!!!!!!!!!!!! Zapisywanie do duzego folderu
oo=num2str(o);
folder=strcat(nazwa_folderow,oo);
mkdir(folder)
% Dodatkowo podano teoretyczne wartosci wspolczynnikow (poczatek)
C0=0.01;
At=16.92;
a=1/(At*log(10));
Ct=0.1;
V0=100;
Veq=10.0;
% Dodatkowo podano teoretyczne wartosci wspolczynnikow (koniec)
Vp=1.0; % objetosc poczatkowa dodanego titranta
h=0.2; % objetosc dodawanej porcji titranta
Vk=9.0; % objetosc koncowa dodanego titranta
% Podawanie wartosci startowych
% Wartosci startowe wpisywane sa w postaci macierzy nastepujacej postaci:
% [pH, logSO4, logCe3, logFe3, E, ]
xs0=[0.1, 2.0, 4.0, 8.0, 0.4];
% Koniec wpisywania wartosci startowych
% Tworzenie pliku do zapisywania wynikow, zapisywanie naglowkow
dnia=date;
fid=0;
while fid<1
    if ((o==1) && (jind==1) && (iind==1)) %*****
disp('Nalezy podac nazwe pliku');
NP=input('Podaj nazwe pliku: ','s');
    end %*****
    SVE=NP;
    NP=strcat(NP,oo);
    NP1=NP;
    NP=strcat(NP,'.txt');
    if ((o==1) && (jind==1) && (iind==1)) %*****
    % ZLE ZMIANOWANY TITRANT (POCZATEK)
        display(strvcac('Uwzględniono mozliwosc,ze stezenie titranta',...

```

```

    'moze nieco roznic sie od zakladanego',...
    'Okresl (z odpowiednim znakiem) blad mianowania titranta w [%]',...
    'ENTER - stezenie nie obarczone bledem')
    bladC=input('Podaj blad jakim moze byc obarczone stezenie titranta,bladC=
')

    if (isempty(bladC)==1)
        C=Ct;
        bladC=0;
    else
        C=((100+bladC)*Ct)/100;
    end
end %*****
% ZLE ZMIANOWANY TITRANT (KONIEC)
% Otwarcie pliku do zapisu
[fid,komunikat]=fopen(NP, 'w');
% Zapis tytulu do pliku
fprintf(fid,dnia,date);
fprintf(fid,'\t\tWyniki symulacji\n\n');
fprintf(fid,'\tV          ');
fprintf(fid,'Vzakl      ');
fprintf(fid,'Fi          ');
fprintf(fid,'pH          ');
fprintf(fid,'exitflag    ');
fprintf(fid,'SS          ');
fprintf(fid,'E            ');

fprintf(fid,'logFe2      ');
fprintf(fid,'logFe2OH      ');
fprintf(fid,'logFeSO4       ');
fprintf(fid,'logFe3         ');
fprintf(fid,'logFe3OH        ');
fprintf(fid,'logFe3OH2       ');

fprintf(fid,'logFe32OH2     ');
fprintf(fid,'logFe3SO4       ');
fprintf(fid,'logFe3SO42      ');
fprintf(fid,'logCe3          ');
fprintf(fid,'logCe3OH        ');
fprintf(fid,'logCe3SO4       ');
fprintf(fid,'logCe3SO42      ');
fprintf(fid,'logCe3SO43      ');
fprintf(fid,'logCe4          ');
fprintf(fid,'logCe4OH        ');
fprintf(fid,'logCe42OH3      ');
fprintf(fid,'logCe42OH4      ');

fprintf(fid,'logCe4SO4       ');
fprintf(fid,'logCe4SO42      ');
fprintf(fid,'logCe4SO43      ');

fprintf(fid,'logSO4          ');
fprintf(fid,'logHSO4         ');
fprintf(fid,'loghydroFe      ');
fprintf(fid,'loghydroCe      ');
fprintf(fid,'Felnb3b2        ');
fprintf(fid,'Celnb4b3\n')
end
fclose(fid)
%*****
% Drugi plik (poczatek) - tworzenie pustego pliku

```



```

% ZZGR macierz objetosci z wygenerowanymi bladami po zaokragleniu
% n1 zwiazane z dokladnoscia aparatu
% n2 dokladnosc z jaka dodajemy/odejmujemy blad
% n1
% n1=1 blad na poziomie jednosci {-1 ,1}
% n1=2 blad na poziomie 1/10 {-0.1,0.1}
% n1=3 blad na poziomie 1/100 {-0.01,0.01}
% i tak dalej...
% n2
% n2=n1 Zaokraglenie blad do poziomu z jakim zostal wygenerowany
%n2=>n1
Z=(Vp:h:Vk)';
if zaotn_V=='y'
Z=(Vp:h:Vk)';
R=rand(length(Z),1);
G=rand(length(Z),1);
for i=1:1:length(Z)
ps = G(i,1);
if ps<=0.5
ps=-1;
G(i,1)=ps ;
elseif ps>=0.50
ps=1;
G(i,1)=ps;
end
end
end

GR=(G.*R)/(10^(n1-1));
if zaotn_n2=='n'
ZGR=Z+GR;
ZZGR=ZGR;
elseif zaotn_n2=='y'
ZGR=Z+GR;
ZZGR=round(ZGR*10^n2)/(10^n2);
end
% Blokada ujemnych wartosci (POCZATEK)
for i=1:1:length(ZZGR)
if ZZGR(i,1)<0.0
ZZGR(i,1)=-ZZGR(i,1);
end
end
% Blokada ujemnych wartosci (KONIEC)

elseif ((zaotn_V=='n') && (lpowt==1))
ZZGR=Z; % Brak zaokraglania objetosci
end
save wz.mat ZZGR
% GENERATOR (KONIEC)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

end % (******)

dl=1 % Oznacza biezaca pozycje V we wczytywanym wektorze
V=ZZGR(dl,1); % Wczytuje pierwszy punkt symulacji - PUNKT Z BLEDEM
Zb =Z(dl,1); % Wczytuje pierwszy punkt symulacji - PUNKT BEZ BLEDU
if V==ZZGR(dl,1)
x0=xs0;
options=optimset('Display','final','TolFun',1.0e-50,'TolX',1.e-50,'MaxIter',
1000,'MaxFunEvals',1000);
[x,fval,exitflag,output]=fsolve(@grancer,x0,options);

```



```

% Rysowanie pierwszego punktu (poczatek)
figure(1)
plot(V,E,'o'),xlabel('V [ml]'),ylabel('E [V]')
hold on
% Rysowanie pierwszego punktu (koniec)
k=x;
save sl k;
% I plik tzw. ZEWNETRZNY (POCZATEK)
fid = fopen(NP,'a'); % otwarcie pliku o identyfikatorze fid =
fopen(NP,'a')
fprintf(fid,'%6.5f ',V);
fprintf(fid,'%6.5f ',Zb);
fprintf(fid,'%6.5f ',Fi);
fprintf(fid,'%6.5f ',pH);
fprintf(fid,'%1.0f ',exitflag);
fprintf(fid,'%3.3e ',sum(fval.^2));
fprintf(fid,'%6.5f ',E);

fprintf(fid,'%6.5f ',logFe2);
fprintf(fid,'%6.5f ',logFe2OH);

fprintf(fid,'%6.5f ',logFe2SO4);
fprintf(fid,'%6.5f ',logFe3);
fprintf(fid,'%6.5f ',logFe3OH);
fprintf(fid,'%6.5f ',logFe3OH2 );

fprintf(fid,'%6.5f ',logFe32OH2);
fprintf(fid,'%6.5f ',logFe3SO4 );
fprintf(fid,'%6.5f ',logFe3SO42 );
fprintf(fid,'%6.5f ',logCe3 );
fprintf(fid,'%6.5f ',logCe3OH );

fprintf(fid,'%6.5f ',logCe3SO4);
fprintf(fid,'%6.5f ',logCe3SO42 );
fprintf(fid,'%6.5f ',logCe3SO43 );
fprintf(fid,'%6.5f ',logCe4 );
fprintf(fid,'%6.5f ',logCe4OH );

fprintf(fid,'%6.5f ',logCe42OH3);
fprintf(fid,'%6.5f ',logCe42OH4 );
fprintf(fid,'%6.5f ',logCe4SO4 );
fprintf(fid,'%6.5f ',logCe4SO42 );
fprintf(fid,'%6.5f ',logCe4SO43 );

fprintf(fid,'%6.5f ',logSO4 );
fprintf(fid,'%6.5f ',logHSO4 );
fprintf(fid,'%6.5f ',loghydroFe );
fprintf(fid,'%6.5f ',loghydroCe );
fprintf(fid,'%6.5f ',Felnb3b2 );
fprintf(fid,'%6.5f\n',Celnb4b3);

fclose(fid); % zamkniecie pliku o identyfikatorze fid =
fopen(NP,'a')
% I plik tzw. ZEWNETRZNY (KONIEC)
% Drugi plik tzw. WEWNETRZNY (POCZATEK)
fid = fopen(NP1,'a'); % otwarcie pliku o identyfikatorze fid =
fopen(NP1,'a')
fprintf(fid,'%6.5f ',V);
fprintf(fid,'%6.5f ',Zb);
fprintf(fid,'%6.5f ',Fi);

```

```

fprintf(fid,'%6.5f      ',pH);
fprintf(fid,'%1.0f      ',exitflag);
fprintf(fid,'%3.3e      ',sum(fval.^2));
fprintf(fid,'%6.5f      ',E);

fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe2);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe2OH);

fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe2SO4);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3OH);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3OH2 );

fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe32OH2);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3SO4 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3SO42 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe3 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe3OH );

fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe3SO4);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe3SO42 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe3SO43 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe4 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe4OH );

fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe42OH3);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe42OH4 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe4SO4 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe4SO42 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe4SO43 );

fprintf(fid,'%6.5f      ',logSO4 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logHSO4 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',loghydroFe );
fprintf(fid,'%6.5f      ',loghydroCe );
fprintf(fid,'%6.5f      ',Felnb3b2 );
fprintf(fid,'%6.5f\n'    ',Celnb4b3);
fclose(fid) %zamkniecie pliku o identyfikatorze fid =↵
fopen(NP1,'a')
% Drugi plik tzw. WEWNETRZNY (KONIEC)
end
% Koniec obliczania pierwszego punktu
%Zapisywanie wyników (koniec)

% Obliczanie pozostałych punktów (początek)
dl=dl+1
while dl <= length(ZZGR)+1/2
    V=ZZGR(dl,1);
    Zb=Z(dl,1);
    load s1 k;
    x=k;
    x0=[x];
    options=optimset('Display','final','MaxIter',1000,'MaxFunEvals',↵
1000,'TolFun',1.0e-50,'TolX',1.e-50);
    [x,fval,exitflag,output]=fsolve(@grancer,x0,options);
    figure(1)
    plot(V,E,'o'),xlabel('V [ml]'),ylabel('E [V]')
    hold on
    k=x;
    save s1 k;

```

```

%Zapisywanie wyników (POCZATEK)
% I plik tzw. ZEWNETRZNY (POCZATEK)
fid = fopen(NP, 'a'); % otwarcie pliku o identyfikatorze fid =↵
fopen(NP, 'a')
fprintf(fid, '%6.5f', V);
fprintf(fid, '%6.5f', Zb);
fprintf(fid, '%6.5f', Fi);
fprintf(fid, '%6.5f', pH);
fprintf(fid, '%1.0f', exitflag);
fprintf(fid, '%3.3e', sum(fval.^2));
fprintf(fid, '%6.5f', E);
fprintf(fid, '%6.5f', logFe2);
fprintf(fid, '%6.5f', logFe2OH);

fprintf(fid, '%6.5f', logFe2SO4);
fprintf(fid, '%6.5f', logFe3);
fprintf(fid, '%6.5f', logFe3OH);
fprintf(fid, '%6.5f', logFe3OH2);

fprintf(fid, '%6.5f', logFe32OH2);
fprintf(fid, '%6.5f', logFe3SO4);
fprintf(fid, '%6.5f', logFe3SO42);
fprintf(fid, '%6.5f', logCe3);
fprintf(fid, '%6.5f', logCe3OH);

fprintf(fid, '%6.5f', logCe3SO4);
fprintf(fid, '%6.5f', logCe3SO42);
fprintf(fid, '%6.5f', logCe3SO43);
fprintf(fid, '%6.5f', logCe4);
fprintf(fid, '%6.5f', logCe4OH);

fprintf(fid, '%6.5f', logCe42OH3);
fprintf(fid, '%6.5f', logCe42OH4);
fprintf(fid, '%6.5f', logCe4SO4);
fprintf(fid, '%6.5f', logCe4SO42);
fprintf(fid, '%6.5f', logCe4SO43);

fprintf(fid, '%6.5f', logSO4);
fprintf(fid, '%6.5f', logHSO4);
fprintf(fid, '%6.5f', loghydroFe);
fprintf(fid, '%6.5f', loghydroCe);
fprintf(fid, '%6.5f', Felnb3b2);
fprintf(fid, '%6.5f\n', Celnb4b3);
fclose(fid); %zamkniecie pliku o identyfikatorze fid =↵
fopen(NP, 'a')
% Pierwszy plik tzw. ZEWNETRZNY (KONIEC)
% Drugi plik tzw. WEWNETRZNY (POCZATEK)
fid = fopen(NP1, 'a'); % otwieramy o identyfikatorze fid = fopen↵
(NP1, 'a')
fprintf(fid, '%6.5f', V);
fprintf(fid, '%6.5f', Zb);
fprintf(fid, '%6.5f', Fi);
fprintf(fid, '%6.5f', pH);
fprintf(fid, '%1.0f', exitflag);
fprintf(fid, '%3.3e', sum(fval.^2));
fprintf(fid, '%6.5f', E);

fprintf(fid, '%6.5f', logFe2);
fprintf(fid, '%6.5f', logFe2OH);

```

```

fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe2SO4);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3OH);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3OH2 );

fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe32OH2);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3SO4 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logFe3SO42 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe3 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe3OH );

fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe3SO4);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe3SO42 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe3SO43 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe4 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe4OH );

fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe42OH3);
fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe42OH4 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe4SO4 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe4SO42 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logCe4SO43 );

fprintf(fid,'%6.5f      ',logSO4 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',logHSO4 );
fprintf(fid,'%6.5f      ',loghydroFe );
fprintf(fid,'%6.5f      ',loghydroCe );
fprintf(fid,'%6.5f      ',Felnb3b2 );
fprintf(fid,'%6.5f\n'    ',Celnb4b3);
fclose(fid) %zamkniecie pliku o identyfikatorze fid =✓
fopen(NP1,'a')
% Drugi plik tzw. WEWNETRZNY (koniec)
%Zapisywanie wyników (koniec)
dl=dl+1
end
% Koniec obliczania pozostalych punktow
% Koniec programu symulacyjnego
save (strcat(SVE,'sesja'))

% WCZYTYWANIE POTRZEBNYCH WEKTOROW Z PLIKU (POCZATEK)
ppa=load(NP1);
Zb=ppa(1:1:end,2);
pH=ppa(1:1:end,4);
E=ppa(1:1:end,7);
save (strcat(SVE,'sesja'))
% WCZYTYWANIE POTRZEBNYCH WEKTOROW Z PLIKU (KONIEC)
% Zrobione na sztywno
if o==1 %*****
    np=1;
    nh=1;
    nk=length(Zb);
end %*****
Zb=ppa(np:nh:nk,2);
pH=ppa(np:nh:nk,4);
E=ppa(np:nh:nk,7);

%%%%% ZAOKRAGLANIE POTENCJALU (POCZATEK)
% ustawione na na zaokraglanie lub nie, zaleznie od aktualnego Aind
if (hh==0)
zaotn_E='n';

```

```

elseif (hh ~= 0)
zaotn_E='y';
end
% ustawione na na zaokraglanie lub nie, zaleznie od aktualnego Aind

if zaotn_E=='y'
% *****
srt=0;
if o==1 %*****
hh=hh/1000;
end %*****
for u=srt:hh:(max(E)+hh)
    if u==srt
        u=0;
    else
        u=(u-srt)/hh;
    end
num=u-1;
for i=1:length(E)
    if ((E(i,1)>=(srt+(1+2*num)*hh/2)) && (E(i,1)<=(srt+(3+2*num)*(hh/2))))
        Ez(i,1)=srt+u*hh;
    end
end
end
% *****
elseif zaotn_E=='n'
    Ez=E;
    hh=0;
end
%%%%% ZAOKRAGLANIE POTENCJALU (KONIEC)
% Program ELIMINATOR POCZATEK
% Na WEJSCIU wprowadzane sa wektory Z i Ez otrzymane po przejsci przez
% program zokraglajacy potencjal
% Na WYJSCIU wyprowadzane sa wektory Z i Ez z wyeliminowanymi PUNKTAMI PODWOJNYMI
dlugoscZ=length(Z);
dlugoscEz=length(Ez);
nowadlugosc=length(Ez);
for klr=1:1:dlugoscEz
for iel=2:1:length(Ez)
    if Ez(iel-1,1)<Ez(iel,1)
        Ez(iel,1)=Ez(iel,1);
    end
    if Ez(iel-1,1)>=Ez(iel,1)
        Ez=[Ez(1:iel-1,1);Ez(iel+1:end,1)];
        Z=[Z(1:iel-1,1);Z(iel+1:end,1)];
        nowadlugosc=length(Ez);
        if dlugoscEz > nowadlugosc
            break
        end
    end
end
end
end
% Program ELIMINATOR KONIEC

VAE=Z.*(10.^(-At.*Ez)); % Obliczanie wartosci funkcji Grana

%%% DOPASOWYWANIE KRZYWEJ (POCZATEK):
x010=[1,1,1];
lb=[-inf -inf -inf];
ub=[inf inf inf];

```

```

options=optimset('LargeScale','on','MaxFunEvals',1000,'MaxIter',1000,'TolFun',1.0e-30,
'30','TolX',1.0e-30);
[x,resnorm,residual,exitflag,output]=...
lsqcurvefit(@cerGRANfunkcjafitujaca_10,x010,Z,VAE,lb,ub,options);
x10=x;
VAEfit=cerGRANfunkcjafitujaca_10(x10,Z);
exitflag10=exitflag;
resnorm10=resnorm;
residual10=residual;
resnorm10=num2str(resnorm10);
Ap=x10(1,1);
Bp=x10(1,2);
Cp=x10(1,3);
Veq10=(Bp/Cp + sqrt(Bp^2/Cp^2+4*Ap/Cp))/(2*Ap/Cp);
Veq10zly=(Bp/Cp - sqrt(Bp^2/Cp^2+4*Ap/Cp))/(2*Ap/Cp);
C0fit10=(Ct*Veq10/V0);
b=(Ap/Cp)*Veq10;
beta=Cp/Veq;
figure(2)
plot(Z,VAE,'o'),xlabel('V'),ylabel('Vj*10(-A*Ej)')
hold on
plot(Z,VAEfit,'r-','LineWidth',1.5),legend('symulacja','fit',2),title('Metoda Grana
II bez uproszczenia')
%%% DOPASOWYWANIE KRZYWEJ (KONIEC):

% Zapisywanie wyników do II pliku
NP1=strcat(NP1,'_1.txt');
blwzgC010=((C0-C0fit10)/C0)*100;
blwzgVeq10=((Veq-Veq10)/Veq)*100;
% Przygotowywanie kolumn wynikowych o równej długości (POCZĄTEK)
ilosczer=długoscEz-nowadługosc;
for lzero=(nowadługosc+1):1:długoscEz
    Ez(lzero,1)=0;
    Z(lzero,1)=0;
    VAE(lzero,1)=0;
    VAEfit(lzero,1)=0;
    residual10(lzero,1)=0;
end
pom=[E,Ez,Z,ZZGR,VAE,VAEfit,residual10];
% Przygotowywanie kolumn wynikowych o równej długości (KONIEC)

dnia=date;
fid = fopen(NP1,'w'); % otwarcie pliku o identyfikatorze fid =
fopen(NP1,'a') % kasowanie starej zawartości pliku
fprintf(fid,' ',V); % kasowanie starej zawartości pliku
fprintf(fid,dnia,date);
fprintf(fid,'\t\tKoncowe wyniki dopasowania krzywej\n\n\t\t\t\t');
fprintf(fid,'\t\t\t\t\tMetoda Grana II bez uproszczenia:\n\n\t\t\t\t\t');
fprintf(fid,strcat('\t\t\t\t\t SSE: ',resnorm10));
fprintf(fid,'\n\n');
fprintf(fid,'C0 teoretyczne: ');
fprintf(fid,'Veq teoretyczne: ');
fprintf(fid,'pierwszy pierw.: ');
fprintf(fid,'drugi pierw: ');
fprintf(fid,'Stezenie Ca:\n');
fprintf(fid,'%6.3f ',C0);
fprintf(fid,'%6.3f ',Veq);
fprintf(fid,'%6.4f ',Veq10zly);
fprintf(fid,'%6.6f ',Veq10);
fprintf(fid,'%6.3f \n',Ca);

```

```

fprintf(fid,'C0 obliczone:      ');
fprintf(fid,'Veq obliczony:    ');
fprintf(fid,'wsp. A obl.:      ');
fprintf(fid,'wsp. B obl.:      ');
fprintf(fid,'wsp. C obl.:      ');
fprintf(fid,'b obliczone:      ');
fprintf(fid,'beta obliczona:\n');
fprintf(fid,'%6.6f           ',C0fit10);
fprintf(fid,'%6.6f           ',Veq10);
fprintf(fid,'%6.4e          ',Ap);
fprintf(fid,'%6.4e          ',Bp);
fprintf(fid,'%6.4e          ',Cp);
fprintf(fid,'%6.6f           ',b);
fprintf(fid,'%6.3e\n',beta);

fprintf(fid,'Bl.wzg.C0[%%]:    ');
fprintf(fid,'Bl.wzg.Veq[%%]:   ');
fprintf(fid,'Max bl.obj.[ml]:   ');
fprintf(fid,'Zao. Pot.[mV]:     ');
fprintf(fid,'Blad C [%%]:       ');
fprintf(fid,'1/A:              ');
fprintf(fid,'exitflag10:\n');
fprintf(fid,'%6.4f           ',blwzgC010);
fprintf(fid,'%6.4f           ',blwzgVeq10);
fprintf(fid,'%6.4f           ',p);
fprintf(fid,'%6.4f           ',hh);
fprintf(fid,'%6.4f           ',bladC);
fprintf(fid,'%6.4f           ',1/A);
fprintf(fid,'%6.1f\n\n',exitflag10);

fprintf(fid,'E              ');
fprintf(fid,'ED             ');
fprintf(fid,'V              ');
fprintf(fid,'VD             ');
fprintf(fid,'VAE            ');
fprintf(fid,'VAEfit         ');
fprintf(fid,'residual10\n');
fclose(fid)
for i=1:1:length(Ez)
fid = fopen(NP1,'a');           % otwarcie pliku o identyfikatorze fid =
fopen(NP1,'a')
fprintf(fid,'%6.5f   %6.5f   %6.5f   %6.5f   %6.3e   %6.3e   %6.3e\n',pom(i,
1:7));
end
fclose(fid)                   % zamknięcie pliku o identyfikatorze fid =
fopen(NP1,'a')
copyfile(NP, strcat(cd, '\', folder))
copyfile(NP1, strcat(cd, '\', folder))
copyfile(strcat(SVE, 'sesja.mat'), strcat(cd, '\', folder))
copyfile('wz.mat', strcat(cd, '\', folder))
delete(NP)
delete(NP1)
delete(strcat(SVE, oo))
delete('wz.mat')
delete(strcat(SVE, 'sesja.mat'))
delete('sl.mat')
%!!!!!!!!!!!! Kopiowanie do duzego folderu
copyfile(folder, strcat(cd, '\', nazwa_duzego_folderu, '\', folder))
rmdir(folder, 's')

```

```
%!!!!!!!!!!!! Kopiowanie do duzego folderu
NP=SVE;
slupki(o,1)=blwzgVeq10;
end % KONCOWE
figure(3)
bar(slupki),xlabel('Numer symulowanej serii pomiarowej'),ylabel('Bład względny Veq
[%]')
title('Metoda Grana II bez uproszczenia')
srednibladbzwg=mean(abs(slupki));
save sredni_blad slupki srednibladbzwg
copyfile('sredni_blad.mat',strcat(cd,'\ ',nazwa_duzego_folderu))
delete('sredni_blad.mat')
Wind(iind,jind)= srednibladbzwg;
% dwa koncowe end odnoszace sie do podwojnej petli
end
end
% KONIEC PETLI MAX3D

% Sporządzanie koncowego wykresu
Wind=fliplr(Wind);
save wind3D Wind
figure(4)
bar3(Wind,'Datached'),title(strcat('dV=',num2str(p))), xlabel('dE [mV]'),ylabel('1/A
[mV]'),zlabel('Bład względny Veq [%]')
set(gca,'yticklabel',[54.5 57.0 59.1 61.0])

% Zapisywanie wykresow
wykres1=figure(1)
wykres2=figure(2)
wykres3=figure(4)
saveas(wykres1,'wykres_1.fig')
saveas(wykres2,'wykres_2.fig')
saveas(wykres3,'wykres_3.fig')
toc
```


Załącznik 5b

```

function F = grancer(x)
global h Vk V V0 Z1 Z2 pH exitflag Fi E Felnb3b2 Celnb4b3 loghydroCe loghydroFe A Ca
global logSO4 logHSO4 logFe2 logFe2OH logFe2SO4 logFe3 logFe3OH logFe3OH2 logFe32OH2
logFe3SO4 logFe3SO42 logCe3
global logCe3OH logCe3SO4 logCe3SO42 logCe3SO43 logCe4 logCe4OH logCe42OH3 logCe42OH4
logCe4SO4 logCe4SO42 logCe4SO43

pH=x(1);
logSO4=x(2);
logCe3=x(3);
logFe3=x(4);
E=x(5);
H=10^(-pH);
SO4=10^(-logSO4);
Ce3=10^(-logCe3);
Fe3=10^(-logFe3);
% Wprowadzono wartosci stezen
%      V0 C0 dotyczy titranda (FeSO4)
%      V C dotyczy titranta (Ce(SO4)2)
%      Ca dotyczy stezenia H2SO4
%      Cap dotyczy stezenia H2SO4 w titrancie
V0=100.0;
C0=0.01;
C=0.1;
Cap=0.5;

Kw=10^(-14.0);
H=10.0^(-pH);
OH=Kw/H;
Z1=26; % zelazo
Z2=58; % cer
Fi=C*V/(V0*C0);
E01=1.7;
E02 = 0.771;
k10 = 10^4.5;
k20 = 10^11;
k30 = 10^21.7;
k40 = 10^25.1;
k50 = 10^2.3;
k60 = 10^4.18;
k70 = 10^7.4;
K7=10.0^(1.8);
K21=k50;
K31=k60;
K32=k70;

%      Zwiazki pomiedzy stezeniami
%      Zelazo
Y = 10^(A*(E-E02));
Y1=10^(A*(E-E01));
Fe2 = Fe3/Y;
Fe2OH = k10*Fe2*OH;
Fe3OH = k20*Fe3*OH;
Fe3OH2 = k30*Fe3*OH^2;
Fe32OH2 = k40*(Fe3*OH)^2;
Fe2SO4 = k50*Fe2*SO4;
Fe3SO4 = k60*Fe3*SO4;
Fe3SO42 = k70*Fe3*(SO4^2);
%      Cer
Ce4=Ce3*Y1;

```

```

Ce3OH=(10^5.0)*Ce3*OH;
Ce4OH=(10^13.3)*Ce4*OH;
Ce42OH3=(10^40.3)*(Ce4^2.0)*(OH^3.0);
Ce42OH4=(10^53.7)*(Ce4^2.0)*(OH^4.0);
Ce3SO4=(10^1.63)*Ce3*SO4;
Ce3SO42=(10^2.34)*Ce3*(SO4^2.0);
Ce3SO43=(10^3.08)*Ce3*(SO4^3.0);
Ce4SO4=(10^3.5)*Ce4*SO4;
Ce4SO42=(10^8.0)*Ce4*(SO4^2.0);
Ce4SO43=(10^10.4)*Ce4*(SO4^3.0);
HSO4=K7*H*SO4;

```

```
% FUNKCJA CELU:
```

```

F=[(2.0*Fe2+Fe2OH+3.0*Fe3+2.0*Fe3OH+Fe3OH2+4.0*Fe32OH2+Fe3SO4-Fe3SO42+3.0*
0*Ce3+2.0*Ce3OH+Ce3SO4-Ce3SO42-3.0*Ce3SO43+4.0*Ce4+3.0*Ce4OH+5.0*Ce42OH3+4.0*
0*Ce42OH4+2.0*Ce4SO4-2.0*Ce4SO43 - 2.0d0*SO4-HSO4+H-OH);... % bilans ladunkowy
(Fe2+Fe2OH+Fe2SO4 + Fe3+Fe3OH+Fe3OH2+2*Fe32OH2+Fe3SO4+Fe3SO42 - (C0*V0)/(
(V0+V)));... % bilans stezeniowy dla zelaza
(Ce3+Ce3OH+Ce3SO4+Ce3SO42+Ce3SO43 + Ce4+Ce4OH+2.0*Ce42OH3+2.0*
0*Ce42OH4+Ce4SO4+Ce4SO42+Ce4SO43 - (C*V)/(V0+V));... % bilans stezeniowy
dla ceru
(SO4+HSO4+Fe2SO4+Fe3SO4+2.0*Fe3SO42+Ce3SO4+2.0*Ce3SO42+3.0*Ce3SO43+Ce4SO4+2.0*
0*Ce4SO42+3.0*Ce4SO43-((Ca+C0)*V0+Cap*V)/(V0+V));... % bilans stezeniowy dla
siarczanów
((Z1-2.0)*(Fe2+Fe2OH+Fe2SO4) + (Z1-3.0)*(Fe3+Fe3OH+Fe3OH2+2.0*
0*Fe32OH2+Fe3SO4+Fe3SO42) + (Z2-3.0)*(Ce3+Ce3OH+Ce3SO4+Ce3SO42+Ce3SO43) + (Z2-4.0)*
(Ce4+Ce4OH+2.0*Ce42OH3+2.0*Ce42OH4+Ce4SO4+Ce4SO42+Ce4SO43) - ((Z1-2.0)*C0*V0+(Z2-4.0)*
*C*V)/(V0+V)]; % bilans elektronowy

```

```

Feb3=1+K31*SO4+K32*(SO4^2.0);
Feb2=1+K21*SO4;
Felnb3b2=log(Feb3/Feb2);
Ceb4=1+(10^3.5)*SO4+(10^8.0)*(SO4^2.0)+(10^10.4)*(SO4^3.0);
Ceb3=1+(10^1.63)*SO4+(10^2.34)*(SO4^2.0)+(10^3.08)*(SO4^3.0);
Celnb4b3=log(Ceb4/Ceb3);
% zelazo
logFe2=log10(Fe2);
logFe2OH=log10(Fe2OH);
logFe2SO4=log10(Fe2SO4);
logFe3=log10(Fe3);
logFe3OH=log10(Fe3OH);
logFe3OH2=log10(Fe3OH2);
logFe32OH2=log10(Fe32OH2);
logFe3SO4=log10(Fe3SO4);
logFe3SO42=log10(Fe3SO42);
% cer3
logCe3=log10(Ce3);
logCe3OH=log10(Ce3OH);
logCe3SO4=log10(Ce3SO4);
logCe3SO42=log10(Ce3SO42);
logCe3SO43=log10(Ce3SO43);
% cer4
logCe4=log10(Ce4);
logCe4OH=log10(Ce4OH);
logCe42OH3=log10(Ce42OH3);
logCe42OH4=log10(Ce42OH4);
logCe4SO4=log10(Ce4SO4);

```

```
logCe4SO42=log10(Ce4SO42);  
logCe4SO43=log10(Ce4SO43);  
loghydroCe=log10(Ce3OH+Ce4OH+Ce42OH3+Ce42OH4);  
loghydroFe=log10(Fe2OH+Fe3OH+Fe3OH2+Fe32OH2);  
%siarczany  
logSO4=log10(SO4);  
logHSO4=log10(HSO4);
```

Załącznik 5c

```
% Metoda Grana II bez uproszczenia, przed skokiem  
function VAE=cerGRANfunkcjafitujaca_10(x,xdata)  
global Z  
VAE= - x(1)*(Z.^2) + x(2)*Z + x(3);
```

PUBLIKACJE

ZAŁĄCZNIK 6

T. Michałowski, M. Rymanowski, M. Toporek „Zastosowanie miareczkowania *pH*-statycznego do oznaczania cyjanków zmodyfikowaną metodą Liebiga-Denigésa”, Czas. Techn. PK, **z1-Ch/2004** 84

ZAŁĄCZNIK 7

T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, „Overview on the Gran and other linearisation methods applied in titrimetric analyses”, Talanta, **65** (2005) 1241

ZAŁĄCZNIK 8

T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski „*pH*-static Titration – A Quasistatic Approach”, J. Chem. Educ., **84** (2007) 142

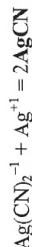
ZAŁĄCZNIK 9

T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, "Nontypical Brönsted Acids and Bases", J. Chem. Educ., **82** (2005) 470

ZAŁĄCZNIK 6



Punkt końcowy tego miareczkowania wskazuje pierwszy moment ukazania się trwałego osadu $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, który zapiszemy krótko jako AgCN ($\text{p}K_{\text{os2}} = 1,5,8$)



Osad AgCN działa tu jako autowskaźnik. Jednak lokalnie stracony AgCN rozpuszcza się z trudem w nienasyconym roztworze, co powoduje, że punkt końcowy może być stwierdzony przed określonym termodynamicznie punktem końcowym (e), bliskim punktowi równoważnikowemu. Wartość ułamka zmierzakowania $\phi = \phi_e$ w teoretycznym punkcie końcowym (e), gdzie iloczyn rozpuszczalności K_{os2} dla AgCN zostaje osiągnięty (przekroczony), można określić na podstawie wzoru [11]

$$\phi_e = 0,5 - 0,25 \cdot \{(2C + C_0)K_1[H^{+1}]_e + 1\} / (C_0C + K_3^{CN}/K_2^{CN}) [CN^{-1}]_e$$

gdzie: $[CN^{-1}]_e = C_0C / (2C_0 + C) / (K_2^{CN}K_{\text{os2}})$; $[H^{+1}]_e = \{K_w / (K_1[H^{+1}]_e + 1)\}^{1/2}$; $K_1^H = [HCN] / [H^{+1}][CN^{-1}]^{-1}$ ($\log K_1^H = 9,2$); wartości dla K_2^{CN} i K_3^{CN} są podane w tabl. 1 [12]. Teoretyczna wartość ϕ_e , obliczona dla $C_0 = 0,002$ mol/l, $C = 0,01$ mol/l różni się od $\phi_{\text{os}} = 0,5$ o 0,014%.

Kinetyczne efekty związane z prawidłowym określeniem punktu końcowego (e) spowodowały pewne modyfikacje oryginalnej metody Liebiga. Jedną z nich jest modyfikacja dokonana przez Denigęsa, w wyniku której powstała metoda LD, szeroko stosowana w praktyce analitycznej. Inna metoda miareczkowego oznaczania cyjananków polega na miareczkowaniu solą niklu, w obecności mureksydu jako wskaźnika [13].

2.2. Metoda Liebiga-Denigęsa (LD)

Aby zapobiec strącaniu się metatrwałego AgCN , w metodzie LD do próbki badanej dodaje się roztwór KI. Punkt końcowy (e) w LD określa pierwszy moment ukazania się osadu AgI ($\text{p}K_{\text{os1}} = 16,08$), którego tendencje do tworzenia metatrwałego układu dwufazowego są niewielkie. Ponadto, w celu zapobieżenia znacznemu zmianom pH w trakcie miareczkowania do układu dodaje się amoniak.

Do celów miareczkowania pH-stacyjnego układ buforujący $\text{NH}_4^{+1}/\text{NH}_3$ jest jednak, z zasadniczych względów, nieprzydatny (lotność NH_3 i wynikająca stąd możliwość zmiany pH). Dlatego w rozważaniach zastąpiono go mniej lotną dietanolaminą ($L = \text{DEA}$, t. wrz. ok. 115°C), o właściwościach kwasowo-zasadowych i kompleksotwórczych zbliżonych do NH_3 ($\text{p}K_1 = 9,35$ dla NH_4^{+1} i $8,95$ dla $\text{HL}^{-1} = \text{HDEA}^{-1}$; wartości stałych trwałości kompleksów AgL^{+1} i AgL_2^{+1} są bliskie znalezionym dla AgNH_3^{+1} i $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{+1}$ ($\log K_1 = 3,4$, $7,4$ [12]). W układzie tym zachodzą liczne reakcje, opisane stałymi równowagi zamieszczone w tabl. 1.

Rozważając modyfikację klasycznej wersji metody LD, założymy, że V_D ml roztworu zawierającego KCN ($C_{\text{KCN}} = 0,002$ mol/l) + DEA ($C_{\text{DEA}} = 0,02$ mol/l) + KI ($C_{\text{KI}} = 0,002$ mol/l) doprowadzono za pomocą H_2SO_4 ($C_{\text{AD}} = 0,1$ mol/l) do wartości pH wskazanych na ryc. 2a (tworzy się roztwór o określonej pojemności buforowej), a następnie zadano roztworem AgNO_3 ($C = 0,01$ mol/l), powodując dalszy spadek pH roztworu. Punkt załamania na krzy-

TADEUSZ MICHAŁOWSKI, MACIEJ RYMANOWSKI, MARCIN TOPOREK*

ZASTOSOWANIE MIARECZKOWANIA pH-STACYJNEGO DO OZNACZANIA CYJANKÓW ZMODYFIKOWANĄ METODĄ LIEBIGA-DENIGĘSA

1. Wstęp

Miareczkowanie pH-stacyjne, wprowadzone ostatnio (2002) do analizy przez Macca i współpracowników, zastosowano dotychczas do stosunkowo najprostszych przypadków miareczkowań kwasowo-zasadowych [1, 2] i chelatometrycznych [3, 4]. W niniejszej pracy, miareczkowanie pH-stacyjne pokazano za pomocą oznaczania cyjananków wg zmodyfikowanej metody Liebiga-Denigęsa [5, 6], którą w dalszym ciągu oznaczmy symbolem LD. Przytoczony tu przykład ilustruje rolę procedury symulacyjnej odnoszącej się do ważanego układu. Umożliwia ona uniknięcie kilku „pułapek” związanych z zastosowaną procedurą analityczną i wskazuje sposób otrzymywania dokładnych wyników analizy. Opracowanie oparto na analizie równowagowej, wykonywanej z użyciem iteracyjnych programów komputerowych, bazujących na bilansach (ładunkowym i stężeniowym) oraz pełnej, dostępnej wiedzy fizykochemicznej. Procedura obliczeniowa nie wymaga dokonywania jakichkolwiek założeń upraszczających i pozwala na pełne odwzorzenie procedury analitycznej. Wymogu tego nie spełnia typ procedury obliczeniowej zastosowany w [3], oparty na idei tzw. stałych warunkowych.

Metoda argentometrycznego oznaczania cyjananków ma interesującą i długą historię przedstawioną w [5]. Proces związany z tą metodą [6–8] wyjaśniono w sposób poprawny ilościowo w pracy [9], por. także [10]. Niniejsze opracowanie odnosi się głównie do metody LD realizowanej zgodnie z metodą miareczkowania pH-stacyjnego.

2. Metoda Liebiga i Liebiga-Denigęsa

2.1. Metoda Liebiga

Metoda LD stanowi modyfikację wcześniejszej metody Liebiga, w której V_0 ml roztworu KCN (C_0 mol/l) miareczkowano V ml roztworu AgNO_3 (C mol/l). W pierwszym stadium miareczkowania tworzy się rozpuszczalny kompleks $\text{Ag}(\text{CN})_2^{-1}$.

* Dr hab. Tadeusz Michałowski, prof. PK, mgr Maciej Rymanowski, mgr Marcin Toporek, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

wej (ryc. 2c) odpowiada pierwszemu ukazaniu się osadu AgI. W tym punkcie, wartość $x_1 = [Ag^+][I^-] = K_{sp1}$ (ryc. 2c), tj. $y_1 = x_1/K_{sp1} = 1$. Wartość $\phi = \phi_0$, przy której AgI ukazuje się w układzie, spada z obniżeniem się wartości pH_0 , tj. leży bliżej $\phi_{eq} = 0,5$ dla wyższych wartości pH_0 . W rozważanym zakresie ϕ mamy $x_2 = [Ag^+][CN^-] < K_{sp2} = 10^{-15,8}$ (ryc. 2d), czyli osad AgCN nie strąca się, $y_2 = x_2/K_{sp2} < 1$. Nie strącają się także osady Ag₂SO₄ ($pK_{sp3} = 4,83$) i Ag₂O ($pK_{sp4} = 7,84$), czyli

$$y_3 = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}]/K_{sp3} < 1, y_4 = [Ag^+][OH^-]/K_{sp4} < 1$$

Tablica 1

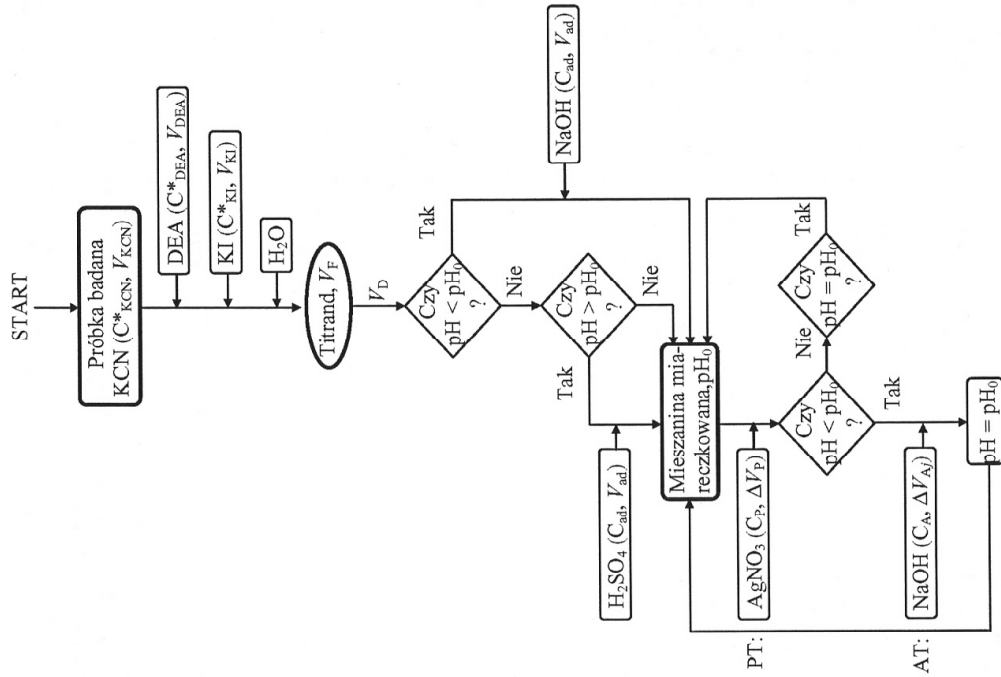
Stale trwałości kompleksów srebra z różnymi ligandami rozważanymi w pracy;
 $pK_w = 14,0$ dla liczący jonowego wody (K_w); $pK_1 = 9,2$ dla HCN; $pK_2' = 1,8$
 dla HSO_4^- ; L = dietanolamina ($HN(CH_2CH_2OH)_2$) [12]

Kompleksy AgX _j	logK _{fj} ^x
Ag(OH) ⁺¹⁻¹ (j = 1,2,3)	2,3, 3,6, 4,8
Ag(CN) ⁺¹⁻¹ (j = 2,3,4)	21,1, 21,9, 20,7
AgL ⁺¹⁻¹ (j = 1,2,3,4)	6,58, 11,74, 13,68, 14,0
Ag(SO ₄) ⁺¹⁻² (j = 1,2)	0,23, 0,28
AgL ₃ ⁺¹⁻¹ (j = 1,2)	3,48, 5,60

2.3. Metoda LD w wersji pH-statycznej

Miareczkowanie pH-stacyjne, którego schemat przedstawiono na ryc. 1, poprzedza przygotowanie roztworu do miareczkowania. Roztwór ten, oznaczony w dalszym ciągu pracy symbolem D + AD, charakteryzuje się założoną wstępnie wartością $pH = pH_0$, uzyskaną po dodaniu ΔV_{AD} ml nastawiającego (AD) roztworu kwasu (H_2SO_4) lub zasady (NaOH) do V_D ml titrandu (D). AD, pełniący rolę modulatora pH, dodaje się do D na drodze (konwencjonalnego) miareczkowania; $\Delta V_{AD} = 0$, gdy uważamy, że pH dla D jest równe pH_0 , czyli nastawienie pH nie jest konieczne z analitycznego punktu widzenia.

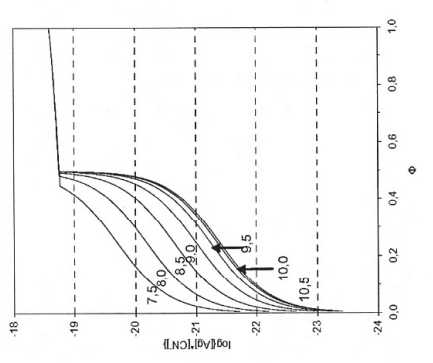
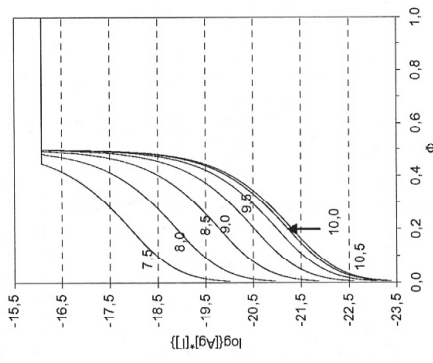
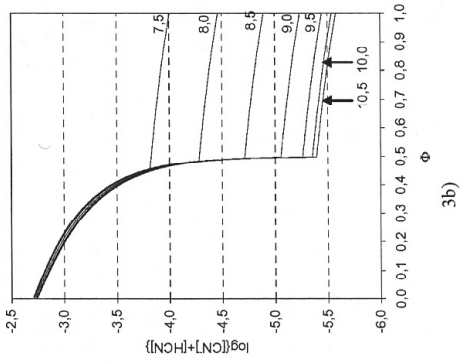
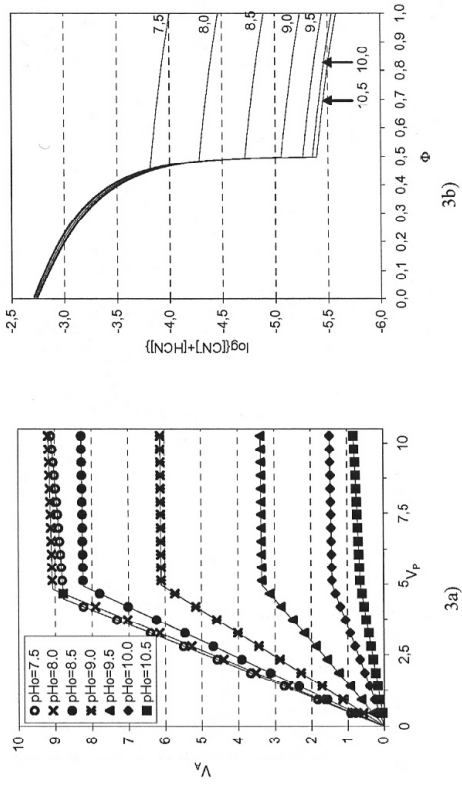
Miareczkowanie pH-stacyjne rozpoczyna się dodatkami do D + AD o $pH = pH_0$ pierwszej porcji ΔV_{P1} ml roztworu AgNO₃ jako titranta pierwotnego (PT). Wywołane tym obniżenie pH do wartości $pH_0 - \Delta pH_1$, znosi się dodatkami, na drodze miareczkowania, ΔV_{A1} ml roztworu NaOH jako titranta pomocniczego (AT), który przywraca pierwotną wartość pH_0 . Te operacje naprzemiennego dodawania PT i AT powtarza się jeszcze N-1 razy i w rezultacie otrzymuje się N punktów pomiarowych $\{(V_{Pj}, V_{Aj})/j = 1, \dots, N\}$, gdzie $V_{Pj} = \sum_{i=1}^j \Delta V_{Pi}$ i $V_{Aj} = \sum_{i=1}^j \Delta V_{Ai}$ są całkowitymi objętościami PT i AT dodanymi po dokonaniu j-tej operacji. Z reguły $\Delta V_{P1} = \Delta V_{A1} = \text{const}$, a więc $V_{Pj} = j \cdot \Delta V_{P1}$ ($j = 1, \dots, N$). Założenie addytywności objętości jest słuszne dla rozcieńczonych roztworów i całkowita objętość mieszaniny po j-tej pH-statycznej operacji wynosi $W_j = V_D + \Delta V_{AD} + V_{Pj} + V_{Aj}$. Zbiór punktów pomiarowych obejmuje wartości V_{Pj} mniejsze i większe od objętości V_{eq} odpowiadającej punktowi równoważnikowemu, tj. $V_{Pj} \leq V_{eq}$ dla $j = 1, \dots, r$ oraz $V_{Pj} > V_{eq}$ dla $j = r + 1, \dots, N$, przy czym $N = 2r$. W pracy [4] przyjęto, że $V_{eq}(\Delta V_{P1})$ równa się ok. 10, gdy $\Delta V_{P1} = \Delta V_{A1}$. Punkty $\{(V_{Pj}, V_{Aj})/j = 1, \dots, N\}$ przedstawione w układzie współrzędnych (V_{Pj}, V_{Aj}) tworzą łamaną linię, powstałą z dwóch niemal prostoliniowych części. Odcięta punktu



Ryc. 1. Schemat miareczkowania pH-stacyjnego zastosowanego do (zmodyfikowanej) metody Liebiga-Denigesa

Fig. 1. Flow diagram of pH-static titration applied to the (modified) Liebig-Denigés method

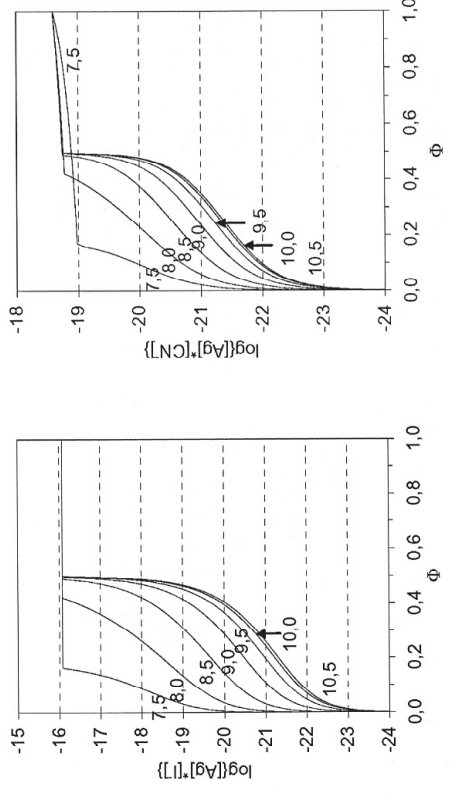
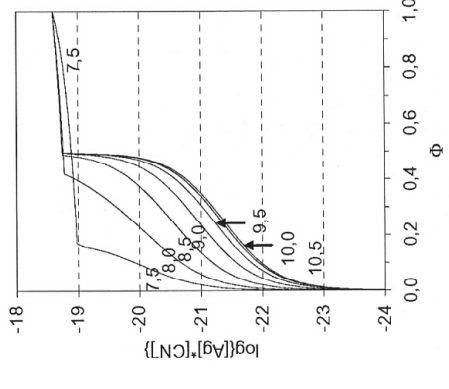
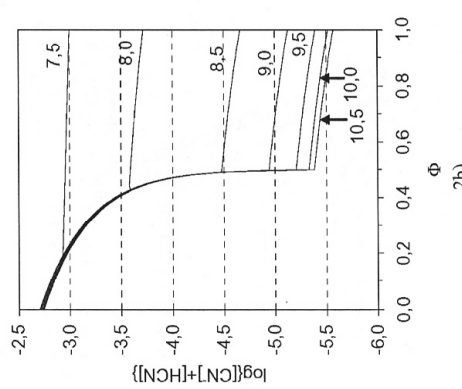
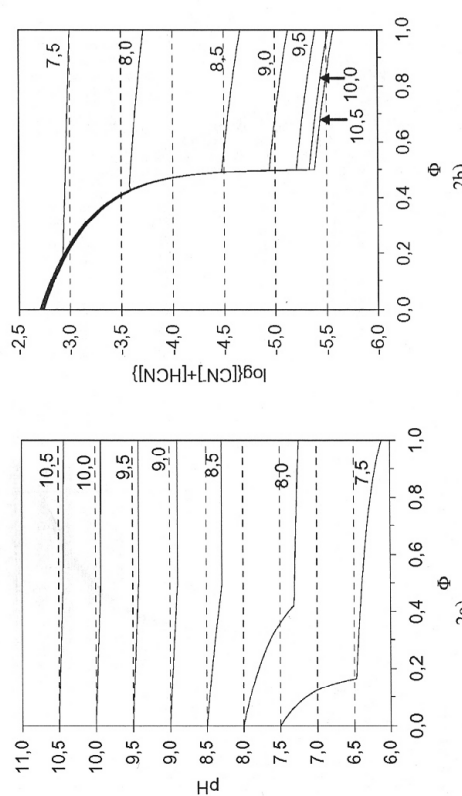
90



Ryc. 3. Symulowane krzywe zależności (3a) V_A od V_P ; (3b) $\log([HCN]+[CN^-])$ od ϕ ; (3c) $\log x^*$ od ϕ ; (3d) $\log x$ od ϕ ; dla miareczkowań pH-statycznych przy wskazanych wartościach pH_0

Fig. 3. The simulated curves of (3a) V_A vs. V_P ; (3b) $\log([HCN]+[CN^-])$ vs. ϕ ; (3c) $\log x^*$ vs. ϕ ; (3d) $\log x$ vs. ϕ ; relationships plotted for pH-static titrations at indicated pH_0 -values

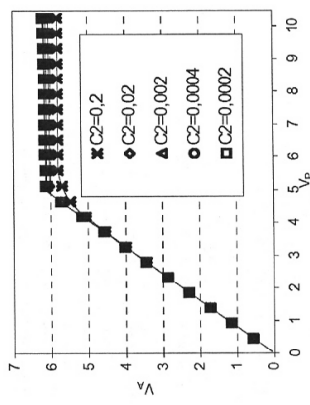
89



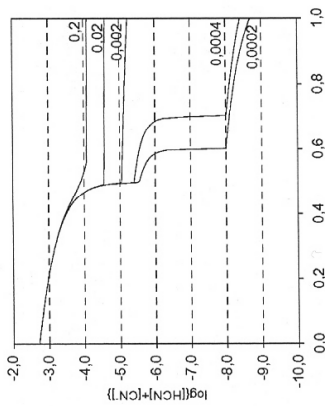
Ryc. 2. Zależność (2a) pH; (2b) $\log([HCN]+[CN^-])$; (2c) x^* i (2d) x od ϕ wykreślone dla konwencjonalnej (zmodyfikowanej) metody LD przy różnych wartościach pH_0 i innych danych wskazanych w tekście

Fig. 2. The (2a) pH; (2b) $\log([HCN]+[CN^-])$; (2c) x^* and (2d) x vs. ϕ relationships plotted for conventional (modified) LD method at different starting pH_0 -values and other data indicated in the text

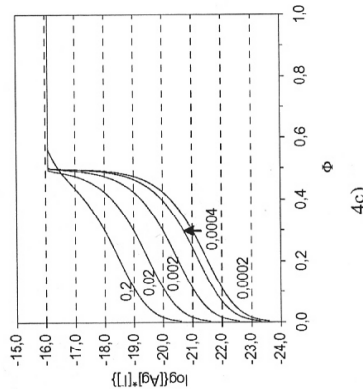
92



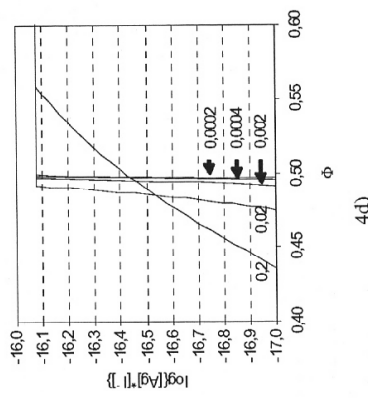
4a)



4b)



4c)



4d)

Ryc. 4. Symulowane krzywe zależności (4a) V_A od V_P ; (4b) $\log([\text{HCN}]+[\text{CN}^-])$ od ϕ ; (4c) $\log x^*$ od ϕ ; (4d) $\log x$ od ϕ ; (4f) $\log[\Gamma^-]$ od ϕ ; i (4f) powiększone fragmenty krzywych z ryc. 4c, odnoszących się do sąsiedztwa punktu $\phi_{\text{eq}} = 0,5$ wykreślone dla roztworu zawierającego KCN ($C_{\text{KCN}} = 0,002 \text{ M}$), DEA ($C_{\text{DEA}} = 0,02 \text{ M}$) i KI ($C_{\text{KI}} \text{ M}$) za pomocą AgNO_3 ($C_P = 0,01 \text{ M}$, dodawanej porcjami) i NaOH ($C_A = 0,01 \text{ M}$) dodawanego na drodze miareczkowania; wartość $\text{pH}_0 = 9,0$ utrzymywana na stałym poziomie przy każdej ze wskazanych wartości C_{KI}

Fig. 4. The simulated curves of (4a) V_A vs. V_P ; (4b) $\log([\text{HCN}]+[\text{CN}^-])$ vs. ϕ ; (4c) $\log x^*$ vs. ϕ ; (4d) $\log x$ vs. ϕ ; (4f) $\log[\Gamma^-]$ vs. ϕ ; relationships and (4f) enlarged fragments of curves from fig. 4c, related to the vicinity of $\phi_{\text{eq}} = 0,5$ plotted for the solution containing KCN ($C_{\text{KCN}} = 0,002 \text{ M}$), DEA ($C_{\text{DEA}} = 0,02 \text{ M}$) and KI ($C_{\text{KI}} \text{ M}$) with AgNO_3 ($C_P = 0,01 \text{ M}$, in portions) and NaOH ($C_A = 0,01 \text{ M}$); the value $\text{pH}_0 = 9,0$ was kept constant at all C_{KI} values indicated

91

przebiegu przedłużeń tych linii określa objętość końcową V_e . Dodatek AD i modulacja pH do pH_0 za pomocą AT przypomina (z analitycznego punktu widzenia i technicznego wykonania) miareczkowanie do ustalonej wartości pH [14].

W pH-statycznej wersji metody LD przyjęto następujące dane: $V_b = 50 \text{ ml}$, $C_{\text{KCN}} = 0,002 \text{ mol/l}$, $C_{\text{DEA}} = 0,02 \text{ mol/l}$, $C_{\text{KI}} = 0,002 \text{ mol/l}$, $C_{\text{AD}} = 0,1 \text{ mol/l}$. Otrzymane wykresy przedstawiono na ryc. 3.

Jak wynika z ryc. 3a, wartość ϕ odpowiadająca punktowi przecięcia na krzywej miareczkowania pH-statycznego zależy od wartości pH_0 wybranej do miareczkowania. Punkt ten odpowiada pierwszemu ukazaniu się osadu AgI w roztworze nasyconym względem tego osadu (ryc. 3c). Odcięcie odpowiednich punktów są inne od znalezionych na ryc. 2c i zależą od wartości pH_0 . Ilocezn rozpuszczalności dla AgCN nie zostaje przekroczony ($\phi < 1$) w rozważanym zakresie zmiennej ϕ (ryc. 3d). Zmiany sumarycznego stężenia $[\text{CN}^*] = [\text{HCN}] + [\text{CN}^-]$ są wskazane na ryc. 3b.

Punkt, w którym zostaje przekroczony iloczyn rozpuszczalności K_{so1} dla AgI , jest położony blisko $\phi_{\text{eq}} = 0,5$ przy wyższych wartościach pH_0 , tj. ujemny błąd systematyczny w otrzymanych wynikach jest większy przy niższych pH_0 , patrz tabl. 2b. Jednak zachodzący tu efekt spłaszczenia krzywej czyni procedurę lokacji punktu załamania nieco trudniejszą niż przy niższych wartościach pH_0 . Z drugiej strony, efekt lotności HCN zachodzący przy niższych wartościach pH należy także koniecznie uwzględnić, $[\text{HCN}]/[\text{CN}^-] = 10^{9,2-\text{pH}}$.

T a b l i c a 2

pH_0 i odpowiadające im wartości $\phi = \phi_e$ odpowiadające punktom, gdzie iloczyn rozpuszczalności (K_{so}^*) dla AgI jest przekroczony

pH_0	ϕ_e	
	A	B
7,5	0,1641	0,4473
8,0	0,4212	0,4820
8,5	0,4903	0,4936
9,0	0,4968	0,4973
9,5	0,4983	0,4985
10,0	0,4988	0,4988
10,5	0,4989	0,4990

Jak wynika z ryc. 3a i tabl. 2b, linia otrzymana przy $\text{pH}_0 \approx 9$ wykazuje właściwości korzystne do lokacji ϕ_e bliskiej ϕ_{eq} . Dlatego dalsze efekty związane z wyborem wartości C_{DEA} i C_{KI} dla DEA i KI będą dotyczyć $\text{pH}_0 = 9,0$. W szczególności, efekt C_{KI} na kształt krzywych miareczkowania pH-statycznego przedstawiono na ryc. 4a. Krzywa otrzymana dla $C_{\text{KI}} = 0,2$ jest bardziej zaokrąglona w sąsiedztwie punktu załamania. Przy niskich C_{KI} , po straceniu małych ilości Γ^- (ryc. 4f) jako AgI (ryc. 4c) następuje strącanie AgCN w reakcji $\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{Ag}^+ = 2\text{AgCN}$, w której jony $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ wytworzone z jonów CN^- (ryc. 4b)

94

Procedura miareczkowania pH-statycznego pozwala uniknąć efektów związanych z oceną punktu równoważnikowego na podstawie punktu przęgięcia na krzywej miareczkowania. Ten sposób oceny może bowiem prowadzić do systematycznych błędów dodatnich związanych z faktem, że elektroda wskaźnikowa nie nadąża za zmianami zachodzącymi w objętości roztworu.

Z dotychczasowego rozznania, opartego na badaniach różnorodnych układów, wynika, że miareczkowanie pH-statyczne stanowi nową ofertę w odniesieniu do metod miareczkowych, w których reakcjom kompleksowania, strącania lub redoks towarzyszą reakcje kwasowo-zasadowe.

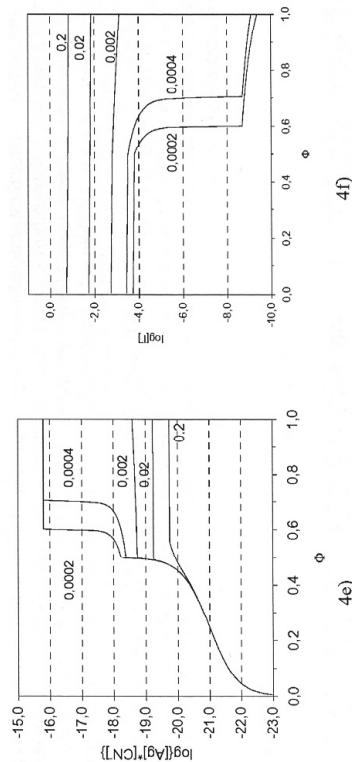
Literatura

- [1] Maccà C., Soldà L., *Electroanalysis* No.14, 2002, 57.
- [2] Maccà C., Soldà L., *Electroanalysis* No. 14, 2002, 63.
- [3] Maccà C., *Anal. Chim. Acta.* No. 456, 2002, 313.
- [4] Maccà C., Soldà L., Zancato M., *Anal. Chim. Acta* No. 470, 2002, 277.
- [5] Kolthoff I. M., Stenger W.A., *Volumetric Analysis* (ros.), vol. 2, Moskwa 1952.
- [6] Kolthoff I.M., Sandell E.B., Meehan E.J., Bruckenstein S., *Quantitative chemical analysis*, wyd. 4, Londyn 1969.
- [7] Ricci J.E., *J. Phys. Colloid Chem.* No. 51, 1947, 1375.
- [8] Ricci J.E., *Anal. Chem.* No. 25, 1952, 1650.
- [9] Michałowski T., *Chem. Anal.* No. 28, 1983, 313.
- [10] Michałowski T., *Obliczenia w chemii analitycznej z elementami programowania komputerowego*, PK, Kraków, 2001.
- [11] Michałowski T., Wajda N., Janek D., *Chem. Anal.* (Warszawa), No. 41, 1996, 667.
- [12] Inczedy J., *Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej*, PWN, Warszawa 1979.
- [13] Suzuki T., Hioki A., Kura hashi M., *Anal. Chim. Acta* No. 476, 2003, 159.
- [14] Michałowski T., *Talanta* No. 36, 1989, 875.
- [15] Michałowski T., Lesiak A., *Chem. Anal.* (Warszawa) No. 39, 1994, 623.
- [16] de Levie R., *J. Electroanal. Chem.* No. 323, 1992, 347.
- [17] MINUIT, Version 94.1, CERN Program Library, D506, Geneva, Switzerland.
- [18] Michałowski T., *J. Chem. Educ.* No. 71, 1994, 560.
- [19] Michałowski T., Lesiak A., *J. Chem. Educ.* No. 71, 1994, 632.

Streszczenie

Miareczkowanie pH-statyczne zastosowano do oznaczania cyjanokw., zrealizowanego zgodnie ze zmodyfikowaną metodą Liebiga-Denigesa (LD), w której AgNO_3 i NaOH użyto, odpowiednio, jako titrantu pierwotny (PT) i pomocniczy (AT). PT i AT dodaje się zamiennie i wielokrotnie do $V_D + \Delta V_{AD}$ ml zbuforowanego roztworu D + AD, utworzonego z V_D ml titranta (D), którego pH doprowadzono do założonej wartości pH_0 za pomocą ΔV_{AD} ml H_2SO_4 , użytego jako roztwór modulujący (AD). Otrzymane w ten sposób punkty $\{(V_p, V_A) | j = 1, \dots, N\}$ są uporządkowane wzduż linii łamanej,

93



na pierwszym etapie miareczkowania są związane. Z powiększonego fragmentu (ryc. 4d) ryciny 4c, wykreślone dla $C_{Cl} = 0,2$, wynika, że osad AgI zaczyna tworzyć się przy wartości ϕ znacznie przewyższającej $\phi_{0,5} = 0,5$. Należy tu zauważyć, że w bardziej sześciorozworach jodków następuje rozpuszczanie AgI , w związku z tworzeniem się rozpuszczalnych kompleksów AgI^{1-4} , $[\text{AgI}^{1-4}] = K_1[\text{Ag}^+][\text{I}^-]$, patrz tabl. 1.

3. Wnioski

Z przeglądu danych literaturowych wynika, że procedury symulacyjne, mające na celu otrzymanie matematycznego modelu procesu realizowanego w analizie miareczkowej, są wciąż oparte na warunkowych stałych trwałości; przykładami takiego podejścia są cytowane wcześniej prace [3, 13]. To podejście, wymagające dokonywania istotnych uproszczeń i formułowania zależności funkcyjnych, jest nieefektywne i prowadzi niejednokrotnie do błędnych wniosków, co wykazano w pracy [15], gdzie zestawiono dane dotyczące złożonych układów chemicznych z otrzymanymi metodą tradycyjną [16].

Wszystkie krzywe przedstawione w niniejszej pracy otrzymano za pomocą iteracyjnego programu komputerowego MINUIT [17], opartego na sympleksowej i gradientowej procedurze optymalizacyjnej, stosowanej dla układów chemicznych o dowolnym stopniu złożoności [10, 11, 15, 18, 19]. W obliczeniach dotyczących opisanego wyżej układu wykorzystano dane równowagowe z tabl. 1.

Ideę miareczkowania pH-statycznego, zasugerowanego przez Maccà i współprac. i rozważanego dla stosunkowo prostych układów chemicznych, rozszerzono następnie w pracach Michałowskiego i współprac. na układy o dowolnym stopniu złożoności, z pełnym odtworzeniem przepisu analitycznego z pełnym wykorzystaniem dostępnych danych fizykochemicznych. Dane wstępne znalezione na podstawie symulacyjnych miareczkowań wskazują optymalne a priori warunki analizy. W szczególności, ograniczenie błędów systematycznych i splaszanie krzywej miareczkowania pH-statycznego wymagają rozwiązania kompromisowych, pozostających jednak pod świadomą kontrolą eksperymentatora.

wykreślonej we współrzędnych (V_p , V_A), gdzie V_j i V_A są sumarycznymi objętościami AgNO_3 (PT) i NaOH (AT) dodanymi do j -tego punktu miareczkowania. Odcięta punktu przecięcia niemal prostoliniowych części krzywej odpowiada punktowi końcowemu (V_e). Stopień koincydencji V_e z wartością odpowiadającą punktowi równowaznikowemu (V_{eq}) zależy od warunków przyjętych w analizie. Praca zawiera szczegółowe studium związane z wyborem najlepszych *a priori* warunków w analizie. To studium jest oparte na analizie równowagowej, zastosowanej do miareczkowania traktowanego jako rodzaj procesu kwazistatycznego. Wszystkie zachodzące tu zjawiska są wyjaśnione na bazie szczegółowej analizy specyacyjnej.

Słowa kluczowe: chemia analityczna, miareczkowanie, analiza równowagowa, chemometria

Abstract

pH-static titration has been applied to cyanide determination made according to a modified Liebig-Denigès (LD) method, where AgNO_3 and NaOH solutions were applied as the primary (PT) and auxiliary (AT) titrant, respectively. PT and AT are added alternately and repeatedly into $V_D + \Delta V_{AD}$ ml of buffered D + AD solution composed of V_D ml of titrand (D) adjusted to a pre-assumed pH_0 value with ΔV_{AD} ml H_2SO_4 , used as the adjusting (AD) solution. The points $\{(V_{pj}, V_{Aj}) | j = 1, \dots, N\}$ thus obtained are arranged along a broken line plotted in co-ordinates (V_p , V_A), where V_{pj} and V_{Aj} denote total volumes of AgNO_3 (PT) and NaOH (AT) added up to j -th point of the titration. The abscissa of the point of intersection of rectilinear parts of the curve corresponds to the end volume (V_e). A degree of coincidence of V_e with the related equivalence volume (V_{eq}) depends on the conditions assumed in the analysis. The paper provides a detailed study of a choice of the best *a priori* conditions of the analysis. This study is based on equilibrium analysis, applied to the titration considered as a kind of *quasistatic* process. All phenomena occurred in there are explained on the basis of a detailed speciation analysis.

Keywords: analytical chemistry, titrimetry, equilibrium, analysis, chemometrics

ZAŁĄCZNIK 7



Overview on the Gran and other linearisation methods applied in titrimetric analyses

Tadeusz Michałowski*, Marcin Toporek, Maciej Rymanowski

Faculty of Engineering and Chemical Technology, Technical University of Cracow, 31-155 Kraków, Poland

Received 29 April 2004; received in revised form 27 August 2004; accepted 27 August 2004

Available online 19 October 2004

Abstract

The paper provides some linearisation methods presented in modified (Gran I method), extended (pH-static titration) and generalised (Ni method) or corrected versions. Particularly, the modified Gran I method, based on the approximation $\ln(1+x) \cong x/(1+x/2)$, enables (a) significant error inherent in the original Gran I method of equivalence volume V_{eq} evaluation to be avoided, (b) greater portions of titrant to be added and (c) the points more approached to V_{eq} to be involved in calculation of V_{eq} , according to the linear model applied. Moreover, prior determination of the real slope of the (pX, E) characteristics for X-selective indicator electrode (inherent in Gran II method) is thus avoided. The modified Gran I method is particularly useful in potentiometric titrations where electromotive force (E) is measured. The pH-static titration has been extended on some complexometric and precipitation titrations. Among others, two new methods of cyanide determination and a three-component precipitation pH-static titration have been suggested. A new criterion, involved with accuracy of pH and volume measurements in pH-static titrations, is suggested. The data were obtained, according to simulating procedure based on iterative computer programs involving all attainable data related to a system in question and widely accepted physicochemical data related to the systems considered. This way, any analytical prescription performed according to titrimetric mode can be fully reproduced and none simplifying assumptions in calculations made for this purpose are required. The Ni method, confined primarily to mixtures of weak acids, has been extended to acid–base systems involving salts of different type; to apply a kind of ‘homogenisation’ in formulae related to such systems, the Simms’ constants were introduced.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Gran methods; Linearisation methods; Potentiometric titrations; pH-static titration; Data handling; Chemometrics

1. Introduction

More than a half of century passed after appearance of the Gran famous papers: [1,2], with formulae widely exploited later by chemists–analysts. Popularity of the formulae, presented there and elsewhere [3–5], resulted from their simplicity, effectiveness and a relatively wide range of applications. The principal idea of the Gran (I and II) methods is based on the evaluation of equivalence volume (V_{eq}) on the basis of points $\{(V_j, Y_j) j = 1, \dots, N\}$ obtained from potentiometric or pH metric titrations, $Y = E$ or pH. Although the Gran II method followed (chronologically) the Gran I method, the Gran I method can be derived from the formulae ascribed to

Gran II method; this occurrence has been taken into account in the present paper (Section 2.1 and 2.2).

From our viewpoint, the replacement of a more sophisticated formula by its ‘rough’ form (ascribed to Gran II method) done by Gran resulted from the fact that the formula derived for Gran I method has been presented in oversimplified form. This fact has led to relatively high errors involved with V_{eq} evaluation – particularly when the volumes V_j from the nearest vicinity of V_{eq} were taken into account in calculation of V_{eq} on the basis of the original Gran I method. Otherwise, it is necessary to apply relatively small portions $\Delta V_{j,j+1} = V_{j+1} - V_j$ of titrant such that $x_j' = (V_{j+1} - V_j)/|V_{\text{eq}} - V_j| \ll 1$. However, the relative error $\delta V/\Delta V_{j,j+1}$ in volume increment assumed in the titration and the resulting relative error $\delta Y/\Delta Y_{j,j+1}$ in the Y -measurement becomes greater for small $\Delta V_{j,j+1}$ and $\Delta Y_{j,j+1}$ values when

* Corresponding author. Tel.: +48 12 6282749; fax: +48 12 6282036.
E-mail address: michalot@chemia.pk.edu.pl (T. Michałowski).

Nomenclature

AD	adjusting solution
AT	auxiliary titrant
D	titrand
E	electromotive force
ϕ	fraction titrated
PT	primary titrant
S/u	real value for Nernstian slope (Eq. (5)); Nernstian value for S is $RT/F \cdot \ln 10$
V	volume of titrant added
V_e	end volume
V_{eq}	equivalence volume
V_j^m	$(V_j + V_{j+1})/2$ (Eq. (25))
V_0	volume of D (in Section 3.1 and in Fig. 5)
V_D	volume of D (otherwise)

this remedy is applied; δV and δY denote the smallest difference in readout of variables V and Y .

The V_{eq} location made, according to Gran I method realises the principle of standard addition method. This extrapolative method provides more accurate results if maximal V_j value taken for calculation of V_{eq} corresponds to relatively high x_j' value. This requirement is fulfilled by the modified Gran I method that enables greater $\Delta V_{j,j+1}$ values for volume increments to be applied. The great advantage of the modified Gran I method (when compared with Gran II method) is also the possibility to obtain V_{eq} value without prior determination of the real slope of E versus pX characteristics for X-selective electrode chosen as the indicator electrode. However, the shortcomings of the Gran I method (in its primary version) decided that just the Gran II method is usually applied in practice. The difficulties arising from the slope (S) determination are frequently overcome by setting the theoretical value resulting from the Nernst formula, $S = RT/F \ln 10$; this approach is not correct, however. In this context, the modified Gran I method is the new proposal for wider application.

Another kind of linearisation provides the pH-static titration. This indicative method, reactivated lately, has been previously elaborated for titration of zinc with EDTA and NaOH, considered as primary (PT) and auxiliary (AT) titrants. We have extended the pH-static titration on more complex systems, where complexation, redox and precipitation reactions occur. The possibility of determination of two or three components from a single pH-static titration curve has been also stated. In this part, the paper provides:

- * two new methods of cyanide determination;
- * a simulated precipitation titration where three anions are determined and,
- * a valuable criterion joining an effect of buffer capacity, δV and δY with an error in titrants (PT and AT) volume increments to be evaluated.

The paper is supplemented by other linearisation methods known in literature. Some of them are generalised, derived in simpler manner or simply corrected.

2. The Gran methods**2.1. Formulation of the Gran II method**

The principle of Gran II method [2] can be explained first on the basis of titration of V_0 ml of $C_0 \text{ mol l}^{-1}$ HCl with V ml of $C \text{ mol l}^{-1}$ NaOH. In this case, from charge and concentration balances and the relation $C_0 \cdot V_0 = C \cdot V_{eq}$ we get the formula:

$$(V_0 + V) \cdot ([H] - [OH]) = C \cdot (V_{eq} - V) \quad (1)$$

Then for $[H] \gg [OH]$ ('acidic branch') i.e. for $V < V_{eq}$ we have

$$G_a = (V_0 + V) \cdot 10^{-pH} = a \cdot (V_{eq} - V) \quad (a = C \cdot f_{H}) \quad (2)$$

and for $[H] \ll [OH]$ ('basic branch'), i.e. for $V > V_{eq}$

$$G_b = (V_0 + V) \cdot 10^{pH} = b \cdot (V - V_{eq}) \quad \left(b = \frac{C}{(K_w \cdot f_{H})} \right) \quad (3)$$

This way it is assumed that pH is the function of activity (not concentration) of hydrogen ions. The expressions on the right side of Eqs. (2) and (3) are linear; it means that the expressions for G_a and G_b are linear too. The formulae (2) and (3) are the basis for the Gran II method, originated from an earlier Sørensen's [6] idea.

The formulae related to different V ranges ($V < V_{eq}$ or $V > V_{eq}$) provide an option between the points (V_j , pH_j) on the titration curve chosen for evaluation of V_{eq} . However, only the option $V < V_{eq}$ is advisable. It results from the limited pH range where glass indicator electrode appears (favourable, from analytical viewpoint) linear E versus pH relationship,

$$E = E_{0H}^* - S \cdot pH \quad (4)$$

The S changes, $S = S(pH)$, observed at higher pH values, are affected mainly by acid-base properties of $\equiv \text{Si-O-H}$ surface groups and interfering action of different cations that act as complexing species. Similar remarks refer, generally, to X indicator electrodes. For this reason, further discussion will be confined to the V -interval where $V < V_{eq}$ (back titrations will not be considered).

Within defined pX range, the voltage E in the system with the indicator electrode is expressed by linear relationship

$$E = E_{0X}^* \pm \left(\frac{S}{u} \right) \cdot pX \quad (5)$$

("+" for anions, "-" for cations) where E_{0X}^* value is assumed constant in a measuring cell considered, $pX = -\log x$, $x = f_X \cdot [X]$ is the activity of X-ions, $u = 1, 2, \dots$ For

$X=H^+(u=1)$ one gets the Eq. (4). From (2) and (4) we have $pH = (E_{0H}^* - E)/S$ and then

$$G_a^* = (V_0 + V) \cdot 10^{E/S} \\ = a^* \cdot (V_{eq} - V) \quad (a^* = C \cdot f_H \cdot 10^{E_{0H}^*/S}) \quad (6)$$

Although any of the terms a and a^* have a defined significance (Eqs. (2) and (6)), they can be chosen arbitrarily (asterisked terms refer to E -values registered); a and a^* values affect the ordinate scale and a due scaling is sometimes done in graphical procedure of V_{eq} location [7,8]. The values for a and a^* are constant if the assumptions of temperature and ionic strength (I) constancy are valid.

Referring now to the system where the precipitate AgX characterised by solubility product $K_{soX} = [Ag][X]$ is formed during titration of V_0 ml of C_0 mol l⁻¹ NaX ($X = Cl, Br, I$) with V ml of C mol l⁻¹ AgNO₃, we get the approximate equation [8,9]

$$C(V_{eq} - V) = (V_0 + V) \cdot ([X] - [Ag]) \quad (7)$$

The approximations resulted from omission of complexes AgX_i^{+1-i} and $Ag(OH)_j^{+1-j}$ ($i, j = 1, 2, \dots$) [10], see Fig. 1. At $[X] \gg [Ag]$, from (7) we get the relation

$$(V_0 + V) \cdot 10^{-pX} = a_X \cdot (V_{eq} - V) \quad (8)$$

where $a_X = C \cdot f_X$, $pX = -\log(x)$, $x = f_X \cdot [X]$ is the activity of X^{-1} ions. The pX values can be recorded with a due ion-selective X-indicator electrode. Setting $E = E_{0X}^* + S \cdot pX$ (at $u = 1$), we have the formula

$$(V_0 + V) \cdot 10^{-E/S} \\ = a^* \cdot (V_{eq} - V) \quad (a^* = C \cdot f_X \cdot 10^{E_{0X}^*/S}) \quad (9)$$

applicable when E is recorded.

The validity of approximations done in the simplified formula (7) for $X = Cl$ can be checked out on the basis of equilibrium analysis made with use of concentration, charge and electron balances and equilibrium constants. For the system where V_0 ml of C_0 mol l⁻¹ NaCl is titrated with V ml of C mol l⁻¹ AgNO₃ one can formulate the charge and concentration balances involving all soluble species $AgCl_i^{+1-i}$ ($i = 1,$

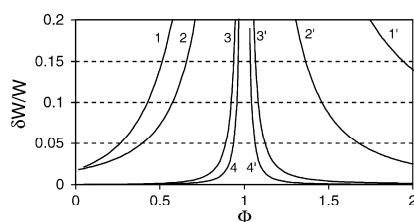


Fig. 1. Plots of $\delta W/W$ vs. Φ relationships; $W = |C(V_{eq} - V)/(V_0 + V)|$, $\delta W = |y - [Ag]|$ for $V < V_{eq}$ or $\delta W = |y + [Cl]|$ for $V > V_{eq}$, where $y = \sum_{i=2}^4 (i-1)[AgCl_i] - \sum_{j=2}^3 [Ag(OH)_j]$; $C_0 = 10^{-4}$ mol l⁻¹, $C = 10^{-4}$ mol l⁻¹ (curves 1, 1'); $C_0 = 10^{-4}$ mol l⁻¹, $C = 10^{-3}$ mol l⁻¹ (curves 2, 2'); $C_0 = 10^{-3}$ mol l⁻¹, $C = 10^{-3}$ mol l⁻¹ (curves 3, 3'); $C_0 = 10^{-3}$ mol l⁻¹, $C = 10^{-2}$ mol l⁻¹ (curves 4, 4').

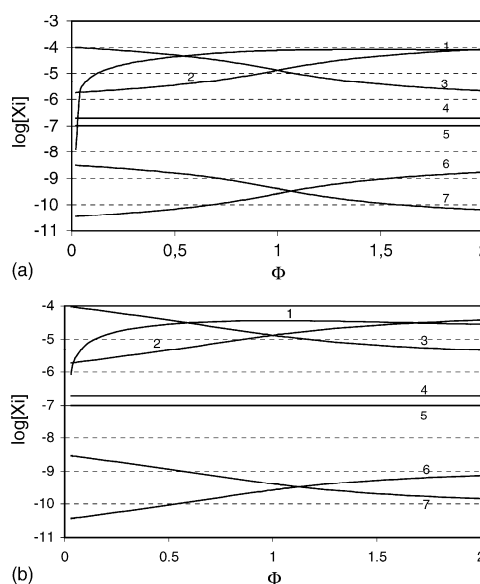


Fig. 2. Plots of $\log[X_i]$ vs. Φ relationships for different species X_i ($i = 1, \dots, 7$) at (a) $C_0 = 10^{-4}$ mol l⁻¹, $C = 10^{-3}$ mol l⁻¹ and (b) $C_0 = 10^{-4}$ mol l⁻¹, $C = 10^{-4}$ mol l⁻¹; 1 – AgCl (precipitate); 2 – Ag⁺; 3 – Cl⁻; 4 – AgCl (soluble complex); 5 – H⁺; 6 – AgOH; 7 – AgCl₂⁻.

2, 3, 4; $\log K_i = 3.04, 5.24, 5.04$ and 6.14) and $Ag(OH)_i^{+1-i}$ ($i = 1, 2, 3$; $\log K_i^{OH} = 2.3, 3.6$ and 4.8) and the precipitate AgCl ($pK_{so} = 9.75$), see Fig. 2 (plots for $Ag(OH)_2^-$, $Ag(OH)_3^{2-}$, $AgCl_3^{2-}$ and $AgCl_4^{3-}$ are beyond the frame of the figure).

The Gran methods can also be applied to complexo(nometric) titrations. Let us assume $[M] \gg \sum_j [M(OH)_j]$ (it is the case frequently valid at lower pH). Then writing the concentration balances (in terms of notation applied for conditional stability constants purposes); $[M] + [ML^*] = C_0 \cdot V_0 / (V_0 + V)$, $[L^*] + [ML^*] = C \cdot V / (V_0 + V)$ and setting $C_0 \cdot V_0 = C \cdot V_{eq}$, $E = E_0^* - (S/u) \cdot pM$, for $V < V_{eq}$ and $[M] \gg [L^*]$, we get the relation

$$(V_0 + V) \cdot 10^{u \cdot E/S} = a_M^* \cdot (V_{eq} - V) \quad (10)$$

applicable for measurements made with use of M-selective indicator electrode.

The formulae (2), (6), (9) and (10) were applied to evaluate V_{eq} according to Gran II method. It should be noticed that in all instances where E has been recorded, the knowledge of the true S value is required.

The equation for titration curve, related to V_0 ml C_0 mol l⁻¹ HL titrated with C mol l⁻¹ NaOH (termed as the Hofstee equation [11]), was transformed into the form [12]

$$V_{eq} - V = \frac{V[H]}{k_1} + (V_0 + V) \left(\frac{[H]}{k_1} + 1 \right) \frac{[H] - K_w/[H]}{C} \quad (11)$$

1244

T. Michałowski et al. / Talanta 65 (2005) 1241–1253

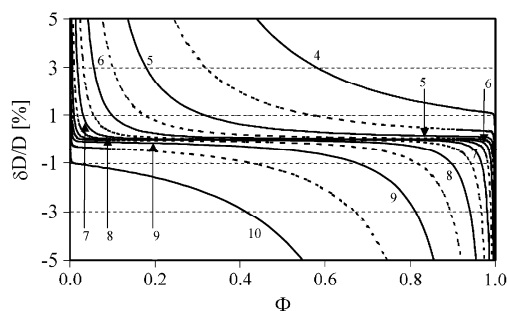


Fig. 3. The $\delta D/D$ [%] vs. Φ relationships plotted for different $pK_1 = -\log k_1$ values at $V_0 = 100$ ml $C_0 = 0.01$ mol l⁻¹ HL, $C = 0.1$ mol l⁻¹ NaOH. Number at the corresponding curve indicates pK_1 value.

Let us denote $V_{eq} - V = D$, $\delta D = (V_0 + V)([H]/k_1 + 1) ([H] - K_w/[H])/C$. On the basis of Fig. 3 one can define pK_1 for an acid HL and V -range for NaOH where the simplified relation

$$V_{eq} - V = \frac{V[H]}{k_1} \quad (12)$$

is valid within defined tolerance limits; $(\delta D)/D \ll 1$ for moderately weak acids, $5 < pK_1 < 9$ (see also [13,14]). Then Eq. (12) can be presented in the form

$$V \cdot 10^{-pH} = a \cdot (V_{eq} - V) \quad (a = f_H \cdot k_1) \quad (13)$$

adaptable for Gran II method; the titration should be made at constant ionic strength. Note that, for moderately weak acids HL, $pH = pK_1$ occurs at $\Phi \cong 0.5$. As results from Fig. 3, the application of the Gran II method requires a rejection of some points (V_j , pH_j) obtained from measurements [15].

2.2. Original and modified Gran I method

From Eq. (2) we obtain:

$$\ln 10 \cdot pH = \ln(V_0 + V) - \ln(V_{eq} - V) - \ln a \quad (14)$$

For any sequence of two points: (V_j , pH_j) and (V_{j+1} , pH_{j+1}), obtained from pH metric titration, we have

$$\ln 10 \cdot pH_j = \ln(V_0 + V_j) - \ln(V_{eq} - V_j) - \ln a$$

and

$$\ln 10 \cdot pH_{j+1} = \ln(V_0 + V_{j+1}) - \ln(V_{eq} - V_{j+1}) - \ln a$$

and then

$$\begin{aligned} \ln 10 \cdot (pH_{j+1} - pH_j) \\ = \ln \left(\frac{V_0 + V_{j+1}}{V_0 + V_j} \right) - \ln \left(\frac{V_{eq} - V_{j+1}}{V_{eq} - V_j} \right) \end{aligned} \quad (15)$$

Setting the identities: $V_0 + V_{j+1} = V_0 + V_j + V_{j+1} - V_j$ and $V_{eq} - V_{j+1} = V_{eq} - V_j - (V_{j+1} - V_j)$ in (15), we get:

$$\ln 10 \cdot (pH_{j+1} - pH_j) = \ln(1 + x_j) - \ln(1 - x'_j) \quad (16)$$

where

$$x_j = \frac{V_{j+1} - V_j}{V_0 + V_j} \quad \text{and} \quad x'_j = \frac{V_{j+1} - V_j}{V_{eq} - V_j} \quad (17)$$

Further transformation of (16) needs some simplifying assumptions. In the original papers, referred to Gran I method, the approximation

$$\ln(1 + x) \cong x \quad (18)$$

of the series expansion

$$f_\infty(x) = \ln(1 + x) = \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \cdot \frac{x^{j+1}}{j+1} \quad (19)$$

has been factually introduced. The approximation (18) is valid for $|x| \ll 1$, whereas the modification in the Gran I method, based on the more accurate approximation [16],

$$\ln(1 + x) \cong \frac{x}{(1 + x/2)} \quad (20)$$

does not need such a stringent requirement. Note that the formula (20) can be primarily obtained from the approximation involving two first terms in the resolution (19), i.e. $\ln(1 + x) \cong x - x^2/2 = x \cdot (1 - x/2) = x \cdot (1 - x^2/4)/(1 + x/2) \cong x/(1 + x/2)$ valid at $|x| \ll 1$. From Table 1 we see that, at $x \leq 0.4$, the difference between $\ln(1 + x)$ and $x/(1 + x/2)$ is less than 1%, whereas the difference between $\ln(1 + x)$ and x (related to original version of Gran I method) is ca. 19%; at $x = 1$, the differences are ca. 4 and 44%, respectively. This means that the assumption $|x| \ll 1$ is greatly weakened in the case of the modified approach and testifies very well about the validity (robustness) of the approximation (20). A comparison of Eq. (20) ($-\delta_2 = 3.82$ at $x = 1$, Table 1) with the approximative sum $f_n(1) = \sum_{j=0}^{n-1} (-1)^j / (j+1)$ related to Eq. (19) and calculated for $x = 1$ ($\ln 2 = 0.69315$) leads to conclusion that approximation (20) is better than the expansion of $\ln(1 + x)$ into Maclaurin's series involving 18 first terms (!), as indicated in Table 2 [17]. Setting (17) and (18) in Eq. (16) we have, by turns,

$$(pH_{j+1} - pH_j) \cdot \ln 10 \cong x_j + x'_j$$

$$y_j \cong \alpha \cdot (V_{eq} - V_j) + \varepsilon_j \quad (21)$$

where

$$y_j = (V_0 + V_j)^{-1} \cdot \frac{V_{j+1} - V_j}{pH_{j+1} - pH_j} \quad \alpha = \frac{\ln 10}{V_0 + V_{eq}} \quad (22)$$

and ε_j refers to the random errors. Setting (17) and (20) in Eq. (16) we have, by turns

Table 1

Errors [%] involved with approximations (18) and (20); $\delta_k(x) = f_k(x)/\ln(1+x) - 1$; $f_1(x) = x$, $f_2(x) = x/(1+x/2)$

x	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
δ_1 (%)	2.5	4.9	9.7	14.3	18.9	23.3	27.6	31.9	36.1	40.2	44.2
$-\delta_2$ (%)	0.02	0.07	0.27	0.57	0.93	1.34	1.80	2.28	2.78	3.30	3.82

Table 2

Values for $\delta = f_n(1)/\ln 2 - 1$ (%) found for different number of terms involved in extensions for $\ln(1+x)$ in series at $x=1$; $f_n(1) = \sum_{j=0}^{n-1} (-1)^j / (j+1)$

n	1	2	...	9	10	...	18	19	...
$f_n(1)$	1	0.5	...	0.7456	0.6456	...	0.6661	0.7188	...
δ_n (%)	44.2	-27.9	...	7.6	-6.9	...	-3.9	3.7	...

$$\ln 10 \cdot (\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j) = \frac{(V_{j+1} - V_j)/(V_0 + V_j)}{1 + 1/2 \cdot (V_{j+1} - V_j)/(V_0 + V_j)} + \frac{(V_{j+1} - V_j)/(V_{\text{eq}} - V_j)}{1 - 1/2 \cdot (V_{j+1} - V_j)/(V_{\text{eq}} - V_j)} \quad (23)$$

$$\ln 10 \cdot \frac{\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j}{V_{j+1} - V_j} = \frac{1}{V_0 + V_j^m} + \frac{1}{V_{\text{eq}} - V_j^m} \quad (24)$$

where

$$V_j^m = \frac{V_j + V_{j+1}}{2} \quad (25)$$

(m – for modified). After further transformations of (24) we get finally

$$Y_j = \alpha \cdot (V_{\text{eq}} + V_j^m) + \varepsilon_j \quad \left(\alpha = \frac{\ln 10}{V_0 + V_{\text{eq}}} \right) \quad (26)$$

where

$$Y_j = (V_0 + V_j^m)^{-1} \cdot \frac{V_{j+1} - V_j}{\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j} \quad (27)$$

Applying similar procedure to Eq. (13) we get, by turns,

$$\ln 10 \cdot \text{pH} = \ln V - \ln(V_{\text{eq}} - V) - \ln a$$

$$\text{pH}_j \cdot \ln 10 = \ln V_j - \ln(V_{\text{eq}} - V_j) - \ln a$$

$$\text{and } \text{pH}_{j+1} \cdot \ln 10 = \ln V_{j+1} - \ln(V_{\text{eq}} - V_{j+1}) - \ln a$$

$$(\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j) \cdot \ln 10 = \ln \left(\frac{V_{j+1}}{V_j} \right) - \ln \left(\frac{V_{\text{eq}} - V_{j+1}}{V_{\text{eq}} - V_j} \right) \quad (28)$$

Then setting $V_{j+1} = V_j + V_{j+1} - V_j$ and $V_{\text{eq}} - V_{j+1} = V_{\text{eq}} - V_j - (V_{j+1} - V_j)$, from (28) we have:

$$(\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j) \cdot \ln 10 = \ln \left(1 + \frac{V_{j+1} - V_j}{V_j} \right) - \ln \left(1 - \frac{V_{j+1} - V_j}{V_{\text{eq}} - V_j} \right)$$

$$(\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j) \cdot \ln 10 = \frac{(V_{j+1} - V_j)/V_j}{1 + 1/2 \cdot (V_{j+1} - V_j)/V_j} + \frac{(V_{j+1} - V_j)/(V_{\text{eq}} - V_j)}{1 - 1/2 \cdot (V_{j+1} - V_j)/(V_{\text{eq}} - V_j)}$$

and finally

$$(V_j^m)^{-1} \cdot \frac{V_{j+1} - V_j}{\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j} = \alpha \cdot (V_{\text{eq}} - V_j^m) \quad \left(\alpha = \frac{\ln 10}{V_{\text{eq}}} \right) \quad (29)$$

where V_j^m is expressed by Eq. (25). Taking two successive points (V_j, E_j) and (V_{j+1}, E_{j+1}) , from Eqs. (10) and (20) we get the relation

$$Y_j = (V_0 + V_j^m)^{-1} \cdot \frac{V_{j+1} - V_j}{E_{j+1} - E_j} = -\alpha^* \cdot (V_{\text{eq}} - V_j^m) + \varepsilon_j \quad \left(\alpha^* = \ln 10 \cdot \frac{u/S}{V_0 + V_{\text{eq}}} \right) \quad (30)$$

Eqs. (29) and (30) and the related formulae derived from the other ones (Eqs. (6), (9) and (10)) with use of the approximation (20) applied are not ‘loaded’ by coarse errors and simplifications met in the original paper [18].

Eq. (30) can be rewritten into the form $Y_j = a - b \cdot V_j^m + \varepsilon_j$, where $a = -\alpha^* V_{\text{eq}}$, $b = -\alpha^*$. The parameters a and b are determined according to the least squares method and then $V_{\text{eq}} = a/b$ is calculated.

2.3. Calculations of V_{eq} according to least squares method

Eq. (26) can be rewritten into the form of linear regression equation

$$Y_j = \beta - \alpha \cdot V_j^m + \varepsilon_j \quad (j = 1, \dots, N) \quad (31)$$

where: $\beta = \alpha \cdot V_{\text{eq}}$, N is the number of experimental points (V_j, pH_j) . The parameters α and β in (31) can be obtained

according to the least squares method, i.e. the sum of squares

$$SS = \sum_{j=1}^N (Y_j - \beta + \alpha \cdot V_j^m)^2 \quad (32)$$

is minimised; then $V_{\text{eq}} = \beta/\alpha$. Moreover, greater portions of titrant can be applied (a relative error in evaluation of successive portions is thus diminished) in the procedure of evaluation of the V_{eq} value.

Similar approach to the subject in question has been applied for determination of molar concentrations C_{02} and C_{03} of Fe(II) and Fe(III), respectively, in V_0 ml of the sample titrated with C mol l⁻¹ KMnO₄ were determined (speciation) from a single potentiometric titration, using the formulae [19]:

$$C_{02} = 2.5 \cdot \frac{C}{V_0} \cdot \left\{ \left[\left(\frac{Q}{R} \right)^2 + 4 \cdot \frac{P}{R} \right]^{1/2} + \frac{Q}{R} \right\}$$

and

$$C_{03} = 2.5 \cdot \frac{C}{V_0} \cdot \left\{ \left[\left(\frac{Q}{R} \right)^2 + 4 \cdot \frac{P}{R} \right]^{1/2} - \frac{Q}{R} \right\} \quad (33)$$

The values for Q/R and P/R are determined according to least squares method applied to the regression equation (see Eq. (25))

$$\frac{V_{j+1} - V_j}{E_{j+1} - E_j} = P + Q \cdot V_j^m - R \cdot (V_j^m)^2 + \varepsilon_j \quad (34)$$

2.4. General remarks on the Gran methods

On the basis of the formulae derived above, one can summarise serious limitations inherent in the original Gran I method and some drawbacks of the Gran II method. In this context, the advantages of the modified Gran I method will be emphasised.

The Gran methods should be considered as a particular case of the standard addition method. In this respect, let us remember that the inequalities: $|x_j| \ll 1$ and $|x_j'| \ll 1$ were necessarily required in the original Gran I method applied for the dataset (V_j, pH_j) or (V_j, E_j) taken for calculations; it justified the approximation (18) applied in there. In practice, the inequality $|x_j| \ll 1$ is always fulfilled in sufficient degree whereas the inequality $|x_j'| \ll 1$ is valid if the volumes V_j too close to V_{eq} are omitted in calculation of the V_{eq} value, see Fig. 4; otherwise, the original Gran I method gives biased results for V_{eq} . Probably, for this reason, the Gran II method (not the original Gran I method) has been usually applied in the related papers; some of them concern alkalinity measurements, e.g. [20,21]. It should also be noticed that the approximation (18) has not been specified explicitly in the original paper [1] and elsewhere. The approximation (20) offers far better

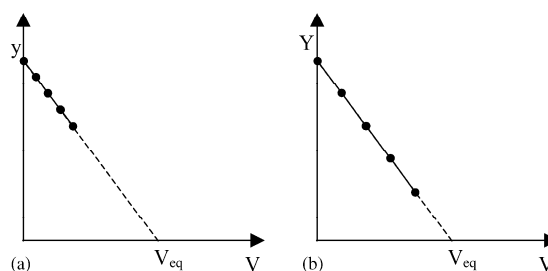


Fig. 4. Graphical depiction of differences between (a) original and (b) modified Gran I method.

results for V_{eq} , not loaded by a great systematic error. The error $|\delta_2|$ related to $x_j' = 1$, i.e. $V_{\text{eq}} - V_j' = V_{j+1} - V_j$, is smaller than $|\delta_2|$ calculated at $x_j' = 0.1$ on the basis of the simplified formula (18), see Table 1.

The principal idea of the Gran I method (not its realisation) offers some advantages over Gran II method, especially when E (Eq. (5)) is registered. The Gran II method requires exact S value to be determined for an indicator electrode used in potentiometric titrations, see Eqs. (6), (9) and (10). The real S value differs, as a rule, from the $(RT/F) \cdot \ln 10$ value calculated from the Nernst equation, as has been clearly indicated e.g. in ref. [9]. Such a necessity does not take place when the Gran I method, particularly in its modified form (Eq. (30)), is applied.

Another approaches to the Gran I method were also done. For example, the $(\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j)/(V_{j+1} - V_j)$ versus $V_{\text{m}}^* = (V_j + V_{j+1})/2$ relationship proposed in another Gran paper [5] is inappropriate in context with Eqs. (26), (29) and (30). This inapplicability is evident in the light of preliminaries done in the introductory part of this paper [5], where the correction for volume change during the titration is indispensable. In this respect, the problem is somewhat similar to one considered in the papers [9,16], where the regression equation

$$\left(1 + \frac{V}{V_0} \right)^3 \cdot E = \sum_{i=0}^3 A_i \cdot V^i$$

derived from the related balances, has been applied. In this context, small volume increments $V_{j+1} - V_j$ of titrant were required, e.g. in the Yan method [14,22], based on the formula

$$E = \sum_{i=0}^3 A_i' \cdot V^i$$

Prone to error approach in the subject in question was also done in ref. [18], where the changes in volume of the system, affected by the titrant addition, were neglected.

The difficulties arising when Gran II method is applied to potentiometric titrations caused that this method appears to be useful mainly in pH metric titrations, where determination of S value is not needed. Particularly, the systems with

a weak monoprotic acid HL involved have been considered in numerous papers, quoted extensively in [5,14,16,23]. For example, the system obtained by titration of V_0 ml of (standardised, $C_0 \text{ mol l}^{-1}$) HL with V ml of $C \text{ mol l}^{-1}$ solution of the same acid (HL, sample tested) is described by equation

$$y = \left(\frac{[\text{H}]}{[\text{H}]} - \frac{K_w}{[\text{H}]} \right) (V_0 + V) \left(\frac{[\text{H}]}{k_1} + 1 \right) = C_0 \cdot V_0 + C \cdot V \quad (35)$$

The auxiliary variable y is the linear function of V , with C as the slope in co-ordinates (V, y) [24,25]. A particular case, $y = C \cdot V$ ($C_0 = 0$ in Eq. (35)), refers to addition of V ml of $C \text{ mol l}^{-1}$ HL (sample tested) into pure water or an inert electrolyte (e.g. KCl). The exact value for k_1 (and K_w , if the inequality $[\text{H}] \gg [\text{OH}]$ is not fulfilled) must be known beforehand and concentrations of hydrogen ions (not activities determined from pH measurements) should be considered [26]. Different rearrangements of the equation $y = C \cdot V$, considered together with Eq. (35), enable to determine k_1 and C from a more generalised straight line, $Y = a + b \cdot X$ [25], although the difficulties arising from the discrepancy between activity and concentration of hydrogen ions are still actual.

Some algorithms applied for V_{eq} evaluation, involved in the so-named Hofstee, EKVOLL and QUOTEX methods (cited in [5]), were based on the formula [27]

$$V_{\text{eq}} = V_j + \frac{V_j - V_i}{a_{ij} - 1} \quad (36)$$

derived from Eq. (11), see [14]. In order to overcome the difficulties indicated above, some empirical corrections (extension in series) were done [5].

Another approach to the Gran II method has been done in the papers [28] where V_0 ml of the titrand containing k bases $B_{(i)}$ ($C_i \text{ mol l}^{-1}$, $i=1, \dots, k$) is titrated with V ml of a strong monoprotic acid HA ($C \text{ mol l}^{-1}$). Arranging the bases in a sequence starting from the strongest up to the weakest one and denoting

$$C_i \cdot V_0 = C \cdot (V_{\text{eq}i} - V_{\text{eq}i-1}) \text{ for } i \in < 1, k >, V_{\text{eq}0} \equiv 0 \quad (37)$$

we have the balances:

$$[\text{HB}_{(i)}] + [\text{B}_{(i)}] = C \cdot \frac{V_{\text{eq}i} - V_{\text{eq}i-1}}{V_0 + V},$$

$$[\text{HB}_{(1)}] + [\text{B}_{(1)}] = C \cdot \frac{V_{\text{eq}1}}{V_0 + V} \quad (38)$$

$$[\text{A}] = \frac{C \cdot V}{V_0 + V}, \quad \sum_{i=1}^k [\text{HB}_{(i)}] = [\text{OH}] - [\text{H}] + [\text{A}]$$

In Eq. (38), $V_{\text{eq}i}$ is the total volume of the titrant added at the equivalence point related to the i th base, $B_{(i)}$. Setting $K_{B_i} = [\text{HB}_{(i)}][\text{OH}]/[\text{B}_{(i)}]$ for $\text{B}_{(i)} + \text{H}_2\text{O} = \text{HB}_{(i)} + \text{OH}^-$

and denoting $\psi_i = K_{B_i}/(K_{B_i} + [\text{OH}])$, after rearranging the terms we get, by turns,

$$\begin{aligned} \psi_1 \cdot V_{\text{eq}1} + \sum_{i=2}^k \psi_i \cdot (V_{\text{eq},i} - V_{\text{eq},i-1}) \\ = \frac{([\text{OH}] - [\text{H}]) (V_0 + V)}{C} + V \\ F_1 = V_{\text{eq}1} \cdot K_{B1} - V \cdot K_{B1} \\ = ([\text{OH}] - [\text{H}]) \cdot (V_0 + V) \cdot \frac{(K_{B1} + [\text{OH}])}{C} + V \cdot [\text{OH}] \\ - \sum_{i=2}^k \psi_i \cdot (V_{\text{eq},i} - V_{\text{eq},i-1}) \cdot (K_{B_i} + [\text{OH}]) \quad (39) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{j-1} \psi_i \cdot (V_{\text{eq},i} - V_{\text{eq},i-1}) + \psi_j \cdot (V_{\text{eq},j} - V_{\text{eq},j-1}) \\ + \sum_{i=j+1}^k \psi_i \cdot (V_{\text{eq},i} - V_{\text{eq},i-1}) \\ = ([\text{OH}] - [\text{H}]) \frac{(V_0 + V)}{C} + V \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_j = K_{B_j} \cdot V_{\text{eq}j} - K_{B_j} \cdot V = ([\text{OH}] - [\text{H}]) (V_0 + V) \\ \times \frac{(K_{B_j} + [\text{OH}])}{C} + V[\text{OH}] + K_{B_j} \cdot V_{\text{eq},j-1} \\ - \left[\sum_{i=1}^{j-1} \psi_i \cdot (V_{\text{eq},i} - V_{\text{eq},i-1}) \right. \\ \left. + \sum_{i=j+1}^k \psi_i \cdot (V_{\text{eq},i} - V_{\text{eq},i-1}) \right] \cdot (K_{B_j} + [\text{OH}]) \quad (40) \end{aligned}$$

where ψ_1 and $V_{\text{eq}1}$ (index $i=1$) refer to the strongest base $B_{(1)}$. This approach to the problem in question, expressed by Eqs. (39) and (40), has followed earlier papers [29,30]. Among others, a voluminous (complicated) approach done in the paper [29], related, among others, to polyprotic acids and its salts, can be easily simplified and generalised on more complex acid–base systems provided that the idea of Simms constants, considered e.g. in ref. [31], is applied. For example, in the system where a base L^{-n} form protonated species $\text{HL}^{1-n}, \dots, \text{H}_q\text{L}^{1-q-n}$ (e.g. $n=4$ and $q=6$ for EDTA) one can define the function $\bar{n} = \sum_{j=1}^q i \cdot [\text{H}_i\text{L}]/\sum_{i=0}^q [\text{H}_i\text{L}]$ and write the useful expressions [16] for \bar{n} or $q-\bar{n}$ in terms of Simms constants γ_j or g_j , namely:

$$\bar{n} = \sum_{i=1}^q \left(\frac{[\text{OH}]}{\gamma_i} + 1 \right)^{-1}$$

$$q - \bar{n} = \sum_{i=1}^q \left(\frac{[H]}{g_i} + 1 \right)^{-1}$$

where $g_i = K_w/\gamma_i$.

2.5. Verification of titrimetric data

It is expected that the values obtained for V_{eq} need some verification. As the verification criterion, some analytical or physicochemical data were already applied. For example, the solubility product (K_{s0}) for **AgCl** and E_0^* values were evaluated from results of potentiometric titration of Cl^- ions with $AgNO_3$ solution [12]. In other instances, the concentration of complexing agent, considered as an internal standard, has been applied as a criterion of reliability of results obtained for stability constants of complexes. A special case of correlation analysis has been applied for this purpose that enables unbiased a priori values for equilibrium constants to be obtained on the basis of biased results found in separate titrations [32–35].

The Gran methods are among linearisation methods best known in literature devoted to location of equivalence volume (V_{eq}) in titrimetric methods of analysis. These methods are less affected by kinetic phenomena occurred at electrodes and in the bulk solution than those based on the inflection point location, characterised by lowest standard deviation [13] and the greatest informative content [36,37]. The reliable results are obtained if the titrations are carried out in *quasistatic* manner; otherwise, biased results are obtained.

3. Other linearisation methods

Similar advantageous properties can be ascribed to other, more contemporary linearisation methods. For example, the pH-static titration method, reactivated lately by Macca [38,39] for simplest complexometric titrations, can be extended on other areas of titrimetric analyses performed in more complex systems. Some examples of a more rigorous approach to the problem in question will be presented below. Among others, an example of multicomponent analysis will be considered.

Further part of the paper provides a more generalised approach to the method elaborated recently by Ni [40,41]. The approach refers to more complex systems with extended class of acids and salts involved.

3.1. pH-static titration

3.1.1. Principle of the method

The analytical procedure known as pH-static titration is based on several steps involving:

- preparation of V_D ml of titrand (D);
- pH adjusting of D to a pre-assumed pH_0 value by addition of an adjusting (AD) solution (acid or base);

- alternate addition of small portions ΔV_{Pj} ml of the primary titrant (PT) followed, repeatedly, by titration ΔV_{Aj} ml of auxiliary titrant (AT).

V_X ml of a sample containing C^*_X mol l^{-1} X is treated with V_B ml of C^*_B mol l^{-1} solution of a buffering species (B) (and other species, if necessary) and filled up to the mark (V_F ml) with distilled water. Then V_D ml of the titrand D containing X and B, with molar concentrations $C_X = C^*_X \cdot V_X/V_F$ and $C_B = C^*_B \cdot V_B/V_F$, is treated with ΔV_{AD} ml of AD solution that adjusts its pH to a pre-assumed pH_0 value. The volume $V_D + \Delta V_{AD}$ ml of D + AD solution, with $pH = pH_0$ value, is treated first with a portion ΔV_{P1} ml of C_P mol l^{-1} PT and the pH_0 value is restored by titration with ΔV_{A1} ml of C_A mol l^{-1} AT; this procedure is repeated $N-1$ times. A flow diagram for pH-static titration of cyanide (see Section 3.1.2.1), considered as an example, is depicted in Fig. 5. The summary volumes of PT and AT added at j th

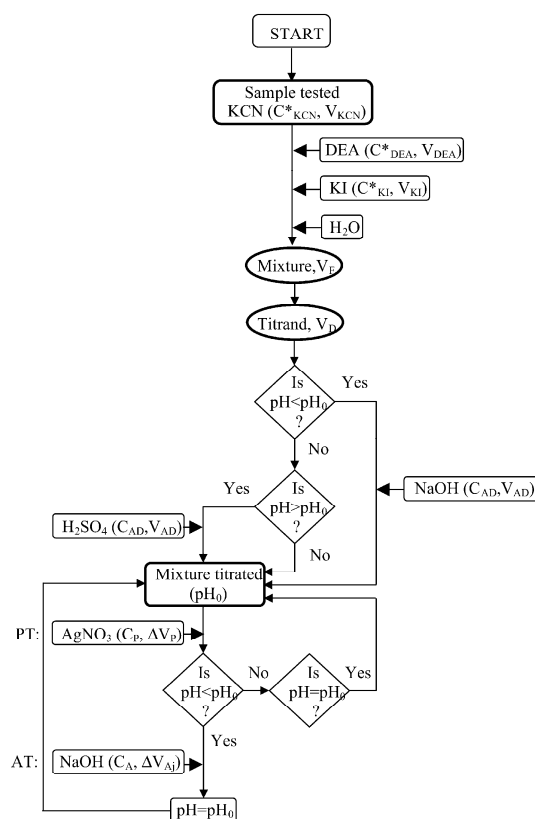


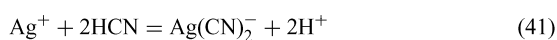
Fig. 5. Flow diagram for pH-static titration, related to the (modified) Liebig–Deniges method (Section 3.1.2.1); $C_{KCN} = C^*_{KCN} \cdot V_{KCN}/V_F$, $C_{DEA} = C^*_{DEA} \cdot V_{DEA}/V_F$, $C_{KI} = C^*_{KI} \cdot V_{KI}/V_F$ concentrations of KCN, DEA and KI in D; NaOH or H_2SO_4 used as AD; $AgNO_3$ as PT, NaOH as AT. For further details see text.

point $((V_{Pj}, V_{Aj}) | j=1, \dots, N)$ are:

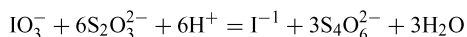
$$V_{Pj} = \sum_{i=1}^j \Delta V_{Pi} \quad \text{and} \quad V_{Aj} = \sum_{i=1}^j \Delta V_{Ai}$$

The points are arranged along a broken line (curve) plotted on a plane with co-ordinates (V_P, V_A) . In mono-component analyses, the curve consists of (or contains) two rectilinear parts intersecting at the point whose abscissa corresponds to the equivalence (eq) volume, $V_P \cong V_{eq}$. The shape of the pH-static titration curves thus obtained resemble the ones obtained in corrected (dilution effect) spectrophotometric, conductometric, thermometric (enthalpimetric), radiometric titrations and in titrations made according to surface acoustic wave (SAW) method [42]. All the titrations provide a kind of indicative method of V_{eq} location [43], in contradistinction to the Gran (I and II) extrapolative methods. As a rule, in the pH-static titration it is assumed that $\Delta V_{Pj} = \Delta V_{P1}$, i.e. $V_{Pj} = j \cdot \Delta V_{P1}$ for $j=1, \dots, N$ and, moreover, $V_{eq} \approx V_{PN}/2$, i.e. V_{eq} is not far from the value $N/2 \cdot \Delta V_{P1}$.

The pH-static titrations are adaptable to the systems where protons are evolved or consumed as a result of PT addition into the system considered. For example, protons are evolved in reactions:



related to the systems considered in Section 3.1.2.1 and 3.1.2.3. Protons are consumed e.g. in the reaction



where $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ acts as a strong base [44,45].

3.1.2. Examples of pH-static titration

To illustrate some possibilities of pH-static titration, two methods of cyanide determination and one multicomponent analysis will be presented. The titration curves and the plots representing pH changes during pH-static titration specified below were plotted on the basis of calculations made according to iteration procedure applied for simulated titrations presented elsewhere [44–48].

3.1.2.1. pH-static titration of cyanide, according to the modified Liebig–Deniges method. In pH-static modification of the Liebig–Deniges method of cyanide titration with AgNO_3 solution, **AgI** (not metastable **AgCN**) is precipitated in close vicinity of the equivalence point ($\phi_{eq} = 0.5$). The point where the precipitation starts, depends on the pH_0 value assumed for the titrand containing the cyanide and diethanolamine (DEA); other silver precipitates are not formed in there. The resulting curve of pH-static titration of KCN + DEA + H_2SO_4 system and the error of cyanide analysis depend on the conditions assumed in the analysis (Table 3). DEA (not NH_3 , as done in the original version of the Liebig–Deniges method) enables additional errors resulting from the volatility of ammonia to

Table 3

pH_0 and the related $\phi = \phi_e$ values corresponding to the points where the solubility product (K_{so}^*) for **AgI** is crossed in conventional (column A) and pH-static (column B) titrations

pH_0	ϕ_e	
	A	B
7.5	0.1641	0.4473
8.0	0.4212	0.4820
8.5	0.4903	0.4936
9.0	0.4968	0.4973
9.5	0.4983	0.4985
10.0	0.4988	0.4988
10.5	0.4989	0.4990

In (A), 50 ml of the solution containing KCN (0.002 mol l^{-1}) + DEA (0.02 mol l^{-1}) + KI (0.002 mol l^{-1}) was adjusted with H_2SO_4 (0.1 mol l^{-1}) to the pre-assumed pH_0 value and then titrated with 0.01 mol l^{-1} AgNO_3 . In (B), the solution with the adjusted pH_0 value has been titrated with 0.01 mol l^{-1} AgNO_3 (as PT) and 0.01 mol l^{-1} NaOH (as AT) added sequentially and alternately.

be avoided (b.p. $115\text{--}120^\circ \text{C}$ for DEA). H_2SO_4 moderates pH_0 value of the titrand.

The pH-static titration curves plotted at different pH_0 values and different concentrations of KCN are presented in Figs. 6 and 7 together with detailed description of the related systems.

3.1.2.2. pH-static titration of cyanide with nickel salt. Another option of cyanide determination is the application of nickel salt as the titrant; Ni^{+2} ions form with cyanide ions a stable complex $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ ($\log K_4 = 31.1$) accompanied by other soluble species $\text{Ni}(\text{CN})_i^{+2-i}$ ($i=1, 2, 3$; $\log K_i = 7.0, 14.0, 22.0$). In order to avoid the precipitation of **Ni(CN)₂** ($\text{p}K_{so} = 8.8$ for $K_{so} = [\text{Ni}^{+2}][\text{CN}^{-1}]^2$) or **Ni(OH)₂** ($\text{p}K_{so1} = 14.7$), a due excess of 5-sulphosalicylic acid as the complexing and buffering ($\text{p}k_3 = 11.6$) agent has been introduced during the titrand (D) preparation. Then

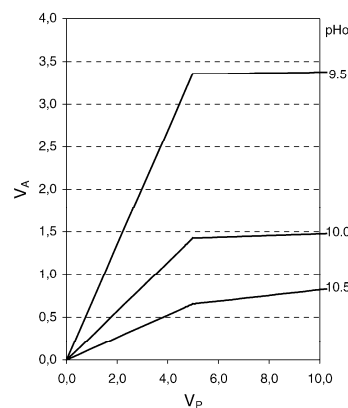


Fig. 6. The pH-static titration curves at indicated pH_0 values; PT = AgNO_3 (0.01 mol l^{-1}), AT = NaOH (0.01 mol l^{-1}); AD = NaOH (0.1 mol l^{-1}) or H_2SO_4 (0.1 mol l^{-1}); D = titrand ($V_D = 50 \text{ ml}$) containing KCN (0.002 mol l^{-1}), DEA (diethanolamine) (0.002 mol l^{-1}), KI (0.002 mol l^{-1}).

1250

T. Michałowski et al. / Talanta 65 (2005) 1241–1253

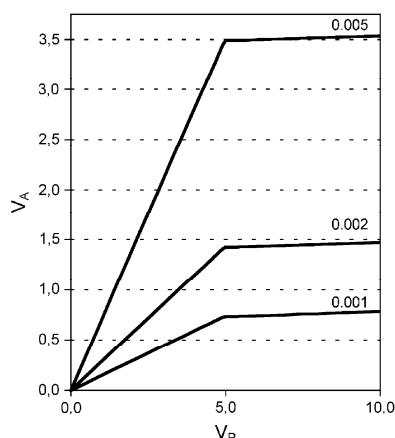


Fig. 7. The pH-static titration curves at $\text{pH}_0 = 10.0$, $C_P/C_{\text{KCN}} = 5$ and indicated C_{KCN} values; PT = AgNO_3 ($C_P \text{ mol l}^{-1}$), AT = NaOH (0.01 mol l^{-1}), AD = H_2SO_4 (0.1 mol l^{-1}); D = titrand ($V_D = 50 \text{ ml}$) containing KCN ($C_{\text{KCN}} \text{ mol l}^{-1}$), TEA (triethanolamine) (0.001 mol l^{-1}), KI (0.02 mol l^{-1}).

$V_D = 50 \text{ ml}$ of D (NaCN (0.004 mol l^{-1}) + 5-sulphosalicylic acid (0.1 mol l^{-1})) (the latter as the buffer-forming substance) was pre-adjusted to the desired pH value with 1 mol l^{-1} NaOH solution and titrated with 0.01 mol l^{-1} NiSO_4 as PT and 0.01 mol l^{-1} NaOH as AT. The resulting titration curves, presented in Fig. 8, are adaptable for location of the end point in the determination of cyanide. The shape of the curves is different from ones presented in Figs. 6 and 7 and elsewhere [38,39]. This method provides an alternative for the spectrophotometric method [49] where (unstable in alkaline media) murexide has been used as indicator.

3.1.2.3. *Multicomponent analysis.* The pH-static titration can be adaptable for multicomponent analysis, as well. As an

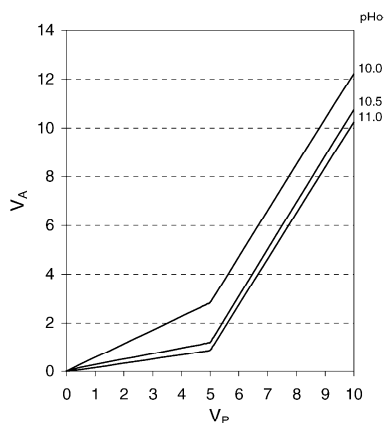


Fig. 8. The ('bared') pH-static titration curves at indicated pH_0 values; PT = NiSO_4 (0.01 mol l^{-1}), AT = NaOH (0.01 mol l^{-1}); AD = NaOH (1.0 mol l^{-1}); D = titrand ($V_D = 50 \text{ ml}$) containing NaCN (0.004 mol l^{-1}), 5-sulphosalicylic acid (0.1 mol l^{-1}).

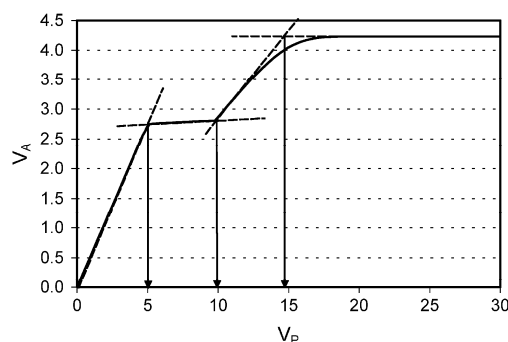


Fig. 9. Plots of pH-static titration in the system specified in the text (Section 3.1.2.3).

example, let us consider 50 ml of titrand (D) containing CaCl_2 (0.001 mol l^{-1}) + H_2S (0.003 mol l^{-1}) + H_3PO_4 (0.003 mol l^{-1}) + H_2SO_4 (0.003 mol l^{-1}) + H_2CO_3 (0.003 mol l^{-1}) + CH_3COOH (0.002 mol l^{-1}) + CH_3COONa (0.001 mol l^{-1}) adjusted to $\text{pH}_0 = 2.50$ with $\Delta V_{\text{AD}} = 3.213 \text{ ml}$ of 0.1 mol l^{-1} NaOH as AD. Then the D+AD system has been titrated alternately with 0.03 mol l^{-1} $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ as PT and 0.1 mol l^{-1} NaOH as AT. The pH-static titration curve presented in Fig. 9 indicates three successive breaking points where precipitation of (1) **PbS** ($\text{p}K_{\text{so}1} = 27.5$), (2) **PbSO₄** ($\text{p}K_{\text{so}2} = 8.0$) and (3) **PbHPO₄** ($\text{p}K_{\text{so}3} = 11.36$) is terminated. The solubility product for **PbCO₃** ($\text{p}K_{\text{so}4} = 13.14$) has not been crossed.

3.1.3. An effect of buffer capacity

As has been stated above, the buffer with moderate buffer capacity is needed in pH-static titration. It enables to keep moderate ΔpH_j values affected by addition of ΔV_{Pj} ml of PT. In order to specify this statement, we refer first to more general, quantitative considerations.

Let δV be the volume corresponding to an elementary change (resolution) in pH, δpH , indicated by digital pH meter. Applying the notations as in Fig. 10, one can formulate

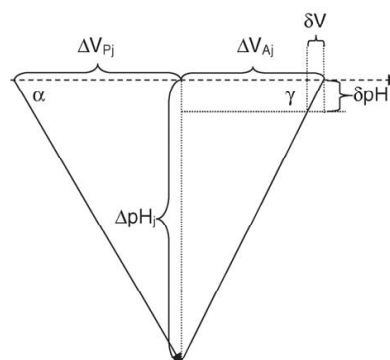


Fig. 10. Presentation of symbols applied in derivation of the formula (46).

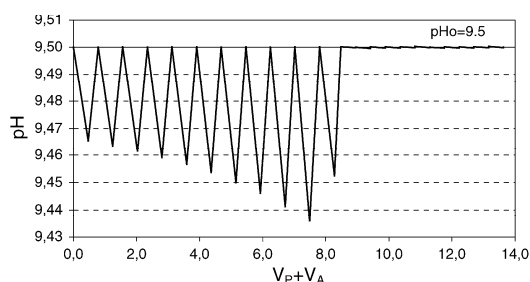


Fig. 11. The pH changes ($\Delta p\text{H}_j$) in pH-static titrations for D + AD system specified in Fig. 6 at $\text{pH}_0 = 9.50$.

the relationships:

$$tg\alpha = \frac{\Delta V_{A1}}{\Delta V_{P1}} = \frac{\Delta V_{Aj}}{\Delta V_{Pj}} = \frac{V_{Aj}}{V_{Pj}} \quad (43)$$

$$tg\gamma_j = \frac{\Delta p\text{H}_j}{\Delta V_{Aj}} = \left(\frac{\delta p\text{H}}{\delta V} \right)_j \quad (44)$$

Then we get, by turns,

$$\Delta V_{Aj} = \Delta V_{Pj} \cdot \frac{V_{Aj}}{V_{Pj}} \quad (45)$$

$$\delta V_{ji} = \delta p\text{H}_j \cdot \frac{\Delta V_{Pj}}{\Delta p\text{H}_j} \cdot tg\alpha_i \quad (46)$$

The pH changes affected by addition of PT and AT into the system presented in Sections 2.1.2.1–2.1.2.3 are plotted in Figs. 11–13.

Referring to Fig. 11, we have $\Delta V_{Aj} = \Delta V_{A1} = 0.466$ ml, $\Delta p\text{H}_j = 0.034 \div 0.064$, $tg\alpha_1 = 3.356/5.0 = 0.671$ at $\text{pH}_0 = 9.5$. Then at $\delta p\text{H} = 0.001$, we get $\delta V_j = 4.9\text{--}9.1$ μl . In other words, δV_j μl of AT makes an elementary pH change, $\delta p\text{H} = 0.001$. In this case, it suggests the AT titration with precision better than $(0.0091/0.466) \cdot 100\% = 2\%$. It explains also the necessity to use buffers with moderate buffer capacity.

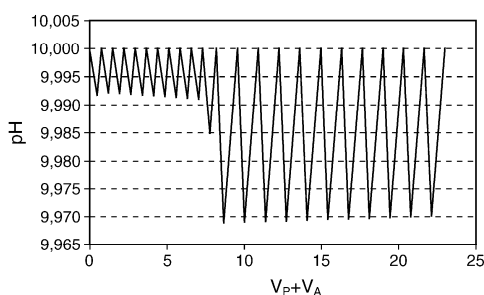


Fig. 12. The pH changes ($\Delta p\text{H}_j$) in pH-static titrations for D + AD system specified in Fig. 8 at indicated $\text{pH}_0 = 10.00$.

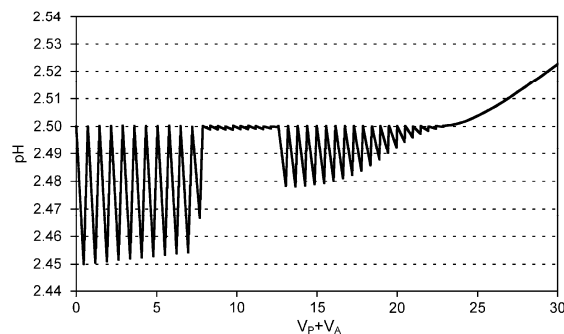


Fig. 13. The pH changes ($\Delta p\text{H}_j$) in pH-static titrations for D + AD system specified in part 3.1.2.3 at $\text{pH}_0 = 2.5$.

3.2. The Ni method

3.2.1. Acid–base titration

Further example provides a titrimetric analysis of an acid–base system represented by V_0 ml of the mixture containing weak acids and its salts, denoted by $M_{ki}H_{ni-ki}L^{(i)}$ ($ki=0, \dots, ni; i=1, \dots, P$) with molar concentrations $C_i \text{ mol l}^{-1}$ and a strong monoprotic acid HB ($C_0 \text{ mol l}^{-1}$). After addition of V ml of $C \text{ mol l}^{-1}$ KOH, from the balances:

$$\sum_{l=0}^{qi} [H_l L^{(i)}] = \frac{C_i V_0}{V_0 + V};$$

$$[M] = \sum_{l=0}^{qi} ki \cdot \frac{C_{0i} V_0}{V_0 + V}; [B] = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V};$$

$$[K] = \frac{CV}{V_0 + V}$$

$$[H] - [OH] + [M] + [K] - [B] = \sum_{i=1}^P \sum_{l=0}^{qi} (ni - l) [H_l L^{(i)}]$$

and applying the identity $ni - ki - ni \equiv (qi - ni) - (qi + ki - ni)$, we get the function similar to one quoted by Ni [41]

$$V = \theta_0 \cdot C^* + \sum_{i=1}^P \theta_i \cdot C_i + \theta_{P+1} \quad (47)$$

where:

$$\theta_0 = \frac{V_0}{C + \beta}$$

$$\beta = \frac{h}{f} - K_w \cdot \frac{f}{h}$$

$$C^* = C_0 - \sum_{i=1}^P (qi + ki - ni) \cdot C_i$$

1252

T. Michałowski et al. / Talanta 65 (2005) 1241–1253

$$\theta_i = V_0 \cdot \frac{qi - ni}{C + \beta} \quad (i = 1, \dots, P) \quad (48)$$

$$\theta_{P+1} = -V_0 \cdot \frac{\beta}{C + \beta}$$

$$\bar{n}i = \frac{\sum_{l=1}^{qi} l[H_l^{(i)}]}{\sum_{l=0}^{qi} [H_l^{(i)}]} = \frac{\sum_{l=1}^{qi} lK_{il}[H]^l}{\sum_{l=1}^{qi} K_{il}[H]^l}$$

$$[H_l L^{(i)}] = K_{il}[H]^l [L^{(i)}], K_w = [H][OH]$$

The mixture of acid–base systems can be ‘homogenised’. It means that an acid–base system consisting the species $H_l L^{(i)}$ ($l=0, \dots, qi$) of a polyprotic acid $H_{ni} L^{(i)}$ can be considered as a sum of monoprotic acids $HL^{(i,k)}$ ($k=1, \dots, qi$) with the same concentration (C_i) and dissociation constants expressed by Simms constants g_{ik} [31] involved in the relation

$$qi - \bar{n}i = \sum_{k=1}^{qi} \left(1 + \frac{h}{g_{ik}}\right)^{-1} \quad (49)$$

specified in Eq. (48). It means that all terms on the right side of Eq. (49) are expressed as a function of $pH = -\log h$. Then denoting $\theta_{0j} = \theta_0(pH_j)$, $\theta_{ij} = \theta_i(pH_j)$, $\theta_{P+1,j} = \theta_{P+1}(pH_j)$ for the points (V_j, pH_j), ($j=1, \dots, N$) of pH metric titration, we get the relation

$$V_j = \theta_0 \cdot C^* + \sum_{i=1}^P \theta_i \cdot C_i + \theta_{P+1} + \varepsilon_j \quad (50)$$

where ε_j is considered as a random error at i th point (V_j, pH_j). When compared with the original approach done in [40], where a mixture of acids with $qi = ni$ has been considered ($ki=0$), the Eq. (50) refers to a more generalised case. The strong acid (HB) introduced into the system titrated with KOH enables all acid–base species to be determined; it refers particularly to the titration of sulphate determined in multicomponent solution with initial $pH \gg 1.8$ ($pk_2 = 1.8$ for HSO_4^{-1}). The presence of HB enables to involve the case of a titrand where the salts of $H_{ni+k} L^{(i)} B_k$ type (e.g. NH_4Cl) are also considered ($k=1, \dots, qi - ni$).

The relationship (50) resembles the equation for the second Beer’s law, with nonzero intercept. Assuming that m different pH_j values were chosen ($j=1, \dots, m$), one can rewrite it in the matrix form

$$V = AC + \varepsilon \quad (51)$$

where $V = [V_1, \dots, V_m]^T$, $C = [C^*, C_1, \dots, C_p, 1]^T$, $\varepsilon = [\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_m]^T$ is the vector of random errors and $A = A_{N,p+2} = [a_{ij}]$ is the matrix with N rows and $p+2$ columns involving all internal complexity of acid base systems. However, in contradistinction to the Beer’s formula, the nature of the complexity involved in a_{ij} terms can be easily explained. The Beer’s formula does not explain the complexity and shape of absorption of UV–vis spectra. The form of Eq. (51) enables

to apply some chemometric procedures based on matrix algebra. Among others, the multivariate calibration methods: classical least squares (CLS), principal component regression (PCR) and partial least squares (PLS) methods were applied for results obtained from titration of synthetic, 3–5 component mixtures of acids titrated with standardised NaOH solution.

3.2.2. Precipitation titration

Halide and thiocyanate ions $X^{(i)}$ are often determined according to potentiometric titration made with use of silver indicator electrode. Referring to the case where V_0 ml of the solution containing P different kinds of anions $X^{(i)}$ with concentrations $C_i \text{ mol l}^{-1}$ ($i=1, \dots, P$) is titrated with V ml of $C \text{ mol l}^{-1}$ $AgNO_3$, then assuming formation of complexes $AgX_j^{(i)}$ ($j=1, \dots, ni$) and neglecting the hydroxo-complexes $Ag(OH)_{k+1-k}$ ($i=1,2,3$), $[Ag] \gg \sum_{k=1}^3 [Ag(OH)_k]$, we get the concentration balances:

$$\frac{CV}{V_0 + V} = [Ag] + \sum_{i=1}^P \sum_{j=1}^{ni} [AgX_j^{(i)}],$$

$$\frac{C_i V_0}{V_0 + V} = [X^{(i)}] + \sum_{j=1}^{ni} j \cdot [AgX_j^{(i)}]$$

and then, by turns:

$$y = \frac{V_0}{V_0 + V} \cdot \sum_{i=1}^P C_i - \frac{CV}{V_0 + V}$$

$$V = \sum_{i=0}^P \kappa_i \cdot C_i \quad (52)$$

where $C_0 \equiv 1$, $\kappa_i = V_0/(C+y)$ for $i=1, \dots, P$, $\kappa_0 = -\kappa_i y$, $y = \sum_{i=1}^P [X^{(i)}] - [Ag] + \sum_{i=1}^P \sum_{j=1}^{ni} (j-1) K_{ij} [Ag][X^{(i)}]^j$, $K_{ij} = [AgX_j^{(i)}][Ag]^{-1}[X^{(i)}]^{-j}$. The potential of silver indicator electrode, $E = A + S \log [Ag]$ is related to concentration of $[X^{(i)}] = K_{soi}/[Ag]$ of the species $X^{(i)}$ precipitated at defined stage of the titration ($K_{soi} = [Ag][X^{(i)}]$ is the solubility product of the precipitate $AgX^{(i)}$). As previously, the modified linear form (52) is obtained [41].

4. Final comments

The paper provides extended and modified versions of some linearisation approaches known hitherto in titrimetric methods of analysis.

First, the explicit derivation of the modified formulae (represented by Eqs. (26), (29) and (30)) is presented; it has not been done in the earlier author’s paper [16]. The approximation done on the basis of Eq. (20) is extensively discussed, see Tables 1 and 2. It has been proven that application of the

modified Gran I (not Gran II) method is a valuable and accurate tool in all potentiometric titrations where E is registered. Some sources of serious errors resulting from other, earlier approaches (refs. [5,12]) are also indicated. A quadratic form of some regression Eq. (34) involved with Gran I method is also recalled [19]. A close relation of the Gran methods with extrapolative standard addition procedures is also indicated, see e.g. Fig. 4.

In further parts of the paper, a brief derivation of formulae (39), (40) is done; it replaces an awkward approach done in ref. [29]. Some further suggestions, based on application of Simms constants (that enable to consider a q-protic acid as a sum of q monoprotic acids) are also done.

The pH-static titration as a particular case of indicative methods has been extended by us on other areas of titrimetric analyses, related to electrolytic systems of any degree of complexity. In this paper, two titrimetric methods of cyanide analysis, one based on the modified Liebig–Deniges method and one with nickel salt applied, were proposed. The latter method is an alternative to the spectrophotometric method proposed lately [49]. What is more, the pH-static titration has been extended on multicomponent analyses, represented by the system described in Section 3.1.2.3 and illustrated by Fig. 9; nb. earlier papers concerned only one-component analyses. A role of a buffer capacity in conjunction with complexing properties of buffer components is also considered (Section 3.1.3) and exemplified in Figs. 11–13.

A more generalised approach has been also applied to the Ni method suggested recently. The method applied primarily to the systems of polyprotic acids only has been extended on the systems with salts involved. Moreover, application of Simms constants suggested enables to ‘homogenise’ the description (formulation) of acid-base systems considered.

The Gran methods, implying a linearisation of the titration curve and its graphical or numerical evaluation, are still popular among chemists–analysts. Nowadays, the Gran methods are widely used in the studies of hydrolysis, dissociation and complex formation reactions [50,51]. The software involving the Gran methods and instruments (automatic titrators), with build-in program for determination of the equivalence point, are available commercially [52]. Moreover, further modifications done there, also in the last years, proved its vivacity. The actuality of the Gran method is also expressed by the number of more than 700 references found in Internet under the conjunction of terms: Gran methods and titration.

References

- [1] G. Gran, *Acta Chem. Scand.* 4 (1950) 559.
- [2] G. Gran, *Analyst* 77 (1952) 661.
- [3] G. Gran, *Calculation of Equivalence Volumes in Potentiometric Titrations*, PhD. Thesis, The Royal Institute of Technology, Stockholm, 1981.
- [4] G. Gran, A. Johansson, S. Johansson, *Analyst* 106 (1981) 1109.
- [5] G. Gran, *Anal. Chim. Acta* 206 (1988) 111.
- [6] P. Sørensen, *Kem. Maanedstidsskrift* 32 (1951) 73.
- [7] F. Ingman, E. Still, *Talanta* 13 (1966) 1431.
- [8] J.F. Magallanes, A.F. Carid, *Anal. Chim. Acta* 133 (1981) 203.
- [9] T. Michałowski, R. Stepak, *Anal. Chim. Acta* 172 (1985) 207.
- [10] T. Michałowski, *Chem. Anal. (Warsaw)* 34 (1989) 461.
- [11] B.H.J. Hofstee, *Science* 131 (1960) 39.
- [12] F. Ingman, E. Still, *Talanta* 13 (1966) 1431.
- [13] T. Michałowski, *Talanta* 36 (1989) 875.
- [14] T. Michałowski, *U.J. Zesz. Nauk., Pr. Chem.* 32 (1989) 15.
- [15] D. Midgley, C. McCallum, *Talanta* 21 (1974) 723.
- [16] T. Michałowski, *Chem. Anal. (Warsaw)* 26 (1981) 799.
- [17] T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, *Proceedings of II Conference, “Chemometrics. Methods and Applications”*, Zakopane, 2003, p. 436.
- [18] E. Still, *Anal. Chim. Acta* 107 (1979) 377.
- [19] T. Michałowski, A. Batorowicz, A. Madej, J. Kochana, *Anal. Chim. Acta* 442 (2) (2001) 287.
- [20] A.G. Dickson, *Deep Sea Res.* 28A (1981) 609.
- [21] A.G. Dickson, *Marine Chem.* 40 (1992) 49.
- [22] J.F. Yan, *Anal. Chem.* 37 (1968) 1588.
- [23] M. Vasjari, A. Merkoci, S. Alegret, *Anal. Chim. Acta* 405 (2000) 173.
- [24] C. Macca, *Fresenius J. Anal. Chem.* 336 (1990) 29.
- [25] C. Macca, A. Merkoci, *Talanta* 41 (12) (1994) 2033.
- [26] L. Pehrsson, F. Ingman, A. Johansson, *Talanta* 23 (1976) 769.
- [27] V.V. Bardin, L.A. Kolmakov, *Zh. Anal. Khim.* 23 (1968) 1447.
- [28] M. Rigobello-Masini, J.C. Masini, *Anal. Chim. Acta* 448 (2001) 239.
- [29] M.D. Seymour, J.W. Clayton Jr., Q. Fernando, *Anal. Chem.* 49 (9) (1977) 1429.
- [30] L.M. Aleixo, O.E.S. Godinho, W.F. da Costa, *Anal. Chim. Acta* 257 (1992) 35.
- [31] T. Michałowski, *Talanta* 39 (1992) 1127.
- [32] D. Janecki, K. Doktor, T. Michałowski, *Talanta* 48 (1999) 1191; idem, *ibid.* 49 (1999) 943.
- [33] D. Janecki, T. Michałowski, *Chem. Anal. (Warsaw)* 44 (1999) 611.
- [34] D. Janecki, K. Styszko-Grochowiak, T. Michałowski, *Talanta* 52 (2000) 555.
- [35] D. Janecki, T. Michałowski, M. Zieliński, *Chem. Anal. (Warsaw)* 45 (2000) 659.
- [36] A. Parczewski, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 8 (1990) 227.
- [37] A. Parczewski, G. Kateman, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 25 (1994) 265.
- [38] C. Macca, *Anal. Chim. Acta* 456 (2002) 313.
- [39] C. Macca, L. Solda, M. Zancato, *Anal. Chim. Acta* 470 (2002) 277.
- [40] Y. Ni, *Anal. Chim. Acta* 367 (1998) 145.
- [41] Y. Ni, A. Wu, *Anal. Chim. Acta* 390 (1999) 117.
- [42] D. Liu, K. Chen, A. Yin, K. Ge, L. Nie, S. Yao, *Anal. Chim. Acta* 320 (1996) 245.
- [43] P. Kościelniak, *Calibration methods—nomenclature and classification*, in: J. Namieśnik, W. Chrzanowski, P. Żmijewska (Eds.), *New Horizons and Challenges in Environmental Analysis and Monitoring*, Centre of Excellence in Environmental Analysis and Monitoring, Gdańsk, 2003, p. 110.
- [44] T. Michałowski, A. Lesiak, *Chem. Anal. (Warsaw)* 39 (1994) 623.
- [45] T. Michałowski, N. Wajda, D. Janecki, *Chem. Anal. (Warsaw)* 41 (1996) 667.
- [46] T. Michałowski, *J. Chem. Educ.* 71 (1994) 560.
- [47] T. Michałowski, A. Lesiak, *J. Chem. Educ.* 71 (1994) 632.
- [48] T. Michałowski, D. Janecki, W. Lechowicz, M. Meus, *Chem. Anal. (Warsaw)* 41 (1996) 687.
- [49] T. Suzuki, A. Hioki, M. Kurahashi, *Anal. Chim. Acta* 476 (2003) 159.
- [50] N.B. Milic, Z.M. Durisic, *Anal. Chim. Acta* 331 (1996) 23.
- [51] P. Gamciro, S. Reis, J.L.F.C. Lima, B. de Castro, *Anal. Chim. Acta* 405 (2000) 167.
- [52] A. Avdeef, J. Comer, *Inter. Lab.* 17 (1987) 44.

ZAŁĄCZNIK 8

pH-Static Titration: A Quasistatic Approach

Tadeusz Michalowski,* Marcin Toporek, and Maciej Rymanowski

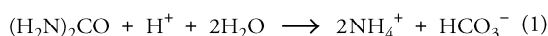
Faculty of Engineering and Chemical Technology, Technical University of Cracow, 31-155 Cracow, Poland;

*michalot@o2.pl

Introduction

A pH-stat enables a constant, pre-assumed $\text{pH} = \text{pH}_0$ value to be maintained in a dynamic process. As with other "stats" (e.g., potentiostat, amperostat, thermostat), a pH-stat acts on the inverse feedback system principle. This means that any excessive change, $\delta\text{pH}'$, in pH readout, equal to $\text{pH}_0 \pm \delta\text{pH}'$, is followed by addition of a reagent that tends to compensate for the pH change when it falls outside the limits $\text{pH}_0 \pm \delta\text{pH}^*$, where $\delta\text{pH}' > \delta\text{pH}^*$. The δpH^* value, characterizing the tolerance limits for pH_0 , can be chosen as one identical with the resolution δpH of the pH-metric device used. The δpH value equals 0.01 pH units for common laboratory pH meters and 0.001 pH units for more sophisticated devices. Commercially available pH-stats, for example, one produced by Radiometer Analytical SAS (1), appeared to be particularly useful in enzymatic and nonenzymatic processes, among others (2–8).

It is noteworthy that the first (1923) application of a pH-stat was involved with enzymatic studies (1). An example is the hydrolytic decomposition of urea catalyzed by urease:



Consumption of protons leads to higher pH values and then affects the catalytic activity of this enzyme. To avoid it and keep pH_0 and the urease catalytic activity constant, protons were generated within a pH-static device, for example, by anodic oxidation of water (3, 4):

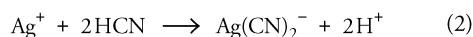


Areas of Application of pH-Static Titration

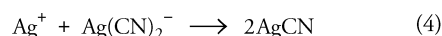
In chemical textbooks, four types of reactions are commonly distinguished: (1) acid–base, (2) redox, (3) complexation, and (4) precipitation reactions. Sometimes it is useful to distinguish between soluble and insoluble (precipitate) complexes. A repartition into mono- and two-phase systems is also done; in this case, there are (i) systems consisting of a solid and a liquid phase and (ii) liquid–liquid extraction systems.

The pH-static titration is applicable to systems where at least two types of reactions occur in comparable "intensities". One of them should be an acid–base reaction; this is a necessary condition. However, in some instances, this requirement is not sufficient to get the desired (from an analytical viewpoint) shape of the related pH-static titration curve.

Let us consider an example where AgNO_3 is added into a solution of (a) HCN or (b) NaCN. We are ready to write the corresponding reactions:



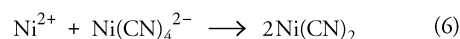
Equation 2 explains the acid-generating properties of Ag^+ ions (10). However, a decrease in pH in the case of (b) cannot be explained on the basis of eq 3; it provides limited information inherent in the chemical notation (9). The HCN/ CN^- acts as a buffering pair in the case of (b). Some protons are also evolved in the system when the precipitate of silver cyanide (AgCN) is formed:



One can also refer to a system where NiSO_4 is added into the cyanide solution:



If an excess of Ni^{2+} is introduced, the $\text{Ni}(\text{CN})_2$ precipitate is formed:



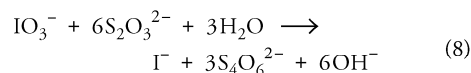
The precipitates AgCN and $\text{Ni}(\text{CN})_2$ are formed at defined stages of titration. However, in the system where dimethylglyoxime (HL, $\text{p}K_1 = 10.6$) is introduced into the solution of NiSO_4 , the precipitation of dimethylglyoximate (NiL_2) starts nearly from the beginning of the titration:



The side effect of H^+ evolution is a partial dissolution of the precipitate (10).

Protons are also generated after addition of I_2/KI solution into the mixture obtained after dissolution of As_2O_3 in alkaline media (neutralization with an excess of H_2SO_4 and further neutralization with an excess of NaHCO_3) (9, 10). pH-static titrations have been used for determination of protons released in enzymatic processes involved with hydrolases (e.g., lipases) (11).

In some instances, a primary titrant (PT) acts as the solution consuming protons, that is, generating OH^- ions. Equation 1 exemplifies the system where protons are consumed. Similarly, OH^- ions are generated during titration of KIO_3 or KIO_3/KI solution with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (9, 10):



In this case, addition of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ as PT into iodate solution with $\text{pH} = \text{pH}_0$ shifts pH to $\text{pH}_0 + \Delta\text{pH}_j$ value. This growth in pH can be suppressed by an acid (or another acid-generating species) added as an auxiliary titrant (AT) in pH-static titration.

The Principle of pH-Static Titration

pH-static titrations do not follow exactly the pH-stat action, based on the inverse feedback principle. In this case,

the pH change, ΔpH_j , effected by addition of a volume of the primary titrant (PT), ΔV_{Pj} , exceeds the resolution assumed for pH readouts on the pH-metric device, that is, $\Delta\text{pH}_j \gg \delta\text{pH}$. This way, the $\text{pH}_j = \text{pH}_0 - \Delta\text{pH}_j$ (or $\text{pH}_j = \text{pH}_0 + \Delta\text{pH}_j$) value is obtained; it depends on whether protons are generated or consumed under the PT action on the system titrated. The initial pH_0 value is then returned by addition of a volume of the auxiliary titrant (AT), ΔV_{Aj} . The base (or acid) applied for this purpose is added according to a titrimetric procedure. The common line in the pH-static titration is that any subsequent addition of PT increment ΔV_{Pj} into the solution characterized by pH_0 value is followed by addition of a portion ΔV_{Aj} of the AT. It means that PT and AT are added repeatedly and alternately in the pH-static titration.

The Preparation of Titrand (D)

In the systems considered, a volume of the sample tested, V_x , with the analyte X being determined, of (unknown) concentration C_X^* is introduced into the measuring flask (V_F). Then V_B of a properly chosen buffer, B, and some other species (if necessary, from analytical viewpoint) are added and the mixture is filled to the mark with water. After mixing the flask contents, V_D of the prepared solution, considered as the titrand (D), is taken for titration (Figure 1). Concentration of the analyte X in D equals $C_X = C_X^* (V_X/V_F)$.

The Procedure of pH-Static Titration

The pH-static titration, reactivated lately by Maccà et al. (12–15), consists of two steps. In the first step, V_D of the titrand D, that is, the solution containing an analyte X and some buffering species, is titrated with V_{AD} of an acid or base as an adjusting solution (AD). A choice of AD depends on whether the pH of D is lower or greater than the desired (pre-assumed) pH_0 value. As a result of the titration of D with AD, the D/AD system, that is, the solution of volume $V_D + V_{AD}$ and pH_0 value, is obtained; $V_{AD} = 0$ if the adjustment is not needed from an analytical viewpoint.

In the second step, the D/AD system is treated alternately with the PT and AT. Generally, PT is added in portions whereas AT is added according to the common titrimetric procedure. The first portion ΔV_{P1} of PT, when supplied to the D/AD system, causes a shift in pH value, usually expressed by a pH drop equal ΔpH_1 , that is, $\text{pH}_1 = \text{pH}_0 - \Delta\text{pH}_1$. Then ΔV_{A1} of a base (as AT) is introduced in order to restore the pH to its initial value, pH_0 . The second portion, ΔV_{P2} , of PT is introduced and the shifted $\text{pH}_2 = \text{pH}_0 - \Delta\text{pH}_2$ value is restored again to pH_0 with ΔV_{A2} of AT, and so forth. Thus N pairs (ΔV_{Pj} , ΔV_{Aj}) of PT and AT are introduced into D/AD. Assuming volume additivity and denoting

$$V_{Pj} = \sum_{i=1}^j \Delta V_{Pi} \quad \text{and} \quad V_{Aj} = \sum_{i=1}^j \Delta V_{Ai}$$

one gets, after addition of j th pair of PT and AT, the total volume of the solution equal $W_j = V_D + V_{AD} + V_{Pj} + V_{Aj}$ (Figure 2).

As a rule, $\Delta V_{Pi} = \Delta V_{P1} = \text{constant}$ and then $V_{Pj} = j(\Delta V_{P1})$ ($j = 1, 2, \dots, N$); this assumption will be applied in all examples given below. The points (V_{Pj} , V_{Aj}), $j = 1, \dots, N$, are plotted in the (V_P , V_A) plane, where V_P and V_A express, respectively, total volumes of PT and AT added to D/AD. The

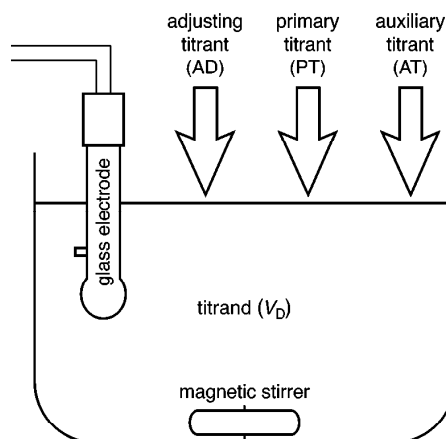


Figure 1. The experimental setup for pH-static titration. PT is added in portions ΔV_{Pj} ; the volume ΔV_{AD} and volumes ΔV_{Aj} are added according to titrimetric procedure up to a pre-assumed pH_0 value.

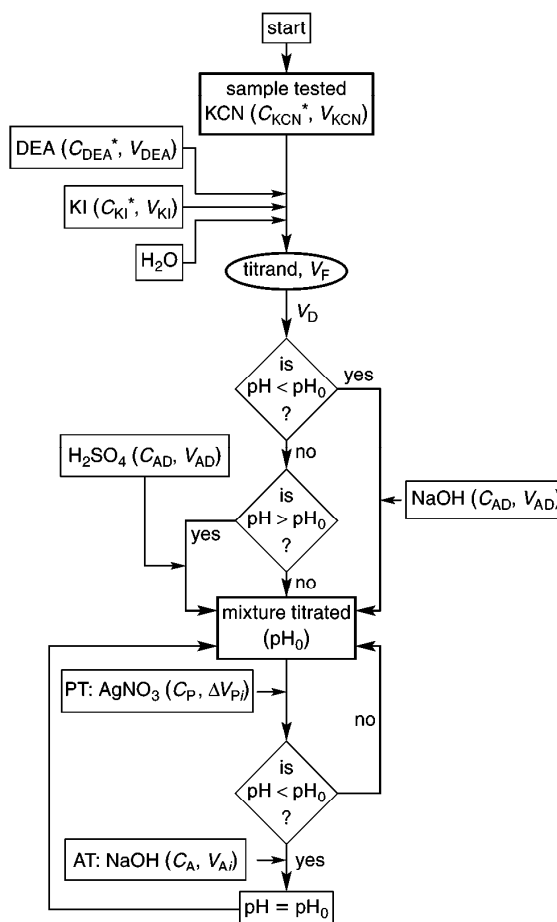


Figure 2. Flow diagram of pH-static titration applied to the (modified) Liebig-Deniges method with the titration of cyanide.

Research: Science and Education

points are arranged along a broken line, consisting of (recti)linear parts. The point of intersection of the lines (or their extrapolated parts) gives the end point (e) of titration, denoted as R in Figure 3. Perpendicular projection of R on the V_p coordinate provides the end volume (V_e) that should be closely related to the equivalence (eq) volume, that is, $V_e \approx V_{eq}$; in this case, the method provides the information on the analyte (X) contents in the sample tested.

The suggested number for N should be sufficient to apply, after possibly discarding some points, the statistical tests involved with the end point location; for this purpose, one can assume $N \approx 20$ at $V_{pN}/V_e \approx 2$ (4).

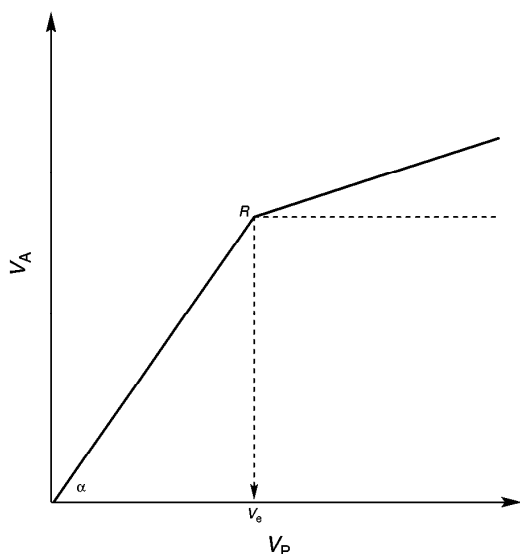


Figure 3. Location of the end volume (V_e) on the curve obtained in a pH-static titration.

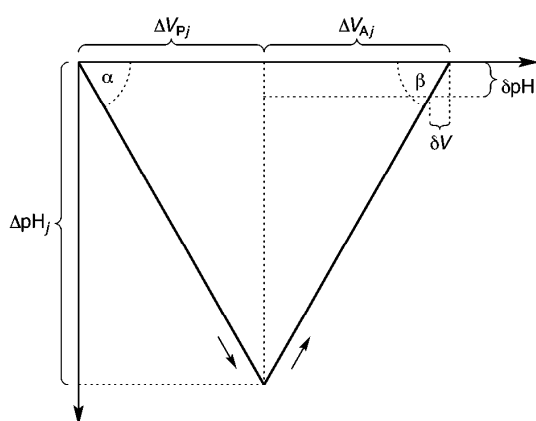


Figure 4. Presentation of symbols applied in derivation of eq 9.

Some Problems Involved with pH-static Titration

Volatilities of Analyte and Buffer Species

The volatility (solubility) of analyte(s) or species forming the buffering mixture is a serious problem in pH-static titrations. For example, the relationships (9)

$$\frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = 10^{9.2 - \text{pH}}$$

and

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{\text{pH} - 9.35}$$

indicate that the cyanide should be determined in basic media and ammonia in acidic media. Obviously, emission of analytes from the system introduced error in to the results of analyses. Emission of ammonia from the buffer causes an uncontrollable pH shift, not just a pH shift of the PT and the AT. Application of ammonia buffers in pH-static titrations should then be avoided. Similarly, emission of CO_2 into the surroundings is protected at higher pH values but, in turn, atmospheric CO_2 may affect the results of analyses (in open systems).

pH₀ Adjusting

The pH₀ value should fulfil these (interrelated) criteria: (1) The angle between two successive (recti)linear segments on the V_A versus V_p curve (Figure 3) should differ distinctly from 180° value; this angle depends on the relative scale put on PT and AT volumes and is affected by concentrations of PT and AT. (2) It enables the volatile analyte species to be transformed into ionized (nonvolatile) form. (3) The buffer capacity of the buffer pair should be weakened, particularly when the analytical (total) concentration of the buffering species is high; in this case, the value for $|\text{pH}_0 - \text{p}K_j|$ should differ distinctly from zero value, where $\text{p}K_j$ refers to the nearest dissociation constant related to the buffering species. (4) In two-component analysis it should ensure (when possible) the best conditions of the analysis.

The third criterion of the pH₀ adjusting is involved with the values of pH drop (ΔpH_j) affected by addition of successive portions of PT during a pH-static titration. The ΔpH_j value affects the volume δV of AT needed to cause an elementary change δpH (resolution) on a digital pH-metric display. To assess $\delta V = \delta V_j$ the shape of the related curves of pH versus ($V_p + V_A$) relationships, presented in Figure 4 for $V < V_e$, give the following relationships:

$$\tan \alpha = \frac{\Delta V_{A1}}{\Delta V_{P1}} = \frac{\Delta V_{Aj}}{\Delta V_{Pj}} = \frac{V_{Aj}}{V_{Pj}}$$

$$\tan \beta = \frac{\Delta\text{pH}_j}{\Delta V_{Aj}} = \left(\frac{\delta\text{pH}}{\delta V} \right)_j$$

These can be combined to give

$$\delta V_j = \delta\text{pH} \frac{\Delta V_{Pj}}{\Delta\text{pH}_j} \tan \alpha \quad (9)$$

For example, from the data presented in Figure 5 (discussed in greater detail later) we get, at $\text{pH}_0 = 5.0$ and $V < V_{\text{eq}}$: $\Delta V_{\text{pH}} = \Delta V_{\text{pH}} = 0.043$, $\Delta \text{pH}_j = 0.320 \div 0.186$, $\tan \alpha = 1.793$, $\delta \text{pH} = 0.001$, and $\Delta V_j = 0.24 \div 0.41 \mu\text{L}$. It means that elementary pH change, $\delta \text{pH} = 0.001$ (resolution), in pH-metric display can be affected by addition of ca. $0.2 \div 0.4 \mu\text{L}$ of 0.1 mol/L NaOH (used as AT).

Usefulness of Complexing Properties of the Buffering Species

The buffering species chosen for pH-static titrations are characterized by their complexing properties. Some analytes, for example the HCN/CN^- pair, act as buffering agents too, at the chosen pH_0 value. Maccà and co-workers (14, 15) state that the buffer may affect the effect of the main complexing agent. For this purpose, the buffer concentration in the system is low and comparable with one related to the species determined; stronger complexing action of the buffering species is thus avoided. Such a viewpoint is in accordance with the requirement of moderate buffer capacity that enables a proper pH change of the solution, effected by addition of ΔV_{pH} of PT, to be attained.

Such statements cannot be generalized, however. In some instances, the complexing action of a buffering species prevents extraneous (undesirable) processes, for example, precipitation of an analyte. Moreover, an excess buffer, together with a properly chosen pH_0 value, enables the process of the determination of analytes to be controlled in the sample tested. Extraneous buffering species are not needed if a buffer already exists in the system (e.g., carbonate buffer in determination of arsenite) or when buffering action of a strong acid protects the desired course of the main reaction in the system considered (10).

Experimental Setup

A basic experimental setup (Figure 1) for pH-static titration consists of (combined) glass electrode dipped in the solution to be titrated and two microburettes or microsyringes with the primary (PT) and auxiliary (AT) titrants. A more complex arrangement protects the system against the environment (CO_2 , O_2) and enables the measurements to be performed under isothermal conditions, securing the stability of equilibrium constants. If the titration is performed in the system of diluted solutions, some effects involved with concentrated solutions (e.g., a distinct change in ionic strength during titration and a necessity of activity coefficient evaluation) can be neglected. Otherwise, an addition of a basal electrolyte into the titrand (D) and titrants (PT, AT), is advisable.

Applicability of pH-Static Titration: Some Examples

Determination of Zinc in pH-Static Titration

Intentionally, the buffer capacity of the D/AD solution should be of a moderate value; it means that the greatest pH changes, $\max(\Delta \text{pH}_j)$, effected by addition of ΔV_{pH} of PT, should not be excessively high or low. Figure 5A provides an example of an effect of pH_0 value chosen in pH-static titration of the solution obtained after addition of AD of HCl (0.1 mol/L) or NaOH (0.1 mol/L) into titrand (D), $V_{\text{D}} = 20 \text{ mL}$, composed of ZnSO_4 (0.0024 mol/L), CH_3COOH (0.001 mol/L), and CH_3COONa (0.001 mol/L). The ti-

tration is performed with 0.1 mol/L EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$) as PT and 0.1 mol/L NaOH as AT. In this case, NaOH (AT) neutralizes protons evolved mainly in the reaction



As we see, the ΔpH_j values are relatively high for greater $|\text{pH}_0 - \text{p}K_1|$ values, where $\text{p}K_1 = 4.65$ refers to the dissociation constant for acetic acid.

At $\text{pH}_0 = 3$ or 4 (Figure 5B), after crossing a volume V_{P} in the vicinity of V_{eq} in a pH-static titration, further EDTA portions act as a base, not as an proton-generating species

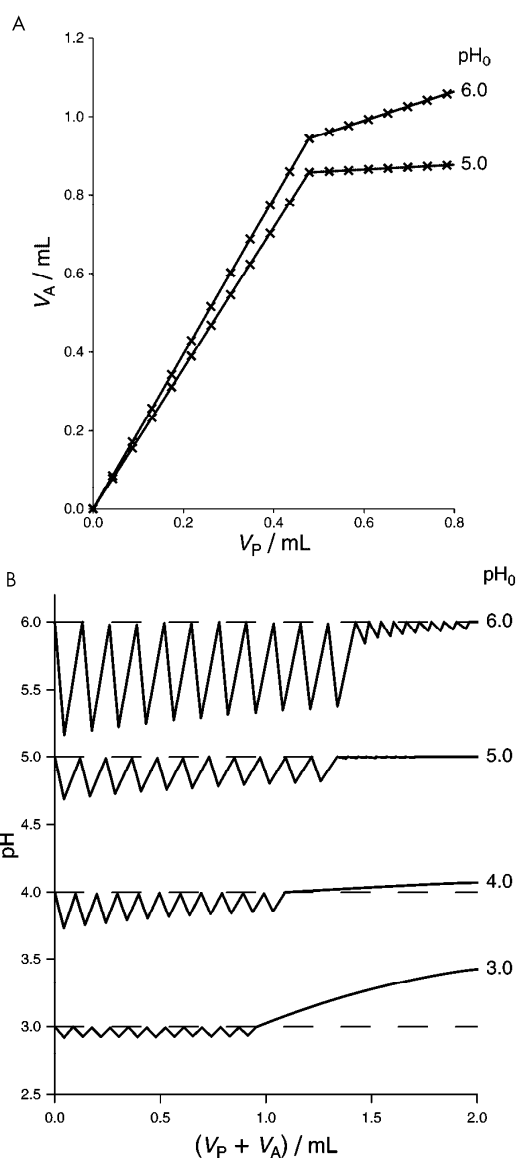


Figure 5. (A) The curves of pH-static titration in the zinc system and (B) the changes in pH (ΔpH_j) effected by addition of PT and AT at indicated pH_0 values.

Table 1. pH_0 and the Related ϕ_e Values

pH_0	ϕ_e	
	A	B
7.5	0.1641	0.4473
8.0	0.4212	0.4820
8.5	0.4903	0.4936
9.0	0.4968	0.4973
9.5	0.4983	0.4985
10.0	0.4988	0.4988
10.5	0.4989	0.4990

NOTE: The values correspond to the points where the solubility product for AgI is crossed.

(eq 10); so a pH shift cannot be restored with a base (NaOH). Further parts of the related curves refer only to EDTA (not NaOH) added. This effect is greater at $pH_0 = 3$ than at $pH_0 = 4$ and is involved with reactions where protons are consumed, for example, $H_2L^{2-} + H^+ \rightarrow HL^-$.

pH-Static Titration of Cyanide According to a Modified Liebig–Denigès Method

In the original Liebig–Denigès (LD) method of cyanide determination, the solution containing the cyanide, ammonia, and potassium iodide is titrated with $AgNO_3$ solution. The end point is indicated by the appearance of AgI precipitate (16). In order to prevent possible emission of ammonia in the pH-static titration, this reagent was replaced by less volatile diethanolamine (DEA, bp 115–120 °C), characterized by physicochemical properties (dissociation constant, stability constants of silver complexes) similar to ones ascribed to ammonia.

Let us consider 50 mL of titrand (D) containing KCN (0.002 mol/L), DEA (0.002 mol/L), and KI (0.002 mol/L), adjusted to the pH_0 value (indicated in Figure 6) by addition of H_2SO_4 (0.1 mol/L). The D/AD solution is then treated alternately with 0.01 mol/L $AgNO_3$ as PT and 0.01 mol/L NaOH as AT. It is stated that the end volume (V_e) where the solubility product for AgI is crossed, depends on pH_0 value, and lies close to the equivalence volume ($\phi_{eq} = 0.5$) at higher pH_0 values (see Figure 6).

The value of fraction titrated $\phi = \phi_e$, where the solubility product for AgI in this modified LD method (MLD method) is crossed, depends on the pH_0 value chosen both in the pH-static titration (Table 1, Column B) and in the titration performed conventionally (Table 1, Column A). In the latter case, 50 mL of the solution containing KCN ($C_{KCN} = 0.002$ mol/L), DEA ($C_{DEA} = 0.02$ mol/L), and KI ($C_{KI} = 0.002$ mol/L) was adjusted with H_2SO_4 ($C_{AD} = 0.1$ mol/L) to the pre-assumed pH_0 value and then titrated with 0.01 mol/L $AgNO_3$. The results obtained are specified in Table 1.

pH-Static Titration of Cyanide with $NiSO_4$ Solution

Titrand (D), 50 mL, containing NaCN (0.004 mol/L) and 5-sulfosalicylic acid (0.1 mol/L) as buffer-forming species was pre-adjusted with NaOH (1 mol/L) as AD and then titrated alternately with 0.01 mol/L $NiSO_4$ (as PT) and 0.01 mol/L NaOH (as AT); 5-sulfosalicylic acid also protects the system against precipitation of $Ni(CN)_2$ [$pK_{so} = 8.8$ for $pK_{so} = [Ni^{2+}][Ni(CN)_4^{2-}]$, see eq 5]. The shape of the curves obtained at different pH_0 values (Figure 7) is different from ones above and elsewhere (14, 15). The point of intersection of the extrapolated linear parts of the curve coincide with the equivalence point. The pH-static titration provides an alter-

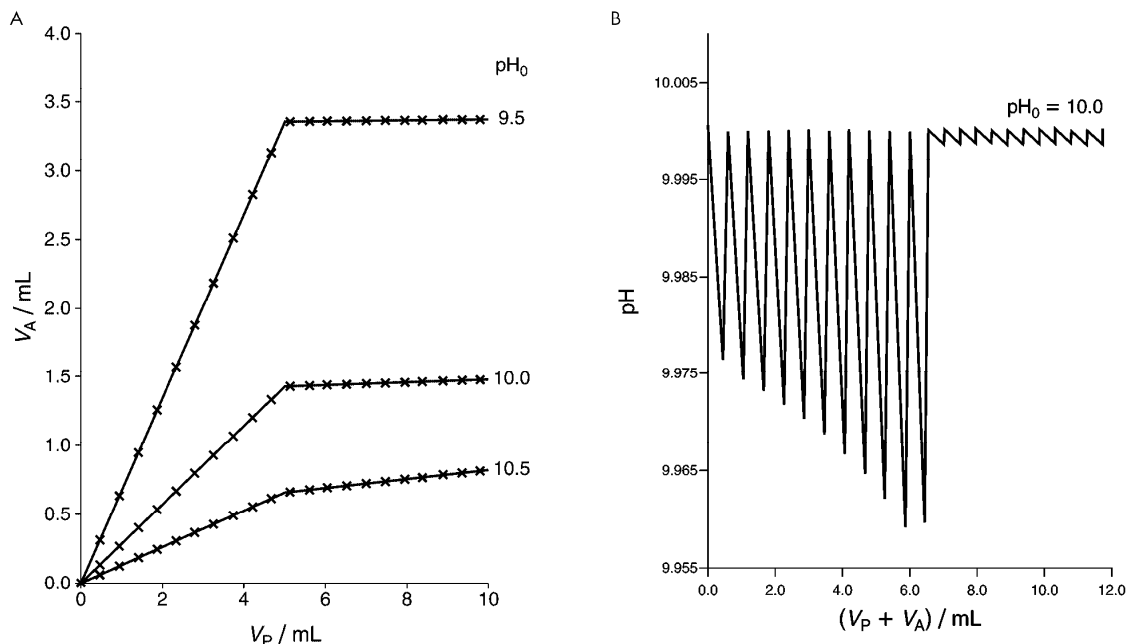


Figure 6. (A) The curves of pH-static titration of cyanide in Liebig–Denigès method and (B) the changes in pH (ΔpH) effected by addition of PT and AT at indicated pH_0 values.

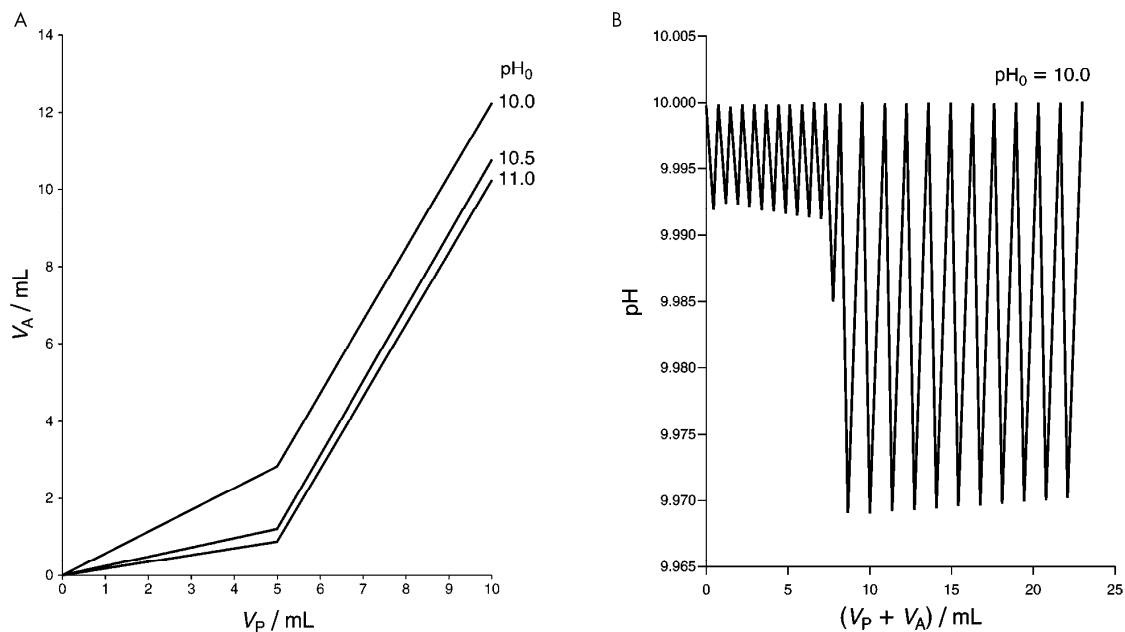


Figure 7. (A) The "bared" curves of pH-static titration of cyanide with NiSO_4 and (B) the changes in pH (ΔpH_i) effected by addition of PT and AT at indicated pH_0 values.

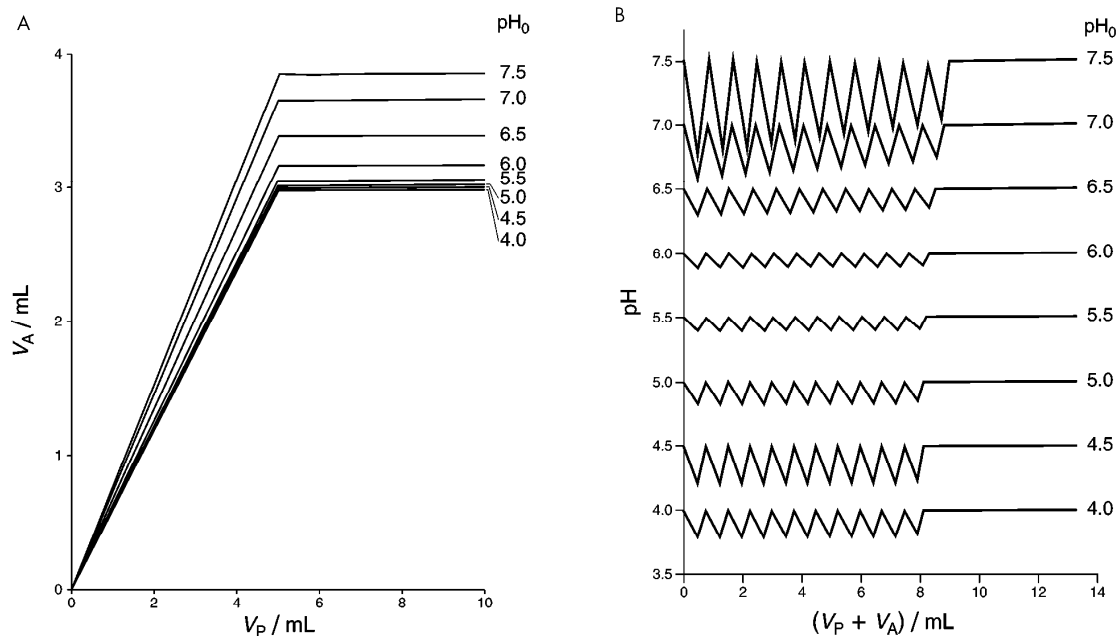


Figure 8. (A) The "bared" curves of pH-static titration in the arsenite system and (B) the changes in pH (ΔpH_i) effected by addition of PT and AT at indicated pH_0 values; I_2 (0.02 mol/L) in 0.2 mol/L KI as PT, NaOH (0.1 mol/L) as AT; NaOH (0.1 mol/L) or H_2SO_4 (0.1 mol/L) as AD; D = titrand ($V_0=50$ mL) containing HAsO_2 (0.002 mol/L), 0.01 mol/L NaOH, 0.01 mol/L H_2SO_4 , and 0.01 mol/L Na_2Mal (H_2Mal = malonic acid).

Research: Science and Education

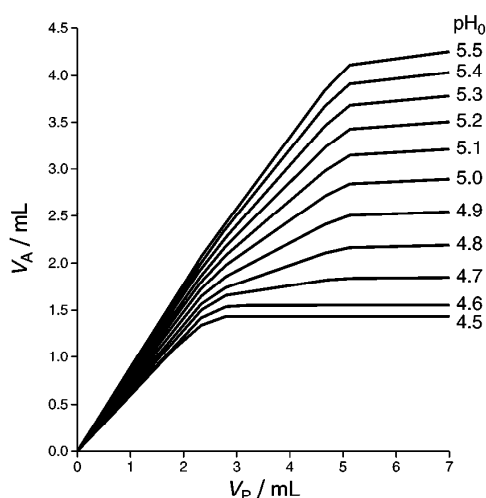


Figure 9. The "bared" curves of pH-static titration of D/AD solution with 0.05 mol/L EDTA as PT and 0.1 mol/L NaOH as AT. The D/AD systems with indicated pH_0 values were prepared from 50 mL of D (0.0025 mol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0.0025 mol/L $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, 0.01 mol/L H_2SO_4 , 0.25 mol/L CH_3COONa), and 1.0 mol/L HNO_3 as AD.

native to the spectrophotometric method (17) where murexide (unstable in alkaline media) has been used as indicator.

Iodometric Determination of Arsenite

The curve of pH-metric titration of arsenite consists of two rectilinear segments intersecting at the point where equimolar quantity of iodine is added into the arsenite solution (9, 10). It also testifies about the possibility of iodometric titration of arsenite by the pH-static technique. The related titration curves plotted in (V_p, V_A) coordinates for different pH_0 values are presented in Figure 8.

A Two-Component Analysis

In the first example, the buffer species form relatively weak complexes with Zn^{2+} ions. Such a case does not occur in the system containing cadmium and lead salts in acetic/sulfate medium. As illustrated in Figure 9, the curves referred to $\text{pH}_0 = 4.8\text{--}5.0$ show three distinct, rectilinear segments; this enables both species to be determined from a single titration curve. Another circumstance (less favorable, from an analytical viewpoint) can also be considered. Namely, at $\text{pH}_0 = 5.5$ one can determine the sum $\text{Pb} + \text{Cd}$ and at $\text{pH}_0 = 4.5$, the Cd content. The Pb content can be found from the difference between lengths of the corresponding intercepts. In this case, the differences in strength of complexes formed in side reactions are emphasized and applied for analytical purposes. At the pH_0 values indicated, the differences in strength of complexes formed with side (i.e., acetic) ligand are favored. This way, the buffering species can change the sequence of the species titrated in the pH-static procedure. The $\log K$ values for complexes with EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$) are equal to 18.0 for PbL^{2-} and 16.46 for CdL^{2-} . Nonetheless, Cd^{2+} is titrated (i.e., enters the reaction with EDTA) first, owing to the fact that acetate complexes for Pb^{2+} are far stronger than for Cd^{2+} (18).

Table 2. The Generated Data (V_{Pj} , V_{Aj}) Provided by the $\text{pH}_0 = 5.0$ Curve in Figure 9

Region 1 $V < V_{\text{eq1}}$		Region 2 $V_{\text{eq1}} < V < V_{\text{eq2}}$		Region 3 $V > V_{\text{eq2}}$	
V_{Pj}	V_{Aj}	V_{Pj}	V_{Aj}	V_{Pj}	V_{Aj}
0.466	0.346	2.798	1.980	5.130	2.843
0.933	0.694	3.265	2.168	5.596	2.858
1.399	1.043	3.731	2.351	6.063	2.870
1.865	1.392	4.197	2.532	6.529	2.881
2.332	1.730	4.664	2.712	6.995	2.893
–	–	–	–	7.462	2.904

The relatively high concentration of acetate ions prevents the precipitation of PbSO_4 , and, moreover, makes it possible to determine Pb and Cd in the mixture by pH-static titration. The initial data generated in simulated titrations made at $\text{pH}_0 = 5.0$, and collected in Table 2, were considered later from the viewpoint of different tolerance put on the volumes of PT and AT thus generated.

For example, rounding the values for V_{Pj} and V_{Aj} in Table 2 to the second decimal place, in i th region, we have the following points (V_{Pj} , V_{Aj}) and the related equations for regression lines, $V_A = a_i + b_i V_P$, obtained according to the least-squares method:

- Region 1: (0.47, 0.35), (0.93, 0.69), (1.40, 1.04), (1.86, 1.39), (2.33, 1.73); $V_A = -0.0002 + 0.7441 V_P$
- Region 2: (2.80, 1.98), (3.26, 2.17), (3.73, 2.35), (4.20, 2.53), (4.66, 2.71); $V_A = 0.8913 + 0.3905 V_P$
- Region 3: (5.13, 2.84), (5.60, 2.86), (6.06, 2.87), (6.53, 2.88), (7.00, 2.89), (7.46, 2.90); $V_A = 2.7190 + 0.0245 V_P$

From the equations: $V_A = a_i + b_i V_P$, $V_A = a_{i+1} + b_{i+1} V_P$ ($i = 1, 2$) we obtain the values for $V_P = V_{Pj} = (a_{i+1} - a_i) / (b_i - b_{i+1})$: $V_{P1} = 2.521$ mL, $V_{P2} = 4.994$ mL. Then we have: $V_{e1} = V_{P1} = 2.521$ mL for Cd and $V_{e2} = V_{P2} - V_{P1} = 2.473$ mL for Pb; $C_{\text{Cd}} = C_P(V_{e2}/V_D) = 0.002521$ mol/L, $C_{\text{Pb}} = C_P(V_{e1}/V_D) = 0.002473$ mol/L, and relative errors: $(0.002521/0.0025 - 1)100\% = 0.84\%$ (for Cd) and $(0.002473/0.0025 - 1)100\% = -1.08\%$ (for Pb).

Final Remarks

The data presented in this article were obtained in quasistatic simulated titrations, performed with the iterative computer program MINUIT (19), applied to algorithms based on material (charge, concentration, and electron) balances and all attainable physicochemical data involved. It means that the titration consists of the steps where the equilibrium state is attained, under isothermal conditions. The equilibrium data were taken from refs 18 and 20. The calculation procedure is different from one based on the conditional stability constants concept (21) presented in the articles published recently, for example, refs 14 and 22. That approach requires many simplifying assumptions, even for relatively simple systems, and is totally ineffective when more complicated systems are considered. In contrast to the above, the MINUIT program, with simplex and gradient optimization

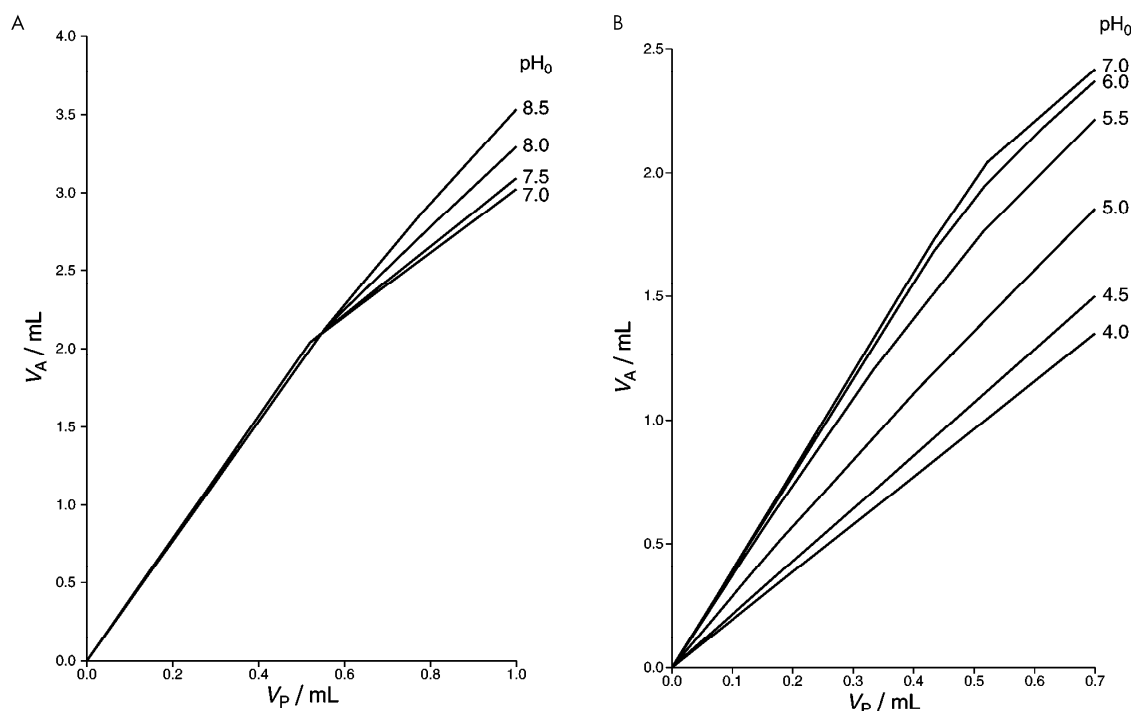


Figure 10. The plots of pH-static titration in the system composed of $V_0 = 20$ mL of D [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0.0025 mol/L), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (0.0025 mol/L) and (A) alanine (HL, 0.25 mol/L) or (B) sodium acetate CH_3COONa (0.5 mol/L)] adjusted with 0.1 mol/L NaOH up to pH_0 (indicated values) and titrated with 0.1 mol/L EGTA (as PT) and 0.1 mol/L NaOH (as AT).

methods, is adaptable for electrolytic systems of any degree of complexity, as has been stated in earlier articles, for example, refs 9, 10, and 23–27. No simplifying assumptions are needed and all attainable physicochemical knowledge about the system can be exploited. The idea can be easily extended on other electrolytic systems.

This article provides several examples of pH-static titrations involved with the systems where acid–base equilibria are accompanied by complexation, complexation–precipitation (Liebig–Deniges method), and redox equilibria. This way, some new methods of analysis, based on indicative end point location, were suggested.

Among properly chosen conditions of analysis, the requirement of low volatility for analyte and some accompanying (e.g., buffering) species has been taken into account in close connection with the properties of the glass electrode and buffering action of the solution titrated. For this purpose, ammonia in the original Liebig–Deniges method has been replaced by DEA, characterized by relatively low volatility. Similar criteria have been applied in the method of cyanide determination with standardized NiSO_4 solution. In the latter case, the new proposal against the complex (and dependent on systematic error) method suggested recently (17), where murexide, which is unstable in alkaline media, was applied and some additional activities (involved with kinetics of the decomposition process) were needed. Moreover, another kind of V_A versus V_P plot (Figure 7A) has been stated in this system.

The first aim of pH_0 adjusting is to get the most favor-

able shape of the curve in (V_P , V_A) coordinates; this means that the angle between two rectilinear segments of the curve should differ distinctly from the straight angle (180°). In all examples of unary analyses discussed above, this requirement has been fulfilled. It does not mean that the volume related to the point of intersection of rectilinear segments, considered as the end point (V_e), coincides exactly with the equivalence volume. For example, it was stated that the V_e value depends on the pH_0 value chosen in pH-static titration (see Table 1).

For two-component analyses, three rectilinear segments, with points of intersection corresponding to stoichiometric points, are expected. For the results in Figure 9, related to determination of Cd and Pb in mixture, this circumstance can be stated only within a narrow pH range 4.8–5.0 where the breaking points are distinctly marked. It was also stated that both analytes can be determined from results of titrations performed at different pH_0 values (ca. 4.5 and 5.5). An effect of accuracy in pH and volume measurements on accuracy of Cd and Pb determination has been also discussed.

It should be noted that the pH-static titration method avoids an application of some error-prone ion-selective electrodes and applies the glass electrode, which has an established and distinguished position among indicator electrodes.

Compared with results from literature data (15), the pH-static titration provides accurate results of complexometric (chelometric) titrations. In some instances, however, the pH-static titration does not provide distinctly marked linear segments on the related curve. This can be seen in the pH-

Research: Science and Education

static titration of Ca–Mg with EGTA. In the results shown in Figure 10, the curve appears, at best, with only one, faintly marked point of intersection; this fact is involved with the stability constants of the related complexes. Namely, the great difference between $\log K_{10}$ for CaL^{2-} (10.97) and MgL^{2-} (5.2) is weakened by inverse relation between $\log K_{11}$ for CaHL^- (14.76) and MgHL^- (12.86), where K_{10} and K_{11} denote the stability constants of the related complexes (18).

Another new quality provided in the article are the plots of ΔpH versus $(V_p + V_A)$ relationships discussed and exemplified by Figures 4B–7B. It enables, among others, the requirements put on accuracy of volume measurements to be considered.

Summarizing, the commonalities in titrimetric procedure realized according to pH-static titration, irrespective of the kind of chemical processes (complexation, redox, or precipitation) occurring, are listed below.

1. At least two kinds of chemical reactions occurring in the system are considered; one of them is the acid–base reaction
2. Two titrants, PT and AT, are applied
3. The primary reaction, evoked by addition of PT, is involved with generation or consumption of protons
4. pH should vary distinctly (but not excessively) under an action of PT increment, ΔV_{p_j} ; the resulting pH change, ΔpH_j , should distinctly exceed the resolution, δpH , of the device applied for this purpose
5. AT additions, ΔV_{A_j} , counteract the pH changes effected by addition of successive PT increments
6. Successive portions of PT and AT are added alternately, that is, addition of (usually equal) increments ΔV_{p_j} of PT is followed by addition of ΔV_{A_j} of AT according to titrimetric mode
7. Returning, with use of AT, to the starting pH_0 value after each PT addition

Literature Cited

1. D61T007 Radiometer Analytical SAS, France, 2002–11B; Web: <http://www.radiometer-analytical.com>
2. Malmstadt, H. V.; Piepmeier, E. H. *Anal. Chem.* 1965, 37, 34–40.
3. Adams, R. E.; Basto, S. R.; Carr, P. W. *Anal. Chem.* 1976, 48, 1989–1996.
4. McDonough, F. E.; Sarwar, G.; Steinke, F. H.; Slump, P.; Garcia, S.; Bioso, S. *J. Ass. Off. Anal. Chem.* 1990, 73, 622–625.
5. Van Der Schoot, B. H.; Bergveld, P. *Anal. Chim. Acta* 1990, 233, 49–57.
6. Hay, R. W.; You-Quan, Ch. *Polyhedron* 1995, 14, 869–872.
7. Cipiciani, A.; Fringuelli, F.; Scappini, A. M. *Tetrahedron* 1996, 52, 9869–9872.
8. Hay, R. W.; Govan, N. *Polyhedron* 1997, 16, 4233–4237.
9. Michalowski, T.; Wajda, N.; Janecki, D. *Chem. Anal. (Warsaw)* 1996, 41, 667–686.
10. Michalowski, T. *Calculations in Analytical Chemistry with Elements of Computer Programming*; Technical University of Cracow: Cracow, 2001.
11. Köditz, J.; Ulbrich–Hofmann, R. *Anal. Biochem.* 2002, 305, 281–284.
12. Maccà, C.; Soldà, L. *Electroanalysis* 2002, 14, 57–61.
13. Maccà, C.; Soldà, L. *Electroanalysis* 2002, 14, 63–70.
14. Maccà, C. *Anal. Chim. Acta* 2002, 456, 313–323.
15. Maccà, C.; Soldà, L.; Zancato M. *Anal. Chim. Acta* 2002, 470, 277–288.
16. Michalowski, T. *Chem. Anal.* 1983, 28, 313–320.
17. Suzuki, T.; Hioki, A.; Kurahashi, M. *Anal. Chim. Acta* 2003, 476, 159–165.
18. Inczedy, J. *Analytical Applications of Complex Equilibria*; Horwood: Chichester, United Kingdom, 1976.
19. James, F. MINUIT, Function Minimization and Error Analysis, Reference Manual, Version 94.1, CERN Program Library Long Writeup D506; CERN, Geneva, Switzerland, 1994.
20. Lurie, Y. Y. *Guide Book on Analytical Chemistry* (in Russ.); Khimia: Moscow, 1971.
21. Ringbom, A. *Complexation in Analytical Chemistry*; J. Wiley: New York, 1963.
22. de Levie, R. *J. Electroanal. Chem.* 1992, 323, 347–354.
23. Michalowski, T. *Talanta* 1992, 39, 1127–1137.
24. Michalowski, T. *J. Chem. Educ.* 1994, 71, 560–561.
25. Michalowski, T.; Lesiak, A. *J. Chem. Educ.* 1994, 71, 632–636.
26. Michalowski, T.; Lesiak, A. *Chem. Anal. (Warsaw)* 1994, 39, 623–637.
27. Michalowski, T.; Rymanowski, M.; Pietrzyk, A. *J. Chem. Educ.* 2005, 82, 470–473.

W—the printed page is just the beginning!

W

W means you will find **additional** information about an article on *JCE Online*—not just the entire text, graphics, and tables that appear in print. Even more. **Free** to all subscribers.

Follow the **W** to a world of supplements—laboratory experiments, supplementary data, video, color graphics, live spreadsheets...

Make sure you get **all** that your *Journal* subscription includes! Use *JCE Online*.

ZAŁĄCZNIK 9

Nontypical Brønsted Acids and Bases

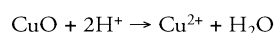
Tadeusz Michałowski,* Maciej Rymanowski, and Andrzej Pietrzyk

Faculty of Chemical Engineering and Technology, Cracow University of Technology, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, Poland; *michalot@chemia.pk.edu.pl

According to Brønsted's theory, the term "acid" is attributed to forms (ions, molecules) that are capable of splitting off protons, whereas the term "base" refers to forms able to accept protons; the "origin" of H^+ or OH^- ions is of minor importance here. This means that forms defined as acids or bases can provide the corresponding ions in ready form or can act as factors that split water molecules (in hydrolysis processes) or in other protonophoric components of the system in question. In this article some nontypical Brønsted acids and bases will be discussed.

Oxides and Oxide Species

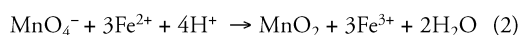
Oxide forms, O^{2-} , are seldomly mentioned when considering bases. However, when dissolved in acids, for example,



the oxide readily accepts protons and is justifiably classified as a base. Other "oxide" forms are rarely (if at all) mentioned as bases, despite the fact that they act as polyfunctional bases (when compared for example with NaOH). As an example, we can consider the MnO_4^- ion, which "swallows up" protons like an octopus (pardon—an eight-hydroxyl base molecule), as shown in eq 1:



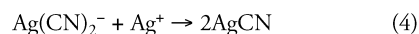
As a result of progressive addition of $KMnO_4$ solution into an acidified solution of iron(II), the pH of the solution increases monotonically (1). Insufficient concentration of acid (H_2SO_4) in the solution can cause a change in reaction stoichiometry, with MnO_2 precipitating as the product of reaction:



In other words, a presence of sufficient excess of sulfuric acid prevents an appreciable increase in pH resulting from the course of reaction 1.

Cations and Anions

Hydrocyanic acid (HCN, $pK_1 = 9.2$) dissociates only slightly in water. Addition of $AgNO_3$ into this solution causes a substantial increase in hydrogen ion concentration, resulting from the binding of CN^- ions by Ag^+ , mainly in the form of the soluble complex $Ag(CN)_2^-$ in the first stage of $AgNO_3$ addition. In the second stage, the precipitate of $Ag[Ag(CN)_2]$ (i.e., $AgCN$) is formed:



From eqs 3 and 4 it can be seen that Ag^+ ions act as a strong acid in the system, liberating protons from weakly dissoci-

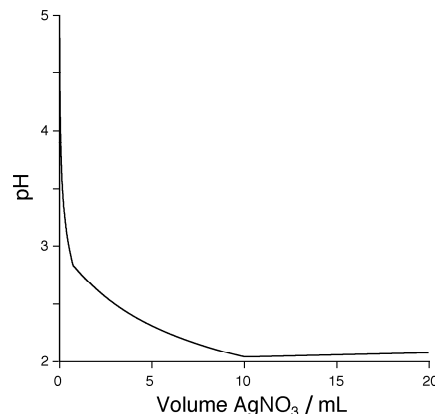
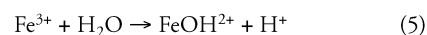


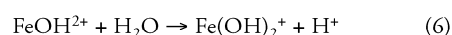
Figure 1. The pH versus volume relationship for simulated titration of 100 mL of 0.01 mol/L HCN with V mL of 0.1 mol/L $AgNO_3$.

ated HCN particles as a result of formation of strong complexes $Ag(CN)_i^{1-i}$ ($i = 2, 3, 4$), (Figure 1).

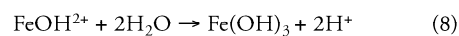
Similarly, Fe^{3+} ions release protons from water particles in a hydrolysis process, for example,



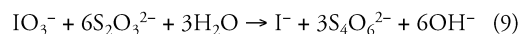
Acidic behavior is also attributed to $FeOH^{2+}$ ions,



In effect, $Fe(NO_3)_3$ is an acid of moderate strength, similar to acetic acid, although such properties are, in some degree, diminished by the formation of iron(III) hydroxide precipitate from some of the ferric ions. Nevertheless, the pH of the solution does not increase substantially; it is mainly affected by the fact that additional protons are liberated in the reactions shown below:



Rather unexpectedly, at first sight, $Na_2S_2O_3$ solution in reaction with an acidified (H_2SO_4) solution of KIO_3 (or KIO_3 and KI) acts as a strong base (like NaOH) (1), (Figure 2). This reaction, known also from qualitative analysis, can be written as



which can be derived from the related speciation plots (Figure 2C).

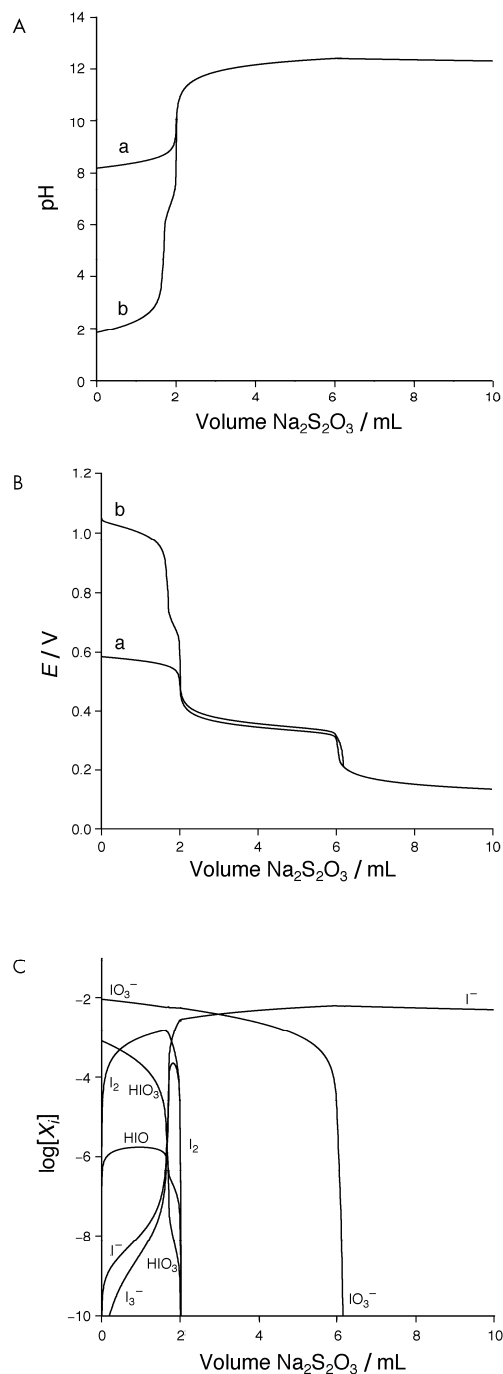


Figure 2. The (A) pH versus volume, (B) E versus volume, (C) $\log[X_i]$ versus volume for different iodine species X_i relationships (simulated curves) related to titration of $V_0 = 100$ mL of the mixture composed of KIO_3 ($C_0 = 0.01$ mol/L) + KI (C_1 mol/L) + H_2SO_4 (0.01 mol/L) with V mL of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($C = 0.1$ mol/L). In Figures 2A and 2B, the curves labeled a refer to $C_1 = 0.1$ mol/L and the curves labeled b refer to $C_1 = 0$; the curves in Figure 2C refer to $C_1 = 0$ (2).

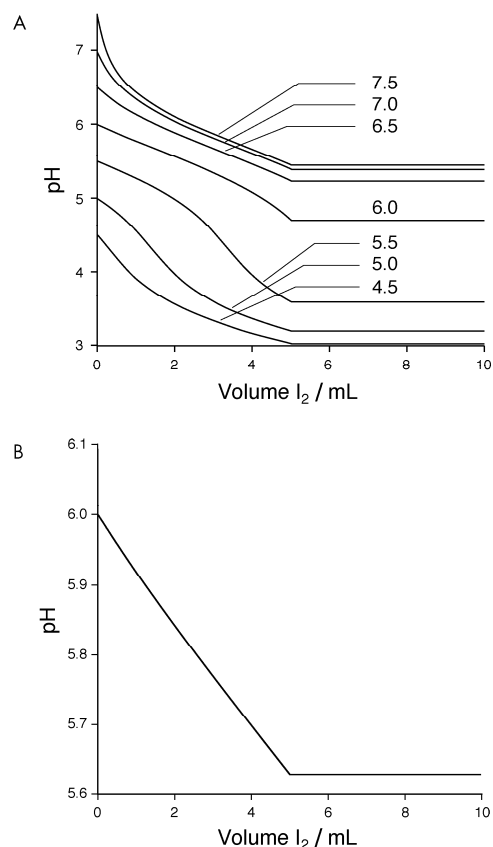


Figure 3. The pH versus volume relationships related to titration with V mL of $C = 0.02$ mol/L I_2 in 0.2 mol/L KI (as titrant) of $V_0 = 50$ mL of the solution containing HAsO_2 ($C_0 = 0.002$ mol/L) + NaOH (0.01 mol/L) + H_2SO_4 (0.01 mol/L) + Na_2Mal (C_{Mal} , mol/L) and adjusted, to the pre-assumed pH value with 0.1 mol/L NaOH . Numbers on the curves in (A) indicate initial pH values of the solution titrated; C_{Mal} equals 0.01 mol/L in (A) and 0.03 mol/L in (B). pH = 6.0 was assumed as the starting pH in (B).

Quantitative Description

Let As_2O_3 be dissolved in NaOH and neutralized, successively, with H_2SO_4 and disodium malonate (Na_2Mal). $V_0 = 50$ mL of the resulting solution, containing HAsO_2 ($C_0 = 0.002$ mol/L) + NaOH (0.01 mol/L) + H_2SO_4 (0.01 mol/L) + Na_2Mal (C_{Mal} mol/L), is adjusted, with 0.1 mol/L NaOH , to the pre-assumed pH value (indicated at the corresponding curves in Figure 3) and then titrated with V mL of $C = 0.02$ mol/L I_2 in 0.2 mol/L KI . Two values for C_{Mal} were chosen: 0.01 in Figures 3A and 0.03 in Figure 3B. The resulting curves indicate, more or less pronounced breakpoint closely related to the fraction titrated $\Phi = CV / (C_0 V_0) = (0.02)(5) / [(0.002)(50)] = 1$. At 0.03 mol/L Na_2Mal and other data identical with ones specified above, the system with

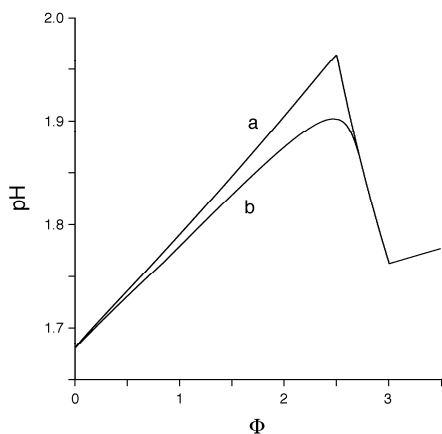


Figure 4. The pH versus Φ dependencies (simulated curves) for titration of $V_0 = 100$ mL of the mixture containing KIO_3 ($C_0 = 0.01$ mol/L), H_2SeO_3 (0.02 mol/L), HCl (0.02 mol/L), and HgCl_2 (C_{Hg} mol/L) with V mL of 0.1 M ascorbic acid; curve a refers to $C_{\text{Hg}} = 0$ mol/L; curve b refers to $C_{\text{Hg}} = 0.07$ mol/L (1, 2).

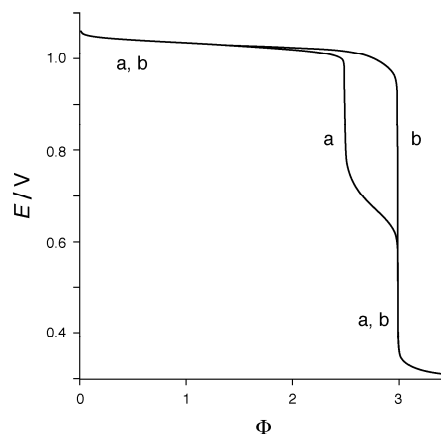


Figure 5. The simulated titration curves related to the system specified in caption of Figure 4; (a) $C_{\text{Hg}} = 0$; (b) $C_{\text{Hg}} = 0.07$ mol/L (1, 2); $\Phi = CV/(C_0V_0)$.

pre-adjusted pH = 6.0 value gives the titration curve consisting of nearly rectilinear segments intersecting at $\Phi = 1$ (Figure 3B).

In the titration of a mixture containing $\text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{HCl}$ (0.02 mole/L) + HgCl_2 (C_{Hg} mol/L) with V mL of ascorbic acid ($C = 0.1$ mol/L), some non-monotonic relationships between pH and Φ were observed (1, 2) (Figure 4). This means that the titrant acts alternately as a base within some volume interval and as an acid within another one. Similar phenomena were observed in (i) VSO_4 and KMnO_4 , (ii) VSO_4 and $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ systems (both acidified with H_2SO_4), and in (iii) KI and Cl_2 system (1).

Discussion

It is worth noting that the properties of electrolytic systems discussed above were indicated on the basis of simulated titrations made with an iterative computer program MINUIT. The algorithms applied enable one to exploit the attainable physicochemical data on the systems in question. For example, 36 independent equilibrium constants were involved in five concentration balances, one charge balance, and one electron balance related to the system with ascorbic acid and iodate (quoted above) (1). The procedure proposed in refs 1 and 2 does not require any simplifying assumptions and then the complexity of the system has no significance. It enables the analyst to follow, in the course of a simulated titration, the speciation of the system and then formulate equations for the corresponding reactions together with their efficiency (1–7). All analytical procedures can be reconstructed. It is even possible to correct some experimental results or mistakes made; for example the errors made in ref 8 were discussed in ref 1 in connection with Figure 5. The cal-

ulation procedure suggested enables one to select consciously and control the conditions of analysis. Moreover, it enables one to formulate a generalized equivalence mass concept (2, 5–7) without referring to reaction equation notation. Such an approach contradicts the approach suggested by IUPAC (9–12).

Literature Cited

1. Michałowski, T.; Lesiak, A. *Chem. Anal. (Warsaw)* **1994**, *39*, 623.
2. Michałowski, T.; Wajda, N.; Janecki, D. *Chem. Anal. (Warsaw)* **1996**, *41*, 667.
3. Michałowski, T. *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 560.
4. Michałowski, T.; Lesiak, A. *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 632.
5. Michałowski, T. *Chem. Anal. (Warsaw)* **1981**, *26*, 799.
6. Michałowski, T. *Orbital* **1999**, (3), 174. Michałowski, T. *Orbital* **1999**, (5), 399.
7. Michałowski, T. *Calculations in Analytical Chemistry with Elements of Computer Programming* (in Polish); PK: Kraków, 2001.
8. Erdey, L.; Bodor, E.; Buzas, H. *Z. Anal. Chem.* **1951/52**, *134*, 22.
9. West, T. S. *Pure Appl. Chem.* **1978**, *51*, 325.
10. IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 1.
11. Freiser, H.; Nancollas, G. H. *Compendium of Analytical Nomenclature, Definitive Rules*; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1988.
12. Mills, I.; Cvitas, T.; Homann, K.; Kallay, N.; Kuchitsu, K. *IUPAC Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*; Blackwell, Scientific Publications: Oxford, 1988 and 1993.