

SYMULACJA KOMPUTEROWA UKŁADÓW DYNAMICZNYCH NA PRZYKŁADZIE MIARECZKOWANIA PH-STATYCZNEGO

Tadeusz Michałowski, Maciej Rymanowski, Marcin Toporek,
Andrzej Pietrzyk

Politechnika Krakowska

Słowa kluczowe: symulacja komputerowa, miareczkowanie, oznaczanie cyjanków, metoda Liebiga-Denigesa

Streszczenie

Komunikat przedstawia oryginalne rozwiązanie symulowanego miareczkowania argentometrycznego cyjanków wg zmodyfikowanej metody Liebiga-Denigesa (LDM), przeprowadzonego metodą pH-statyczną. LDM jest reprezentowana przez reakcję $\text{Ag}^{+1} + 2\text{CN}^{-1} = \text{Ag}(\text{CN})_2^{-1}$, po której następuje $\text{Ag}^{+1} + \text{I}^{-1} = \text{AgI}$. Obliczenia związane z tym miareczkowaniem są wykonane zgodnie z iteracyjnym programem komputerowym, napisanym w języku DELPHI, zastosowanym do algorytmu opartego na bilansie ładunkowym i bilansach steżeniowych oraz zależnościach dla odpowiednich stałych równowagi. Procedura symulacyjna imituje dokładnie procedurę zastosowaną w miareczkowaniu prowadzonym w warunkach doświadczalnych i wykorzystuje wszystkie dostępne dane fizykochemiczne.

I. Informacje wstępne

Miareczkowanie pH-statyczne jest stosunkowo nową metodą analizy chemicznej, zapoczątkowaną w 2002 serią prac Macca i współpracowników [1-4], dotyczących stosunkowo prostych układów analitycznych. Metoda ta została twórczo rozwinięta i rozszerzona na układy o dużym stopniu złożoności, m.in. na analizy dwóch [5] lub trzech [6] składników, oznaczanych z pojedynczej krzywej miareczkowania pH-statycznego. Otrzymano też nowe typy krzywych miareczkowania pH-statycznego i wskazano na ograniczenia tej metody oraz na sposób określania optymalnych warunków przeprowadzania tego procesu (optymalizacja *a priori*) [7], łącznie z oceną błędów analizy.

Metoda ta jest stosowana do układów, w których zachodzą, co najmniej dwa, wyraźnie zaznaczone, typy reakcji chemicznych. Jedną z nich musi być reakcja typu kwas-zasada; jest to warunek konieczny w tej metodzie. Jednak, w szeregu przypadków, warunek ten nie jest wystarczający do uzyskania korzystnego – z analitycznego punktu widzenia – kształtu krzywych miareczkowania pH-statycznego [6].

Reakcjami, którym towarzyszy generowanie protonów są m.in.:

- reakcje kompleksowania [3-6]
- reakcje kompleksowania + strącania osadów [5-7]
- reakcje redoks + kompleksowania [5,6]

Cechą wyróżniającą miareczkowanie pH-statyczne w aspekcie doświadczalnym jest użycie trzech titrantów: (1) nastawczego (*adjusting*, AD), (2) pierwotnego (*prima-*

ry, PT) i pomocniczego (*auxiliary*, AT); w szczególnych przypadkach rolę AD może pełnić AT.

II. Symulowane pH – statyczne miareczkowanie cyjanków zmodyfikowaną metodą Liebiga - Denigesa

Sposób realizacji miareczkowania pH-statycznego można prześledzić na przykładzie oznaczania cyjanków zmodyfikowaną metodą Liebiga-Denigesa (LDM) [5-7], której schemat przedstawia diagram na rys.1, będący rozszerzoną wersją diagramu przedstawionego w [7].

W tej metodzie, do próbki badanej dodaje się odczynnik buforujący (dietanoloamina, DEA) oraz KI i rozcieńcza wodą do objętości V_F . Stąd pobiera się V_D mL roztworu, do którego dodaje się, na drodze miareczkowania, V_{AD} mL roztworu NaOH lub H_2SO_4 jako AD, w celu doprowadzenia jego pH do wstępnie założonej wartości pH_0 . Do otrzymanej mieszaniny dodaje się porcję ΔV_{PI} mL PT, powodującą obniżenie pH do wartości $pH_0 - \Delta pH_1$, po czym pierwotną (pH_0) wartość pH mieszaniny przywraca się porcją ΔV_{AI} mL AT, dodanego na sposób miareczkowania. Procedurę naprzemiennego dodawania PT i AT powtarza się i kontynuuje dalej, także po osiągnięciu punktu końcowego (e) miareczkowania. W LDM, punkt końcowy miareczkowania wskazuje przekroczenie iloczynu rozpuszczalności osadu **AgI**. W praktyce, dodaje się jednakowe porcje PT, o objętości $\Delta V_{Pi} = \Delta V_P$. Po dodaniu j-tej porcji PT i AT mamy: $V_{Pj} = \sum_{i=1}^j \Delta V_{Pi}$, $\Delta V_{Pi} = j \cdot \Delta V_P$, $V_{Aj} = \sum_{i=1}^j \Delta V_{Ai}$. Punkty o współrzędnych $\{(V_{Pj}, V_{Aj}) / j=1, \dots, N\}$ nanosi się na płaszczyznę współrzędnych prostokątnych (V_P, V_A) . Wykreślona na tej podstawie krzywa składa się z *quasi*-prostoliniowych segmentów; punkt przecięcia tych segmentów (lub przedłużen ich części prostoliniowych) określa objętość V_e mL PT, odpowiadającą punktowi końcowemu (e) miareczkowania. Wartość pH_0 i inne warunki analizy dobiera się tak, by V_e było dostatecznie bliskie objętości równoważnikowej (V_{eq}), tj. $V_e \cong V_{eq}$.

W niniejszym komunikacie przedstawiono komputerową symulację pH-statycznego miareczkowania cyjanków wg zmodyfikowanej metody Liebiga-Denigesa (LDM), realizowanej wg GATES [8]. Obliczenia oparte na pełnej wiedzy fizykochemicznej (Tablica 1) dotyczącej rozważanego układu wykonano przy użyciu iteracyjnego programu DELPHI, zastosowanego do układu 6 (lub 5 w nieobecności H_2SO_4 jako AD) równań: 5 (lub 4) bilansów stężeniowych (+ bilans ładunkowy) z sześcioma (lub pięcioma) niewiadomymi i objętością V dodanego titranta jako parametrem bieżącym. Dla układu z H_2SO_4 , mamy układ równań nieliniowych:

$$f_i(\mathbf{x}(V)) = 0 \quad (i=1, \dots, 6),$$

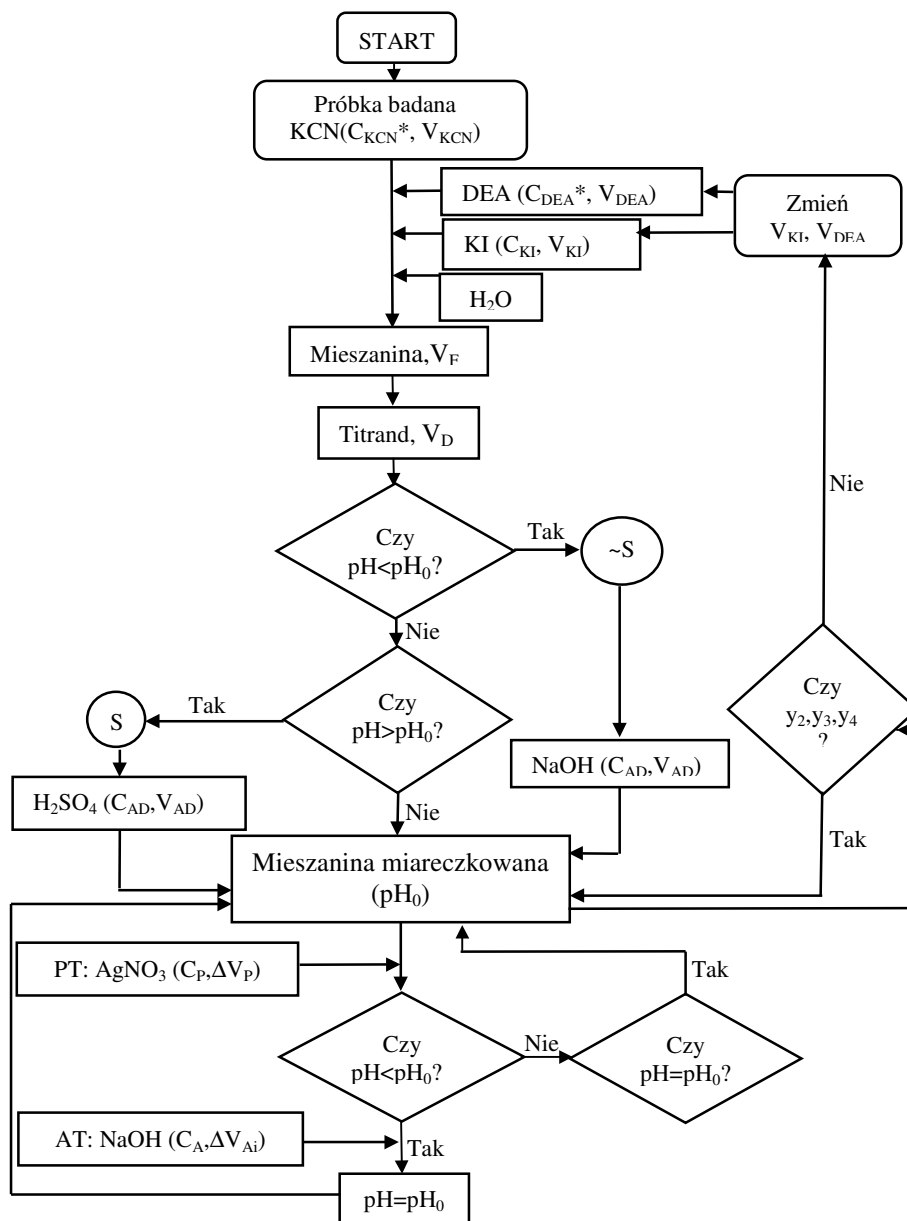
$$\text{gdzie } \mathbf{x}(V) = [x_1(V), \dots, x_6(V)]^T$$

oraz

$$[CN^{-1}] = 10^{-x(1)}, [DEA] = 10^{-x(2)},$$

$$[H^{+1}] = 10^{-x(3)}, [SO_4^{-2}] = 10^{-x(4)},$$

$$[I^{-1}] = 10^{-x(5)}, [Ag(CN)_2^{-1}] = 10^{-x(6)}.$$



Rys. 1. Diagram dla miareczkowania pH-statycznego zastosowanego do zmodyfikowanej metody Liebige-Denigesa. Oznaczenia: S – odnosi się do układu zawierającego H_2SO_4 , ~S – odnosi się do układu, w którym NaOH zastosowano jako AD.

Ag^+ ; AgOH (2.3); $\text{Ag}(\text{OH})_2^{-1}$ (3.8); $\text{Ag}(\text{OH})_3^{-2}$ (4.8); $\text{Ag}(\text{CN})_2^{-1}$ (21.1); $\text{Ag}(\text{CN})_3^{-2}$ (21.9);
 $\text{Ag}(\text{CN})_4^{-3}$ (20.7); AgI (6.58); AgI_2^{-1} (11.74); AgI_3^{-2} (13.68); AgI_4^{-3} (14.0);
 AgDEA^+ (3.48); $\text{Ag}(\text{DEA})_2^+$ (5.60); AgSO_4^{-1} (0.23); $\text{Ag}(\text{SO}_4)_2^{-3}$ (0.28);
 HCN (9.2); CN^{-1} ; HDEA^+ (8.95); DEA ; HSO_4^{-1} (1.8); SO_4^{-2} ; Na^+ , NO_3^{-1} ; I^{-1} ; H^+ , OH^{-1} ;
 AgI (16.08); AgCN (15.8); AgOH (7.84); Ag_2SO_4 (4.83)

Tablica 1. Składniki i dane równowagowe rozważane w LDM; liczby w nawiasach są równe: $\log K_i$ dla stałych trwałości kompleksów, pk_i dla stałych dysocjacji k_i kwasów oraz $\text{p}K_{\text{spi}}$ dla iloczynów rozpuszczalności osadów, zapisanych pogrubioną czcionką; $\text{p}K_w = 14.0$ dla iloczynu jonowego wody.

Dane fizykochemiczne (stałe równowagi) i analityczne (stężenia i objętości rozwiązań wyjściowych) są pobierane automatycznie. Ponadto, parametry analityczne i wartości startowe dla zmiennych podstawowych $x_i(V)$ ($i=1, \dots, 5$ lub 6) mogą być zmieniane, w rozsądnych granicach. Wartości liczbowe dla wszystkich parametrów i zmiennych podstawowych wykorzystywanych w obliczeniach muszą być podane; w przeciwnym przypadku, program nie zostanie skompilowany.

Aby przekonać się, czy iloczyny rozpuszczalności (K_{spi} , $i = 1, 2, 3, 4$), odpowiednio dla AgI , AgCN , Ag_2O i Ag_2SO_4 nie zostały przekroczone, program kontroluje wartości y_i ($i = 1, 2, 3, 4$), określone następująco:

$$\begin{aligned}
 y_1 &= \log\{[\text{Ag}^+][\text{I}^{-1}]\} + 16.08 & y_2 &= \log\{[\text{Ag}^+][\text{CN}^{-1}]\} + 15.8 \\
 y_3 &= \log\{[\text{Ag}^+][\text{OH}^{-1}]\} + 7.84 & y_4 &= \log\{[\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{-2}]\} + 4.83
 \end{aligned}$$

Przy $y_i < 0$, iloczyn rozpuszczalności K_{spi} dla AgI (oznaczony w skrócie jako prI) nie jest przekroczony i $[\text{prI}] = 0$. Punkt, w którym $y_i = 0$ jest rejestrowany przez komputer i miareczkowanie jest kontynuowane przy $y_i = 0$ (tj. $[\text{Ag}^+][\text{I}^{-1}] = K_{\text{spi}}$), po zastąpieniu $[\text{Ag}(\text{CN})_2^{-1}]$ przez $[\text{prI}] = 10^{-x(5)}$ i podstawieniu zależności:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}(\text{CN})_2^{-1}] / (10^{21.1} \cdot [\text{CN}^{-1}]^2)$$

przez

$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{spi}} / [\text{I}^{-1}]$$

oraz

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2^{-1}] = 10^{21.1} \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^{-1}]^2.$$

Wszystkie te operacje są wykonywane automatycznie, bez interwencji operatora.

Wartości $y_i \geq 0$ dla $i \in \langle 2, 3, 4 \rangle$ świadczą o tym, że tworzą się inne osady: AgCN , Ag_2O , Ag_2SO_4 . Tworzenie się innych od AgI osadów nie jest dopuszczalne w LDM. W tych przypadkach, miareczkowanie należy powtórzyć, przy nowych wartościach C_{KI} lub/i C_{DEA} . Osad AgCN powstaje zamiast AgI w przypadku, gdy wartość C_{KI} jest zbyt mała.

Program umożliwia wykreślenie krzywych miareczkowania pH-statycznego we współrzędnych ortogonalnych (V_p , V_A). Ponadto, wykreślanie krzywych zależności pH od $V_p + V_A$ dostarcza użytecznych informacji dotyczących rozważanego układu.

III. Krótki opis programu

Procedura symulacyjna składa się z 3 etapów:

- (1) Obliczenia startowej wartości pH;

- (2) Symulowanego 'klasycznego' miareczkowania roztworem nastawczym (AD) aż do wstępnie założonej wartości pH_0 ;
- (3) Symulowanego miareczkowania pH -statycznego.

III. 1. Etap 1

Zaakceptowanie lub zmiana zawartości (*default*) odpowiednich okienek (Rys.2), dotyczących:

- wartości dla: CKCN, CKI, CDEA, VD, czyli stężeń molowych składników: KCN, KI, DEA oraz objętości titranda (D),
- startowych wartości dla podstawowych zmiennych: $-\log[CN]$, $-\log[DEA]$, pH , $-\log[SO_4]$, $-\log[I]$, $-\log[AgCN_2]$ czyli: pCN , $pDEA$, pH , pSO_4 , pI , $pAg(CN)_2$.

W okienku **maxSS** znajduje się domyślna (*default*) wartość, równa $1e-14$, tj. graniczna wartość dla optymalizowanej funkcji (*SS*), wzór (2). Dla dokładnie obliczonych wartości podstawowych zmiennych, wartość *SS*, otrzymana z optymalizacji powinna być mniejsza od wstępnie założonej wartości **maxSS** (patrz wzory 3 – 5).

Po zaakceptowaniu lub wprowadzeniu nowych wartości liczbowych do (a) and (b) oraz naciśnięciu przycisku **CALCULATION OF STARTING pH** zaczyna się procedura minimalizacyjna. Po jej zakończeniu, wyświetlane są wartości *pH* i *SS* w okienku **Details**. W przeciwnym przypadku, jest tu dostarczona odpowiednia informacja; ma to miejsce wówczas, gdy startowe wartości zmiennych są zbyt odległe od wartości prawdziwych.

Uwagi 1

- Do programu należy wprowadzić wszystkie dane i zmienne potencjalnie niezbędne w obliczeniach. Program 'wybiera' automatycznie zmienne potrzebne do symulowanego miareczkowania. I tak, jeśli H_2SO_4 nie wchodzi (nie jest potrzebny) w układzie, puste okienko przy $-\log[SO_4]$ nie powoduje zastopowania procedury obliczeniowej.
- Startowe (przybliżone) wartości dla podstawowych zmiennych są oszacowywane na podstawie wartości liczbowych dot. składu (stężenia i objętości reagujących składników) oraz stałych równowagi.
- Podstawowe zmienne wyszczególnione powyżej dotyczą (oprócz *pH*) składników należących do dominujących na początku miareczkowania, prowadzonego na Etapie 2; ułatwia to lepsze przybliżenie wartości startowych tych zmiennych.

III. 2. Etap 2

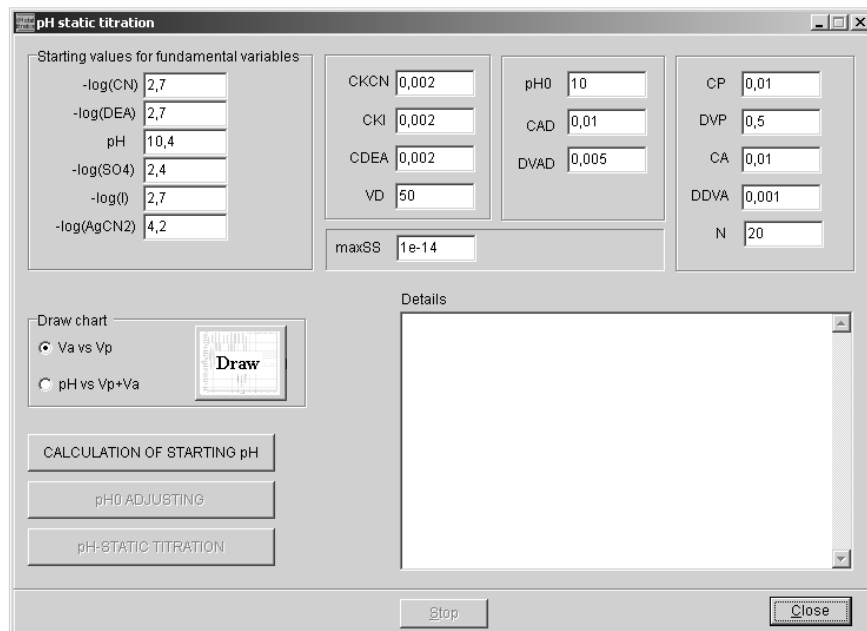
Dodatek NaOH lub H_2SO_4 jako AD umożliwia osiągnięcie założonej wstępnie wartości pH_0 , będącej startową wartością *pH* przyjętą przed miareczkowaniem pH -statycznym. W tym celu akceptuje się (lub wprowadza nowe) wartości: pH_0 , CAD, DVAD i uruchamia procedurę obliczeniową po naciśnięciu przycisku **pH0 adjusting**.

Uwagi 2

- Przez porównanie wartości *pH* obliczonej na Etapie 1 z założoną wstępnie wartością pH_0 , program decyduje, który z roztworów: NaOH czy H_2SO_4 , należy dodać jako AD.

• Obliczenia można zatrzymać po naciśnięciu przycisku *Stop* (odnosi się to do Etapu 2 i Etapu 3).

W obszarze **Details** wyświetlane są kolejne pary: (pH , SS), gdzie pH odpowiada kolejnym objętościom dodanego AD. Po osiągnięciu założonej wstępnie wartości pH_0 , w obszarze **Details** są wyświetlone zoptymalizowane wartości zmiennych podstawowych, razem z odpowiadającą im funkcją celu (SS), odnoszącą się do objętości V_{AD} [mL] roztworu NaOH lub H_2SO_4 dodanego do punktu, w którym założona wstępnie wartość pH_0 została osiągnięta.



Rys.2. Okienko *pH-static titration*.

III. 3. Etap 3

Na tym etapie przeprowadza się symulowane miareczkowanie pH-statyczne. Przed rozpoczęciem tego miareczkowania, wprowadza się lub zmienia wartości dla: CP, DVP, CA, DDVA, N, gdzie:

CP (C_p) – stężenie [mol/L] PT

DVP (ΔV_p) – porcja PT, dodawana naprzemiennie z ΔV_{A_i}

CA (C_A) – stężenie [mol/L] AT

DDVA – elementarna porcja (*increment*) objętości ΔV_{A_i} dodanego AT

N – liczba porcji PT (i AT) dodanych podczas miareczkowania.

Procedura obliczeniowa rozpoczyna się po naciśnięciu przycisku **pH-static titration**.

W oknie **Details** ukazują się kolejne wartości par (V_p , SS), gdzie V_p (V_p) – całkowita objętość PT wprowadzonego w trakcie miareczkowania pH-statycznego.

Wyniki miareczkowania są zamieszczone w 2 plikach:

Va_Vp.txt

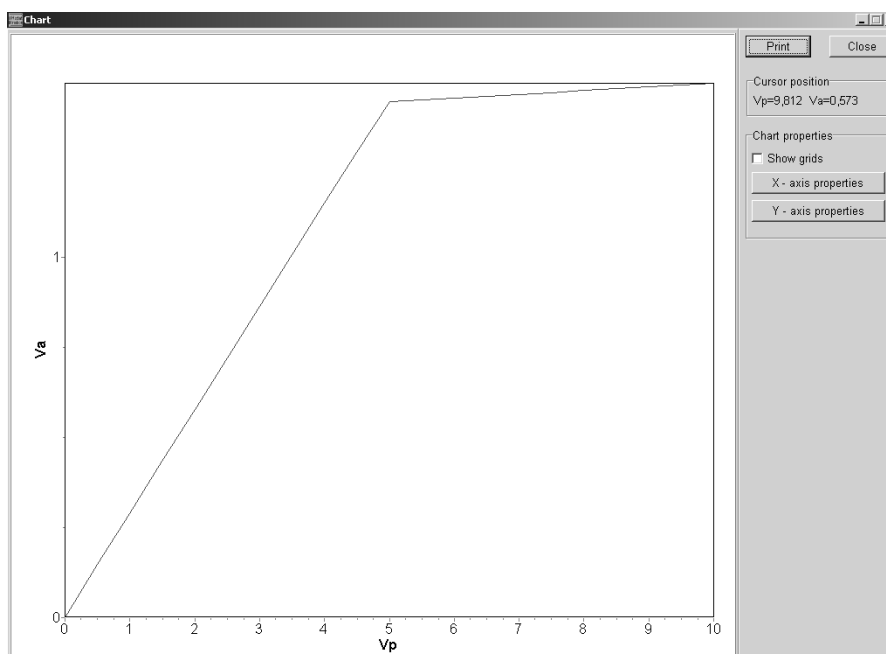
VaVp_pH.txt

będących podstawą wizualizacji otrzymanych wyników.

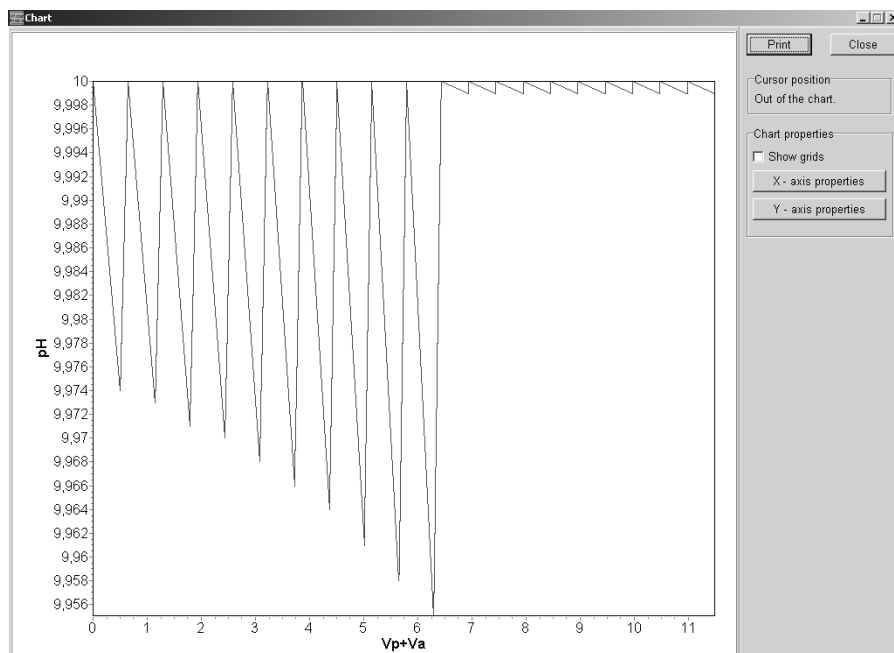
IV. Wizualizacja otrzymanych wyników

Wizualizacja wyników następuje po wyborze opcji: **Va vs Vp** lub **pH vs Vp+Va**. Po naciśnięciu przycisku **Draw** otwiera się okno **Chart**. Okno **Chart** zawiera odpowiedni wykres (por. rys.3 i 4), obszar **Cursor position**, wskazujący aktualną pozycję kursora na wykresie oraz grupę **Chart properties**, zawierającą opcje:

- **Show grids** – przy tej opcji ukazuje się siatka;
- **X-axis properties** – przycisk otwierający okno, w którym parametry na osi X mogą być zmienione;
- **Y-axis properties** – przycisk otwierający okno, w którym parametry na osi Y mogą być zmienione;
- **Print** – wykres jest drukowany
- **Close** – okno wykresowe zostaje zamknięte.



Rys. 3 Okienko **Chart** z wykresem zależności V_a od V_p .



Rys. 4 Okienko **Chart** z wykresem zależności pH od V_p+V_a .

V. Wnioski końcowe

Miareczkowanie pH-statyczne można zaproponować jako ćwiczenie pokazowe w ramach Analizy Instrumentalnej dla studentów III roku Chemii studiów uniwersyteckich i technicznych. Stanowi ono świetną ilustrację możliwości analiz symulacyjnych, pogłębiających wiedzę doświadczalną w tym zakresie i pozwalających dostrzec to, co niewidzialne w realnym eksperymencie. Warto też wziąć pod uwagę fakt, że jest to technika stosunkowo nowa, nawiązująca do miareczkowania potencjometrycznego i realizująca jej nowo poznane możliwości analityczne.

Bibliografia:

- [1] C. Macca, L. Solda, *Electroanalysis*, **14** (2002), 57.
- [2] C. Macca, L. Solda, *Electroanalysis*, **14** (2002), 63.
- [3] C. Macca, *Anal.Chim.Acta*, 456 (2002), 313.
- [4] C. Macca, L. Solda, M. Zancato, *Anal.Chim.Acta*, **470** (2002), 277.
- [5] T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, *Talanta*, **65** (2005), 1241.
- [6] T. Michałowski, M. Toporek, A. Pietrzyk, *J.Chem.Educ.*, **84** (2007), 142.
- [7] T. Michałowski, M. Rymanowski, M. Toporek, *Czas.Techn.*, Ch., z.1-Ch/2004 (101), 85.
- [8] T. Michałowski, *Obliczenia w chemii analitycznej z elementami programowania komputerowego*, Wyd. PK, Kraków 2001.