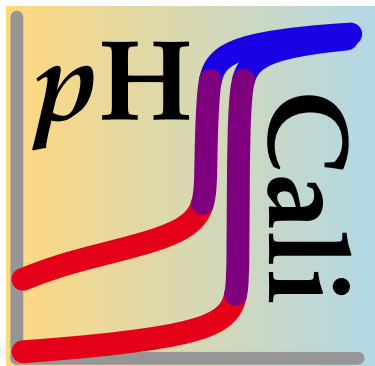

Felhasználói kézikönyv

pHCali, verziószám: 1.32a-20070323



Peintler Gábor¹

Kormányos Balázs¹

Gyurcsik Béla²

Honlap: <http://www.staff.u-szeged.hu/~peintler/>

2007. április 14.

¹Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémia Tanszék

²Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

A dokumentáció és az abban ismertetett pHCali program¹ bárki által térítésmentesen használható és szabadon terjeszthető a következő feltételek betartásával:

- A programok és adatfájlok terjesztése csak az eredeti összecsomagolt fájlokban, azok módosítása nélkül lehetséges. A dokumentációk terjesztése csak PDF formátumban, módosítás nélkül lehetséges. A programok, adatfájlok és dokumentációk ingyenesek, csak csomagolási és postaköltséget, valamint az adathordozó költségét lehet megtéríttetni.
- A program használata ingyenes, akár kereskedelmi célokra is. A program használatáért semmilyen módon nem lehet díjat felszámolni (pl. bérleti díj, szolgáltatási díj, műszerrel való terjesztésért felszámolt díj, stb.).
- A felhasználó a program segítségével kapott eredményeinek nyilvánosságra történő hozatalakor köteles jelezni, hogy az eredményeket a pHCali használatával érte el.

A jelen dokumentációban használt nevek (pl. DOS, Windows, ODRPACK, DISLIN, Linux, PostScript, Acrobat Reader, Zip, Unzip, stb.) és képfájl formátumok (eps, pdf, hpgl, svg, java, wmf, tiff, png, ppm, bmp és gif) vagy védjegyei (TM), vagy tulajdonai (©) a megfelelő cégeknek, szervezeteknek vagy személyeknek.

¹© 2005-2007, Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai Tanszék

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés	8
1.1.	Miért hasznos a pHCali?	8
1.2.	Néhány szó a pHCali-ról tömören	10
1.3.	Hogyan olvassuk ezt a kézikönyvet?	12
1.4.	Telepítés	13
1.4.1.	DOS operációs rendszer	15
1.4.2.	Windows 95, 98, Millenium, 2000, XP és 2003 operációs rendszerek	16
1.4.3.	Linux operációs rendszer	17
2	A pHCali program részletes leírása	19
2.1.	A program működésének áttekintése	19
2.2.	A beolvasandó adatokat tartalmazó állományok	24
2.2.1.	A bemenő adatokat tartalmazó fájl (TASKNAME.tid vagy TASKNAME.cin) felépítése	24
2.2.2.	A konfigurációs fájl (phcali.cfg) felépítése	33
2.3.	A pHCali futtatása	40
2.3.1.	Megadható parancssori paraméterek	41
2.3.2.	A fájlválasztó ablak használata	42
2.3.3.	A paramétermódosító ablak használata	43

2.3.4.	A munkaablak használata	45
2.3.4.1.	A kezelőpanel használata egérrel	48
2.3.4.2.	A kezelőpanel használata billentyűzettel	50
2.4.	Az eredményeket tartalmazó adatállományok	51
2.4.1.	Az illesztés eredményeit tartalmazó fájl (TASKNAME.res) szerkezete	51
2.4.2.	A mért és számolt görbéket tartalmazó fájl (TASKNAME.crv) szerkezete	57
2.4.3.	A visszaszámolt $p[H]$ -kat tartalmazó fájl (TASKNAME.phv) szerkezete	58
3	A program használata példákon keresztül	62
3.1.	Kalibráció a nernst-i tartományban	62
3.2.	Kalibráció kiterjesztett tartományban	66
3.3.	Egy egyensúlyi méréssorozat teljes értéklése	72
3.3.1.	Kalibráció	75
3.3.2.	Stabilitási szorzatok meghatározása	83
4	Gyakorlati megfontolások	88
4.1.	Az ortogonális illesztés érzékenysége	88
4.2.	Az ionerősség állandóságának fontossága	92
4.3.	Potenciált vagy pH -t érdemes mérni?	93
4.4.	Milyen sűrűn kell mérni a titrálási pontokat?	93
4.5.	A teljes karbonát koncentráció meghatározása	94
4.6.	Kalibrációs alapvegyületet választása	96
4.7.	A kísérleti és számítási problémák jelei	100
4.8.	A kalibrálandó pH -tartomány kiterjesztése	101
F	A titrálási görbék matematikai leírása	106
F.1.	A titrálás egy adott pontjának egyensúlyi állapota	106
F.2.	A hidrogénion koncentrációjának számítása	110

F.3. A titrálási görbe egy adott pontjának számítása	111
F.3.1. A pH és a potenciál különböző definíciói	111
F.3.2. A potenciál számítása	112
F.3.3. A pH számítása	113
F.4. A paraméterek értékeinek meghatározása	114
Jelölések és definíciók	117
Irodalomjegyzék	122

Táblázatok jegyzéke

1.1. Programnevek a különböző operációs rendszerekben.	11
2.1. Példák adatokat tartalmazó sorok értelmezésére.	25
3.1. Gyenge sav – erős bázis titrálási adatok a harmadik példában.	72
3.2. Erős sav – erős bázis titrálási adatok a harmadik példában.	73
3.3. A harmadik példa titrálási adatai az aszparaginát ion stabilitási szorzatainak meghatározásához.	74
4.1. A lehetséges kalibrációs alapanyagok összehasonlítása.	98

Ábrák jegyzéke

2.1. Bemenő, valamint a pH Cali által írt szövegfájlok	20
2.2. Használható szimbólumok, alapszínek és vonalvastagságok.	34
2.3. A fájlválasztó ablak a referencia példa esetén.	42
2.4. A paramétermódosító ablak a referencia példa esetén.	44

2.5.	A referencia példa kezdeti munkaablaka potenciál illesztése esetén.	46
2.6.	A referencia példa kezdeti munkaablaka pH illesztése esetén.	47
2.7.	A referencia példa végső munkaablaka potenciál illesztése esetén.	52
2.8.	A referencia példa végső eredményéhez tartozó képfájl potenciál illesztése esetén.	53
3.1.	A kh2-12e.tid fájl kezdeti munkaablaka potenciál illesztése esetén.	64
3.2.	A kh2-12e.tid fájl végső munkaablaka potenciál illesztése esetén.	65
3.3.	A kh2-12ph.tid fájl munkaablaka pH illesztése esetén.	67
3.4.	Az illesztés végeredményét tartalmazó képfájl a második példában (1. módszer)	68
3.5.	Az illesztés végeredményét tartalmazó képfájl a második példában (2. módszer)	71
3.6.	Az asp-ph-a.tid fájl munkaablaka a harmadik példában.	76
3.7.	Az asp-ph-b.tid fájl munkaablaka a harmadik példában.	78
3.8.	Az asp-ph-c.tid fájl munkaablaka a harmadik példában.	79
3.9.	Az asp-ph-c.tid fájl végső (vagy az asp-ph-d.tid fájl kezdeti) munkaablaka a harmadik példában.	80
3.10.	Az asp-ph-e.tid fájl munkaablaka a harmadik példában.	81
3.11.	Az aspbeta.tid fájl végső munkaablaka a harmadik példában, rögzített teljes aszparaginát ion koncentráció mellett.	86
3.12.	Az aspbeta.tid fájl végső munkaablaka a harmadik példában, illesztett teljes aszparaginát ion koncentráció mellett.	87
4.1.	A referencia példa végső munkaablaka egy rossz illesztésben.	90
4.2.	Sósav és malonsav oldat titrálása ~5 %-ban karbonáttal szennyezett KOH-oldattal.	95
4.3.	Különféle savoldatok titrálása KOH-oldattal.	99
4.4.	A kh113ej1.tid fájl futtatásának munkaablaka.	103
4.5.	A kh113ej2.tid fájl futtatásának munkaablaka.	104

Adatlisták jegyzéke

2.1.	A referencia adatfájl potenciál értékekkel, 1. rész (kh1-13e.tid)	26
2.2.	A referencia adatfájl potenciál értékekkel, 2. rész (kh1-13e.tid)	28
2.3.	A referencia adatfájl potenciál értékekkel, 3. rész (kh1-13e.tid)	31
2.4.	A referencia adatfájl pH-értékekkel (kh1-13ph.tid)	32
2.5.	Konfigurációs fájl (phcali.cfg)	36
2.6.	A 2.7. és 2.8. ábráknak megfelelő kh1-13e.res fájl tartalma.	54
2.7.	A 2.7. és 2.8. ábráknak megfelelő kh1-13e.phv fájl tartalma.	59
2.8.	A kh1-13e.phv fájl tartalma J_H és J_{OH} illesztésekor.	60
3.1.	A kh1-13e2.tid fájl megváltoztatandó sorai a második példában	69
3.2.	A kh1-13e2.tid fájl megváltoztatott sorai a második példában	70
3.3.	Az asp-ph-e.res fájl tartalma.	83
3.4.	Az aspbeta.tid fájl tartalmának részletei.	85

Bevezetés

A *pHCali* program célja kettős. (1) Egyrészt, *pH*-metriás mérőrendszerek nagyon pontos kalibrálását teszi lehetővé, ami bonyolultabb egyensúlyi rendszerek kvantitatív vizsgálatához szükséges. A használható *pH*-tartomány kiterjeszthető a nem „nernst-i” viselkedésű részekre is. (2) Másrészt, a *pHCali* lehetővé teszi gyenge savak protonálódási állandóinak meghatározását abban az esetben is, ha a gyenge sav analitikai koncentrációja nem ismert pontosan.

1.1. Miért hasznos a *pHCali*?

A *pH*-metriás kalibrációs eljárások még ma is több problémával küszködnek, annak ellenére, hogy már több, mint ötven éve léteznek:

1. Mindegyik eljárás valamilyen elhanyagolással él, de ezek elméleti megalapozottsága annál inkább kétséges, minél pontosabbak a mérőeszközök. Pl. a Gran-módszer [1] által levezetett képletek alkalmazhatósága azon alapul, hogy egy tömegre pontosan bemérhető, egyértékű, kis disszociációs állandójú gyenge savat kell alkalmazni a pontos koncentrációk meghatározásához. Ennek ellenére a gyakorlatban a KH-ftalátot használják, pedig a ftalát kétértékű savanion, protonálódási lépcsői átfednek egymással, ráadásul az első disszociációs folyamatra nem alkalmazható az egyszerű pufferképlet az általában használt koncentráció tartományokban.

2. A titráló lúgban esetlegesen lévő karbonát szennyezés kimutatása és/vagy figyelembe vétele nem megoldott, csak gyakorlati tanácsok léteznek.
3. Sok eljárás eleve feltételezi, hogy a használt elektród teljesen ideális viselkedésű, vagyis a kalibrálandó tartományban a mért jel és a hidrogénion koncentrációjának logaritmusai között lineáris kapcsolat áll fent és ennek meredeksége számolható a Nernst-egyenletből. Az ettől való eltérést a kalibrációs módszerek sokszor nem tudják figyelembe venni, kimutatásukra is inkább empirikus receptek léteznek.¹
4. A kalibrálható pH-tartomány nemlineáris tartományba történő kiterjesztése néhány régi mérésen alapul [2–4], az üvegelektrodra való alkalmazhatóságát nem bizonyították (sőt, nem is vizsgálták!).

Ezek a problémák oda vezetnek, hogy – szemben sok más analitikai módszerrel – a pH-metriában ma még nem létezik egységes kalibrációs eljárás. Több módszert és azok javításait használják [5–9], de a választás ezek között nem szakmai megfontolásokon alapul, hanem inkább helyi szokásokon vagy bizalmon.

A felsorolt problémáknak régóta tudatában vannak és sokféle gyakorlati megoldás született az elkerülésükre. Ezek elég jól működnek, amíg a vizsgált kémiai rendszer nem túl bonyolult és a problémák nem csatolódnak. Manapság azonban már nincs egyszerű vizsgálandó rendszer, és a csatolódást észrevenni a gyakorlatban szinte lehetetlen. Ez oda vezethet, hogy a kalibrációs hiányosságok miatt kisebb koncentrációban (1) vagy nem létező részecskéket azonosítanak, (2) vagy létező részecskéket nem tudnak kimutatni.

A pHCali ezeket a hiányosságokat próbálja meg pótolni olyan módon, hogy a kalibrációs mérések értékelését elhanyagolások nélkül, egyetlen illesztési lépésben végzi. Ezzel a kalibrációs paraméterek meghatározása mellett lehetővé teszi

– a mérési pontosság² maximális kihasználását,

¹A kézikönyvben az elektródot „nernst-i” viselkedésűnek akkor nevezzük, ha a lineáris kapcsolat fennáll, de a meredekség eltérése a Nernst-egyenlet ideális meredekségétől (vagyis 59,16 mV-tól 25 °C-on) megengedett.

²A leírás készítésekor a jobb pH-metriás mérőberendezések kísérleti bizonytalansága ~0,1 mV, vagy ~0,002

- az esetleges kísérleti hibák könnyebb felderítését,
- a titráló lúg karbonáttartalmának kimutatását és kvantitatív figyelembevételét, valamint
- a használható pH -tartomány megbízhatóbb kiterjesztését.

Ezek mellett a program képes

- többértékű gyenge savakat is (pontosan bemérhető) kalibrációs alapanyagként kezelni,
- a mérőberendezés kalibrálása után képes bármilyen $H_iA^{(q-i)-}$ ($i \leq 9$, $q = 1, 2, \dots$)³ összetételű gyenge sav protonálódási állandóit is meghatározni (akár bizonytalan teljes koncentráció mellett is), továbbá
- a vizsgálandó kémiai rendszer felderítéséhez mért titrálási görbék minden pontjában képes kiszámolni a hidrogénion *koncentrációjának* negatív logaritmusát, ami egyéb értékelő programok legkényelmesebb kiindulási adata.

1.2. Néhány szó a pHCali-ról tömören

Egy pH -metriás mérőberendezés kalibrálásához a program ugyanazokat a kísérleti adatokat igényli, mint a Gran-módszer [1], vagyis két titrálási görbét: (1) egy gyenge sav – erős bázis titrálási görbét, ahol a gyenge sav analitikai koncentrációja pontosan ismert és (2) egy erős sav – erős bázis titrálási görbét. Mindkét görbe szükséges a mérőrendszer technikai paramétereinek, a vízionszorzatnak, valamint a lúg és az erős sav pontos koncentrációinak meghatározásához. A kísérletek során akár a potenciált, akár a pH -t lehet mérni a térfogat függvényében, a program egyenértékűen tudja kezelni mind a két fajta titrálási görbét.

A titrálási görbék adatait egy szövegfájlba kell tenni, amely alapján a program ortogonális illesztéssel kiszámítja a további munkához szükséges adatokat, amelyeket szövegfájlokban és képfájlokban helyez el. Megismételt titrálási görbék egyszerre megadhatók, a program 10 kísér-

pH -egység.

³A q pontos definícióját ld. a *Jelölések és definíciók* című részben a 117. oldalon.

1.1. táblázat. A futtatható program elnevezése a különböző operációs rendszerekben.

operációs rendszer	szöveg mód	konzol mód	ablak mód
DOS	phcalid.exe	—	—
Windows	phcalid.exe	phcalic.exe	phcaliw.exe
Linux (statikusan szerkesztett)	—	phcalit	phcalix
Linux (dinamikusan szerkesztett)	—	phcalit.shared	phcalix.shared

leti görbét, összesen 10000 kísérleti adatpárt és 9 protonálódási állandót tud együttesen kezelni.

A program Fortran 77 nyelven íródott a GNU-Fortran (g77) fordító [10] és két könyvtár segítségével: az ODRPACK könyvtár [11] biztosítja a szükséges szubrutinokat a számításokhoz, míg a DISLIN könyvtár [14] biztosítja a grafikát és a menürendszert. Ezek segítségével a *pHCali* több operációs rendszeren és több módban használható. A futtatható programnak összesen hét változata létezik (a neveket az 1.1 táblázat tartalmazza) a következő módokban:

Szöveg mód: A *pHCali* teljes képernyős, karakteres felületről (pl. sima DOS-ból) indítható változata. Csak billentyűzetről használható, a munkablakot megelőző menüablakokkal nem rendelkezik.

Konzol mód: A *pHCali* grafikus ablakban megnyitott, karakteres felületről (pl. a Windows DOS-ablakából) indítható változata. Egérrel és billentyűzettel is használható. Ez a változat a munkaablak mellett két menüablakkal rendelkezik, az első a fájlválasztó, a második a paramétermódosító ablak. Ezeken keresztül az összes bemenő adat választható/módosítható a parancssori paraméterek használata nélkül. A program üzenetei a grafikus ablakként megnyitott karakteres felületen jelennek meg, ha nincs ilyen nyitva, akkor a program automatikusan nyit egyet indításkor és bezárja azt a futás végén. Főképpen parancssorból történő indításra alkalmas, de ikonként is elindítható.

Ablak mód: A *pHCali* ablakban megnyitott, grafikus felületről indítható változata. Egy tulajdon-

ságban különbözik a konzol módtól: a program üzenetei a `phcali.msg` fájlban tárolódnak és nem a képernyőn jelennek meg. Egyaránt alkalmas ikonként, valamint parancssorból történő indításra.

1.3. Hogyan olvassuk ezt a kézikönyvet?

A program és a példafájlok telepítését különböző operációs rendszerek alatt az [1.4.](#) alfejezet részletezi.

A programot várhatóan olyan emberek fogják használni, akiknek a *pH*-metriás készülékek kalibrációja, annak kémiai és matematikai háttere már ismert. A kézikönyvnek nem célja ezen alapok tárgyalása, de a jelölések egyértelműsége végett a függelék ([106.](#) oldal) teljes részletességgel tartalmazza a titrálási görbék matematikai leírását. A kézikönyv minden fejezete a függelékben definiált jelöléseket használja. Ezen jelölések közül is különösen fontosak a *pH* és a potenciál különböző definíciói, amelyeket az [F.3.1.](#) szakasz tárgyal. Ezt a részt annak is érdemes elolvasni, akinek a függelék tartalma már teljesen ismert. A függelék mellett a „Jelölések és definíciók” c. rész ([117.](#) oldal) is tartalmazza a rövid leírásokat.

A kézikönyv három fő fejezetet tartalmaz:

- A [2.](#) fejezet a *pH*Cali használatának részletes leírását tartalmazza. Tulajdonképpen ez a fejezet használható referencia kézikönyvként. A programmal való ismerkedés során még csak átfutni érdemes ezt a fejezetet, az alapos átolvasásba akkor érdemes belekezdeni, ha a felhasználó a programot tartósan használni szeretné. Kivételt képez ez alól a [2.1.](#) alfejezet, amely egy áttekintést ad a *pH*Cali-ról, így ezt a legelején érdemes átolvasni.
- A [3.](#) fejezet a programmal való ismerkedést szolgálja. A fejezet bemutatja a program összes lehetőségét néhány példán keresztül. A példák ismertetése nem a részletekre koncentrál, hanem arra, hogy a felhasználó minél gyorsabban tudja alapszinten használni a programot. A [2.](#) fejezetben részletezett szükséges ismereteket az itt leírt példák megfelelően hivatkozzák. Különösen hasznos lehet a harmadik példa tanulmányozása, amely egy teljes egyensúlyi

vizsgálat értékelését mutatja be a pHCali segítségével.

- A 4. fejezet abban segíti a felhasználót, hogy a programot hatékonyan és megbízhatóan tudja kezelni. A pHCali nem egyszerűen egy újabb módszer kalibrációs mérések értékeléséhez, annál a program sokkal többet tud. Ez a tudás azonban csak akkor használható ki, ha a kísérleti adatok megfelelően pontosak és elegendő információt hordoznak a kalibrációhoz. Másrészt, az ortogonális illesztés néhány eltérő tulajdonsággal bír, mint a szokásos illesztési eljárások, ami megzavarhatja a felhasználót. Ezek miatt a fejezet összefoglalja azokat a tanácsokat és az eddig összegyűlt gyakorlati tapasztalatokat, amelyek segítik a kalibráció és a stabilitási szorzatok meghatározásának pontosságát.

1.4. Telepítés

Minimális rendszerkövetelmények:

- 40 MHz-es 386DX processzor,
- 2 Mbyte (DOS, Windows) vagy 6 Mbyte (Linux) szabad tárterület,
- 4 Mbyte memória szöveg módban, 8 Mbyte memória a többi módban,
- VGA-kompatibilis videokártya (de maga a számolás nem igényel grafikát) és
- MS-DOS 5.0-ás verzió vagy Windows 95 vagy Linux 2.0-ás kernel.

Elfogadható rendszerkövetelmények:

- 100MHz-es 486DX processzor vagy jobb,
- 2 Mbyte (DOS, Windows) vagy 6 Mbyte (Linux) szabad tárterület (+4 Mbyte minden kézikönyv PDF formában),
- 8 Mbyte memória szöveg módban, 32 Mbyte memória a többi módban és
- VESA-kompatibilis videó kártya 800×600-as felbontással és 8 bit-es színmélységgel, valamint
- MS-DOS 6.2-es verzió vagy Windows 98SE vagy Linux 2.2-es kernel.

A felhasználó számítógépére telepíthető fájlok:

Futtatható programok:

phcalid.exe (DOS és Windows)

phcalic.exe, phcaliw.exe (Windows)

phcalit, phcalit.shared, phcalix, phcalix.shared (Linux)

Dokumentáció:

00readme (angol, szövegfájl)

change.log (angol, szövegfájl)

InterNetről függetlenül letölthető dokumentáció:

pHCalieo.pdf (angol, elektronikus)

pHCaliep.pdf (angol, nyomtatható)

pHCaliho.pdf (magyar, elektronikus)

pHCalihp.pdf (magyar, nyomtatható)

Grafikai segédfájlok:

setgrx.bat, video.dat (DOS)

phcali.png (Linux, ikonként használható)

Konfigurációs fájl alapbeállításokkal:

phcali.cfg

Konfigurációs fájl alapbeállításokkal de a színek RGB-értékekkel definiáltak:

phcali.rgb

Példa adatfájlok:

phcali.tid

kh1-13e.tid, kh1-13ph.tid

kh2-12e.tid, kh2-12ph.tid

asp-ph-a.tid, asp-ph-b.tid, asp-ph-c.tid, asp-ph-d.tid, asp-ph-e.tid, asp-beta.tid,

ox1-13e.tid, ox1-13ph.tid, oy1-13e.tid, oy1-13ph.tid,

ma1-13e.tid, ma1-13ph.tid,
su1-13e.tid, su1-13ph.tid,
kh113ej1.tid, kh113ej2.tid

1.4.1. DOS operációs rendszer

A szabadon letölthető dphcali.zip fájlban található a futtatható program, a dokumentáció egy része és a példafájlok.⁴ Maga a telepítés nagyon egyszerű. A felhasználónak létre kell hoznia egy könyvtárat (windows-os szóhasználatul mappát vagy folder-t) és a dphcali.zip fájl tartalmát abba kell kicsomagolnia. Ebben a könyvtárban a program (phcalid.exe) máris használható. Ha a programot a felhasználó más könyvtárakból is el akarja érni, akkor vagy (1) ki kell jelölni a telepítési könyvtárat a PATH környezeti változóban, vagy (2) a programot az elérési úttal együtt kell meghívni (pl. C:\PHCALI\PHCALID.EXE). Ez utóbbi esetben a konfigurációs fájlt (ld. a 2.2.2. szakaszt) az aktuális könyvtárba kell másolni, amennyiben azt a felhasználó használni akarja.

Alaphelyzetben a pHCali grafikája nem használja ki a számítógép videokártyájának lehetőségeit, ezért a grafika lassú és kicsi felbontású. Gyors és jó felbontású ábrakészítéshez be kell állítani a GRX20DRV nevű környezeti változót, amit pl. a programmal együtt terjesztett SETGRX.BAT nevű fájl parancssorból történő futtatásával lehet megtenni.⁵ Ez a fájl egy parancsot tartalmaz:

„SET GRX20DRV=<driver> gw <width> gh <height> nc <colors>”,

ahol a videokártya meghajtójának (<driver>) értéke lehet stdvga, stdega, et4000, cl5426, mach64, ati28800, s3, VESA vagy memory; a képernyő horizontális felbontása (<width>) lehet pl. 640, 800, 1024; a képernyő vertikális felbontása (<height>) lehet pl. 480, 600, 768 és a

⁴A program biztonsági okok miatt nem terjesztett önkicsomagoló futtatható fájlban. A zip fájl kicsomagolása történhet pl. az Unzip programmal, amely a <http://www.info-zip.org/pub/infozip/UnZip.html> Internet-oldalon keresztül elérhető.

⁵Fontos megjegyezni, hogy környezeti változók beállítása *nem* történhet fájlkezelő segédprogramok (pl. Norton Commander, FAR Manager, stb.) parancssorából, csakis az operációs rendszerből közvetlenül.

színek száma (<colors>) lehet 2, 16, 256, 64K vagy 16M. Érdemes megjegyezni, hogy a *pHCali* ugyan csak 16 színt használ, de a kicsi színszámokat a modernebb videokártyák nem támogatják, ezért ilyen esetekben legalább a 64K beállítása ajánlott.⁶

1.4.2. Windows 95, 98, Millenium, 2000, XP és 2003 operációs rendszerek

A program ugyanúgy telepíthető, mint DOS alatt, a *wphcali.zip* fájl tartalmazza a futtatható program mind a három verzióját. Azt érdemes megjegyezni, hogy a *phcalid.exe* grafikája megbízhatatlanul működik a Windows 2000, XP és 2003 operációs rendszerek parancssorából indítva, az operációs rendszerek inkompatibilitása miatt. Azonban kifogástalanul működik bármelyik Windows verzió alatt a *phcalic.exe* és a *phcaliw.exe*. Ráadásul ez utóbbi programok grafikus képességei csak az adott operációs rendszertől függenek és nem igényelnek semmilyen előzetes beállítást.

A *pHCali* nem ír semmit a Windows regisztrációs adatbázisába (registry), így a telepített könyvtár, vagy annak bármely része szabadon mozgatható.

Ha a programot a felhasználó ikonból akarja elindítani, akkor vagy egy Start menühöz tartozó könyvtárban vagy a munkaasztalon létre kell hozni az ikont a következő módon:

- A munkaasztal vagy az ablakként megnyitott könyvtár egy üres területén kattintani kell a jobb egérgombbal. (A könyvtár megnyitása a «Start|Programok» vagy «Start|Minden program» (angolul «Start|Programs» vagy «start|All Programs») menün keresztül a könyvtár nevének kijelölésével, majd a jobb egérgombbal kattintva a «Megnyitás» (angolul «Open») menüponton keresztül érhető el.)
- Az «Új» (angolul «New») menüpontot választva a «Parancsikon» (angolul «Shortcut») opción keresztül az ikon létrehozható.

Ha a *tid* kiterjesztésű fájlokhoz a felhasználó hozzá akarja rendelni a *phcalic.exe* vagy *phcaliw.exe* programot, akkor azt a következő módon lehet megtenni:

⁶Több információt a <http://grx.gnu.de/> honlapon keresztül érhet el a felhasználó.

- El kell indítani a Windows Intézőt (angolul Windows Explorer). Ennek a «Nézet» (angolul «View») vagy «Eszközök» (angolul «Tools») menüpontjában található a «Mappák beállításai» (angolul «Folder Options») almenü, ezt kell megnyitni.
- A «Fájltípusok» (angolul «File Types») fülön keresztül lehet elérni az «Új» (angolul «New») vagy «Új típus» (angolul «New Type») nyomógombot, amely megnyomása után az új kiterjesztés, a hozzárendelendő program és a *.tid fájlok mellett használandó ikon megadható. A régebbi Windows operációs rendszerekben még a „Műveletek”-et (angolul Action) is definiálni kell, kötelezően „open”-re.

1.4.3. Linux operációs rendszer

Mindenek előtt meg kell jegyezni, hogy a program Linux-os változatai még csak kísérleti fázisban vannak. A programokat sikeresen használtuk számos ablakkezelővel⁷ (KDE, GNOME, XCFE, Window Maker, IceWM és fwm2) két disztribúció alatt: Debian Sarge v3.1r5 2.4.27-3-i386 kernellel (XFree86) és SuSE v10.0 2.6.13-i686 kernellel (X.Org). A programot más Linux rendszerek alatt is sikeresen kipróbáltuk (Slackware, RedHat és Fedora). A működés azonban nem garantálható bármely Linux rendszerben, mivel egy problémát felfedeztünk: Debian Etch alatt a program csak egérrel működik bármilyen architektúra alatt.

A szabadon letölthető `lphcali.tgz` fájlban található a futtatható programok, a dokumentáció egy része és a példafájlok. A telepítést a következő módon érdemes végezni:

- Létre kell hozni egy könyvtárat a `/home` könyvtár felhasználóhoz tartozó alkönyvtárán belül, amelybe a felhasználó telepíti a `pHCali-t`.
- Az `lphcali.tgz` fájlt be kell másolni a létrehozott könyvtárba és a tartalmát ki kell csomagolni a

```
tar -xzf lphcali.tgz
```

paranccsal.

⁷A program-ablak helye a képernyőn lehet egy kicsit más, mint a tervezett (pl. fwm2 alatt).

– Az `lphcali.tgz` fájl a kicsomagolás után törölhető.

Természetesen vannak más módok is a telepítésre. Ha egy adott gépen több felhasználó is használni akarja a programot és nem akarják, hogy a futtatható programok több példányban legyenek a tárolólemezen, akkor a root rendszergazda a futtatható programokat és a megosztott könyvtárat átmozgathatja a megfelelő könyvtárakba. A fenti mód azonban nem igényli a rendszergazda beavatkozását, a felhasználó a programot saját maga telepítheti.

Telepítés után a programok máris használhatók. Ha a *pHCali* könyvtára meg van adva a felhasználó `PATH` környezeti változójában, akkor a programok elindíthatók egy `X`-terminál ablakból a `phcalit`, `phcalix`, `phcalit.shared` vagy `phcalix.shared` paranccsal. Ellenkező esetben a `./phcalit`, `./phcalix`, stb. parancsokat kell használni. A programok ikonból is elindíthatók, az ikon létrehozásának módja azonban nagyban függ a használt ablakkezelőtől vagy grafikus munkafelülettől. Az ikon létrehozásakor a telepített `phcali.png` fájl használható az ikon képfájlaként.

A `phcalit` és `phcalix` fájlok statikusan szerkesztettek, vagyis a végrehajtható program tartalmaz mindent, ami a futáshoz szükséges. Ezek a rendszergazda segítsége nélkül telepíthetők és használhatók, viszont nagyon nagy a méretük. Az `lphcali.tgz` fájl tartalmazza a dinamikusan szerkesztett futtatható programokat is `phcalit.shared` és `phcalix.shared` néven. Ezek mérete nagyságrendileg kisebb, de a futtatásukhoz szükség van a `libg2c0`, `libmotif3` csomagok és a `DISLIN 9.0`-ás verziójának telepítésére.⁸ A felhasználó a nem használt futtatható programokat nyugodtan törölheti.

⁸Fájlszinten a következő megosztott könyvtárak szükségesek a futtatáskor a dinamikusan szerkesztett programok használatához: `libdislin_d.so.9`, `libg2c.so.0`, `libm.so.6`, `libgcc_s.so.1`, `libc.so.6`, `libXm.so.3`, `libXt.so.6`, `libX11.so.6`, `/lib/ld-linux.so.2`, `libXmu.so.6`, `libSM.so.6`, `libICE.so.6`, `libXext.so.6`, `libXp.so.6` and `libdl.so.2`. Néhány Linux variáns (pl. Debian Etch) igényelhet más megosztott könyvtárat is.

A pHCali program részletes leírása

Ez a fejezet egy valós kísérleti rendszeren keresztül mutatja be a pHCali használatát. A kísérleti adatok két titrálási görbéből állnak:

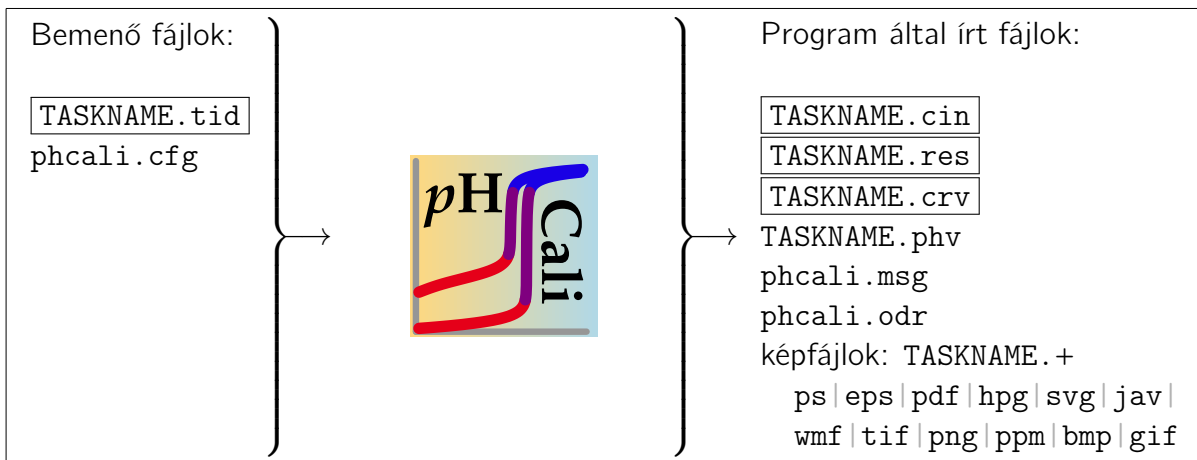
- az első esetben $6,035 \text{ cm}^3 \sim 0,1 \text{ M HCl}$ -oldat volt titrálva $\sim 0,2 \text{ M KOH}$ -oldattal, míg
- a második esetben $6,035 \text{ cm}^3 0,1006 \text{ M KH-ftalát}$ -oldat volt titrálva ugyanazzal a $\sim 0,2 \text{ M KOH}$ -oldattal.

Minden titrálandó és titráló oldatban az ionerősség $1,0 \text{ M}$ -re volt beállítva KCl-dal, így a titrálások során az ionerősség maximálisan 6% -ot változott. A kísérletek során a potenciál és a pH is mérve volt, így a titrálási görbék adatai mind E_m-V_m , mind pH_m-V_m formában rendelkezésre állnak (ld. `kh1-13e.tid` és a `kh1-13ph.tid` mellékelt referencia adatfájlokat). A magyarázatok a E_m-V_m titrálási görbékre vonatkoznak, de ahol a pH_m-V_m görbéket eltérő módon kell kezelni, ott ez kiemelésre kerül.

2.1. A program működésének áttekintése

A program különböző változatait, indítási módjait és a használatához szükséges kísérleti adatokat már ismertette az [1.2.](#) alfejezet.

A pHCali a futtatáskor szövegfájlokból olvassa be a szükséges adatokat és ugyancsak szövegfájlokba írja ki az eredményeket. A számítások végeredményéhez tartozó ábrákat képfájlokba



2.1. ábra. Bemenő, valamint a pHCali által írt szövegfájlok. A bekeretezett fájlok vagy szükségesek vagy mindig megírja azokat a program, míg a többi fájl opcionális.

lehet elmenteni. A szöveg, valamint képfájlok neve nem lehet tetszőleges. A felhasználónak minden feladathoz választania kell egy nevet (ezt a továbbiakban TASKNAME-nek nevezzük). Ennek a TASKNAME-nek meg kell felelnie a használt operációs rendszer névkonvencióinak és *nem tartalmazhat szóközt* (ehelyett inkább az aláhúzás jel használata ajánlott)! A feladathoz tartozó minden bemenő, valamint a program által megírt fájl neve ezzel a TASKNAME-mel kezdődik. A TASKNAME után, attól ponttal elválasztva áll a kiterjesztés, ami a szövegfájl funkcióját határozza meg.

Vannak olyan szövegfájlok is, amelyek inkább a pHCali-hoz tartoznak és nem az aktuális feladathoz. Ezek neve phcali-val kezdődik és a kiterjesztés itt is a funkcióra utal.

A szövegfájlok neveit a 2.1. ábra foglalja össze, ahol

TASKNAME.tid tartalmazza az összes számításhoz szükséges adatot: a paraméterek kezdeti értékeit, a titrálási görbék adatait, valamint a $E_m/pH_m \rightarrow p[H]$ számításokhoz szükséges

(V_m, E_m) vagy (V_m, pH_m) adatpárokat. A `tid` kiterjesztés a „titration data” rövidítése. A fájl szerkezetének részletes ismertetését a 2.2.1. szakasz tartalmazza.

`pHcali.cfg` a konfigurációs fájl neve, ennek módosításával lehet befolyásolni a program működését. A fájl szerkezetének részletes leírását a 2.2.2. szakasz tartalmazza.

`TASKNAME.cin` a program által a számítások után megírt file. Szerkezte és tartalma megegyezik a `TASKNAME.tid` fájllel (ld. a 2.2.1. szakasz) azzal a kivétellel, hogy a számítások során bekövetkezett változásokat tartalmazza, amelyek a következők lehetnek:

- paraméterek kezelési módja (illesztettek vagy rögzítettek),
- illesztett paraméterek végső értékei, valamint
- az egyes adatpárok súlyfaktora (részletesen lásd a 2.2.1. szakaszt).

A `cin` kiterjesztés a „computed input” rövidítése. A `pHCali` a számításokat képes végrehajtani akár egy lépésben, akár részekre bontva azért, hogy a felhasználó a részeredményeket is láthassa. Ha a felhasználó a számításokat több lépésben akarja elvégezni, vagy később akarja folytatni, akkor ezt ennek a fájlnek a segítségével teheti meg. A fájlt átnevezve más `TASKNAME`-mel és `tid` kiterjesztéssel, a számolás folytatható.

`TASKNAME.res` tartalmazza a számítások végeredményét és minden olyan paramétert, ami a számítások körülményeit írja le. A `res` kiterjesztés a „results” rövidítése. A fájl szerkezetét a 2.4.1. szakasz részletezi.

`TASKNAME.crv` tartalmazza a mért és számított görbékét. A `crv` kiterjesztés a „curves” rövidítése. A felhasználó tetszőleges ábrákat készíthet tetszőleges programmal ezen fájl adatainak segítségével. A fájl szerkezetét a 2.4.2. szakasz részletezi.

`TASKNAME.phv` tartalmazza a `TASKNAME.tid` fájlban megadott adatpárookra a $E_m/pH_m \rightarrow p[H]$ átszámításokat. A `phv` kiterjesztés a „pH-values” rövidítése. A `TASKNAME.tid` fájlban a felhasználó megadhatja a kalibráció után vizsgálandó egyensúlyi rendszer titrálási görbéit is, a kalibrációs görbék után. Ebben az esetben a számítások után a `TASKNAME.phv` fogja tartal-

mazni a ($V, p[H]$) adatpárokat, amelyek bármely további értékelés legkényelmesebb kiindulási adatai. A fájl szerkezetét a 2.4.3. szakasz részletezi.

`phcali.msg` tartalmazza a program konzol módú verziói által a képernyőre küldött üzeneteket az ablak módú verziók futtatása esetén.

`phcali.odr` az ODRPACK programkönyvtár által generált fájl amely a számítások menetének és az eredményeknek sokkal részletesebb leírását tartalmazza, mint a `TASKNAME.res` file. Alapértelmezésben a `phcali.odr` fájl nem generálódik, amíg a felhasználó elő nem írja a `phcali.cfg` fájl 33. sorában. A `pHCali`-val együtt terjesztett példafájlok főképp azért tartalmazzák a paraméterek nevei mellett a sorszámokat is, hogy a `phcali.odr` fájl könnyebben értelmezhető legyen. Ez a leírás nem részletezi a `phcali.odr` fájl szerkezetét, ezt a felhasználó a [11]-ben találja meg.

A fenti szövegfájlokon kívül a számításokhoz tartozó ábrák is elmenthetők képfájlokban `TASKNAME.*` néven, ahol a kiterjesztés a 12 lehetséges formátum valamelyikére utal:

- `*=ps` jelenti a PostScript formát, ami az ún. PostScript nyomtatókon közvetlenül kinyomtatható vagy segédprogramok segítségével (pl. Ghostscript és GSview¹) más formátumúra alakítható.²
- `*=eps` jelenti az Encapsulated PostScript formát, amely főleg $\text{\LaTeX}$ dokumentumokba való beillesztésre alkalmas, de segédprogramok segítségével (pl. a fent említett Ghostscript és GSview) más formátumúra is alakítható.²
- `*=pdf` jelenti a Portable Document Format formát, amely elsősorban az Acrobat Reader-rel³ való megtekintésre és nyomtatásra alkalmas.
- `*=hpg` jelenti a Hewlett-Packard Graphics Language formátumot, amely elsősorban plottereken

¹Honlap: <http://www.cs.wisc.edu/~ghost/>

²Sima DOS alatt (ld. `phcalid.exe` az 1.1. táblázatban) ez az opció nem működik, valószínűleg a DISLIN programkönyvtár hibája miatt.

³Honlap: <http://www.adobe.com/>

való nyomtatásra alkalmas.⁴

- *=svg jelenti a Scalable Vector Graphics File⁵ formátumot, amely elsősorban vektor alapú grafika hálózaton történő publikálására alkalmas.
- *=jav jelenti a Java Applet⁶ formátumot, amely elsősorban HTML oldalon történő publikálására alkalmas.
- *=wmf jelenti a Windows Metafile formátumot, amely elsősorban Word dokumentumokba történő beillesztésre alkalmas.
- *=tif jelenti a Tagged Image File Format⁷ formátumot.
- *=png jelenti a Portable Network Graphics⁸ formátumot, ami elsősorban HTML oldalon való megjelenítésre alkalmas.
- *=ppm jelenti a Portable Pixel Map⁹ formátumot, ami elsősorban programokkal való megjelenítésre alkalmas.
- *=bmp jelenti a Windows Bitmap formátumot, ami elsősorban Windows környezetben szolgál különböző célokat.
- *=gif jelenti a Graphics Interchange Format¹⁰ formátumot, ami elsősorban HTML oldalon való megjelenítésre alkalmas.

Amennyiben a készítendő képfájl neve foglalt, akkor a program veszi a TASKNAME első hat karakterét, hozzáírja a _1, _2, stb. karaktereket, valamint a megfelelő kiterjesztést és az így képzett néven menti el a képet. Amennyiben tíznél több képfájl neve foglalt, akkor az eljárás

⁴Az ilyen típusú képfájl generálása esetén a színek elvesznek, monokróm képfájl keletkezik.

⁵Honlap: <http://www.w3.org/Graphics/SVG/>

⁶Honlap: <http://java.sun.com/applets/>

⁷Honlap: <http://www.awaresystems.be/imaging/tiff/faq.html>

⁸Honlap: <http://www.libpng.org/pub/png/>

⁹Honlap: <http://netpbm.sourceforge.net/doc/ppm.html>

¹⁰Info: <http://www.dcs.ed.ac.uk/home/mxr/gfx/2d/GIF89a.txt>

ugyanez, de hat karakter helyett, csak ötöt vesz a TASKNAME-ből a program.

A fenti formátumokban az első hét ún. vektor forma, vagyis tetszőlegesen kicsinyíthetők vagy nagyíthatók torzulások nélkül, míg az utolsó öt az ún. bittérképes forma, amelyek torzulhatnak a méretváltoztatás hatására. Az elmenthető svg, tif, png, ppm, bmp és gif képfájlok méretei tetszőlegesen változtathatók a konfigurációs fájl segítségével, a ps képfájlok mérete az A4-es papírnak felel meg, míg a többi képfájl mérete örökli a munkablak méreteinek arányát.

A további alfejezetek a program használatának egyes lépéseit részletezik: a 2.2. alfejezet ismerteti a bemenő adatfájlok szerkezetét, a 2.3. alfejezet a program használatát, míg a 2.4. alfejezet a program által készített eredményfájlok értelmezését.

2.2. A beolvasandó adatokat tartalmazó állományok

2.2.1. A bemenő adatokat tartalmazó fájl (TASKNAME.tid vagy TASKNAME.cin) felépítése

Az adatfájl minden sora egy vagy több számadatot tartalmaz, amelyek lehetnek valós és egész számok is. Az adatokat egy vagy több szóközzel kell elválasztani egymástól. Az adatokat elválaszthatják vesszők is, két adat között azonban csak egyetlen vessző szerepelhet. Ez a vessző tetszőleges számú szóközzel kombinálható. Az adatok után minden sorban szerepelhetnek megjegyzések, amelyeket legalább egy szóközzel vagy tabulátorral és egy per jellel (' /') kell kezdeni.

A legtöbb adatnak van alapértelmezés szerinti értéke, így nem kell minden adatot megadni. Ebben az esetben azonban vagy (1) két egymás utáni vesszővel kell a hiányzó adat helyét jelölni úgy, hogy a vesszőket csak szóköz(ök) választhatják el, vagy (2) egy per jellel kell a sort lezárni, jelezve, hogy hiányzó adatok vannak, és a be nem olvasott változók alapértelmezés szerinti értékét kell használni. A 2.1. táblázat mutat néhány példát a beolvasandó adatok szintaxisára. A adatbeolvasás részletes és pontos szabályait a FORTRAN 77 könyvek (pl. [12,13]) tartalmazzák.

A program a titrálási adatokat úgy értelmezi, hogy a térfogat cm^3 -ben van megadva, a

2.1. táblázat. Példák adatokat tartalmazó sorok értelmezésére valós (*R*) és egész (*I*) számok beolvasása esetén.

változók neve (alapértelmezéssel): $R_1(=0.00)$ $R_2(= 3.14)$ $I_1(= 365)$ $R_3(= 2.78)$ $I_2(= 999)$					
beolvasandó sor			változók értékei beolvasás után		
/			0.00	3.14	365
1.41 1.73 12 2.24 24			1.41	1.73	12
1.41,1.73,12,2.24,24			1.41	1.73	12
1.41 /			1.41	3.14	365
1.41, ,12, ,24			1.41	3.14	12
1.41, ,12, ,24			1.41	3.14	12
, , ,24			0.00	3.14	365

potenciál mV-ban, a mért *pH* (*pH_m*) mértékegység nélküli *pH*-egységben, a koncentrációk pedig mol/dm³-ben. Ha a felhasználó más mértékegységeket használ, akkor a program továbbra is jól fog számolni, azonban a fájlokban és az ábrákon a feliratok rosszak lesznek!

Egy adatfájl három részből áll, amelyek közül az első kötelező, a második és harmadik rész közül az egyik elhagyható:

- Az első rész (ld. a 2.1. adatlistát alább) tartalmazza azokat a paramétereket, amelyek minden titrálási görbére hatással vannak.
- A második rész (ld. a 2.2. adatlistát alább) tartalmazza a titrálási görbéket, valamint azokat a paramétereket, amelyek csak egy-egy titrálási görbére vannak hatással.
- A harmadik rész (ld. a 2.3. adatlistát alább) tartalmazza azokat a (*V_m*,*E_m*) adatkárokat, amelyekre ki kell számolni a *p*[H]-értékeket, vagyis a [H⁺] negatív logaritmusát. Ez a rész általában a kalibráció után vizsgálandó rendszerben mért titrálási görbék adatkároait foglalja magában.

Amennyiben nem potenciál volt mérve, hanem *pH*, akkor is érvényesek a fentebb leírtak, csak

Listing 2.1. A referencia adatfájl potenciál értékekkel, 1. rész (kh1-13e.tid).

1	0.1	/	uncertainty of Em	(curve 1: HCl)
2	0.002 0.0003	/	uncertainty of Vm	(curve 2: KH-phthalate)
3	1.38000E+01 1	/	pKw	parameter 1
4	3.77000E+02 1	/	E0	parameter 2
5	5.91600E+01 1	/	m(=ln(10)RT/(zF))	parameter 3
6	0.00000E+00 0	/	JH	parameter 4
7	0.00000E+00 0	/	JOH	parameter 6
8	1.90000E-01 1	/	c0 in mol/dm3 for the base solution	parameter 18
9	1.00000E-03 1	/	c(CO32-) in mol/dm3 for the impurities	parameter 19
10	1.02000E+01 0	/	log beta_1 for CO32-	parameter 20
11	1.63000E+01 0	/	log beta_2 for CO32-	parameter 21
12	2	/	number of given formation constants (<=9)	
13	4.60000E+00 1	/	log beta_1 for the weak acid	parameter 22
14	7.30000E+00 1	/	log beta_2 for the weak acid	parameter 23

a potenciálok helyén *pH*-értékeket kell feltüntetni. Ezt mutatja a 2.4. adatlista, amely együtt tartalmazza a 2.1–2.3. adatlistákat, de potenciálok helyett *pH*-értékeket tartalmaz.

Az első részben (amelyet a 2.1. adatlista mutat a referencia példa esetében, illetve *pH* mérése esetén a 2.4. adatlista megfelelő sorai) a következő adatokat kell megadni:¹¹

Az 1. sor a mért potenciál (vagy *pH*) kísérleti bizonytalanságát (σ^y) tartalmazza mV-ban vagy *pH*-egységben kifejezve. Ez az érték 0,1 mV/0,002 *pH*-egység a jobb készülékeknél, a rosszabbaknál akár 1 mV/0,02 *pH*-egység is lehet.¹²

A 2. sor a mért térfogat kísérleti bizonytalanságát (σ^x) adja meg. A buretta típusától függően ez a hiba abszolút és relatív módon is kezelhető, ezért ebben a sorban két valós számot kell megadni. Az első szám a hiba abszolút értéke cm³-ben kifejezve, a második szám a hiba relatív értéke a mért térfogathoz (*V_m*) viszonyítva. Az első esetben minden mért adatnak

¹¹A továbbiakban a kh1-13e.tid adatfájl sorszámaira történnek a hivatkozások, de ezek a sorszáмок eltérőek lehetnek más rendszerekben.

¹²A programhoz mellékelt adatfájlokban mindenhol 0,00169 *pH*-egység van megadva a mért *pH* kísérleti bizonytalanságának, mert elméletileg ez az érték felel meg 0,1 mV-nak, így a párhuzamos illesztések eredményei összevethetők. A gyakorlatban azonban a 0,002 érték is tökéletesen működik.

ugyanaz a térfogati hibája, míg a második esetben a hiba egyenesen arányos a fogyással. A program mindkét módon kiszámolja a térfogati hibát minden kísérleti adatra, és a nagyobb értéket használja az illesztésekhez. Ha a felhasználó biztos abban, hogy csak az egyik módszer alkalmazható a bürettájára, akkor a másik számnak nulla értéket kell adni.

Fontos tudni, hogy az ortogonális illesztés sikeressége nagymértékben a kísérleti bizonytalanságok helyes számértékén múlik, ezért az első két sor adatait nagy gondossággal kell megadni!

A 3–14. sorok adják meg azon paraméterek adatait, amelyek az összes görbére hatással vannak. A 12. sor kivételével minden sor egy valós és egy egész számot tartalmaz. A valós szám a paraméter kezdeti értéke. Az egész szám 0, ha a paraméter értéke rögzített és 1, ha illesztett. A 3–11. sorokban a pK_w , E' vagy I_d , m_E vagy m_p , J_H vagy J_H^p , J_{OH} vagy J_{OH}^p , c_b , c_c , $\lg \beta_1^C$ és $\lg \beta_2^C$ értékeit definiálják. A 12. sor megadja, hogy a titrált gyenge savat hány stabilitási szorzattal kell jellemezni. Ez a KH-ftalát esetében kettő, ezért a 13–14. sorok a $\lg \beta_1^A$ és $\lg \beta_2^A$ értékeit tartalmazzák.

Külön meg kell említeni a 10–11. sorokban található, a karbonácion protonálódását leíró stabilitási szorzatokat. Ezek elméletileg illeszthető paraméterek, *de a gyakorlatban tilos illeszteni az értéküket!* A titráló lúg (reméhetőleg) nem tartalmaz annyi karbonátszennyeződést, hogy elegendő kísérleti információ álljon a titrálásokból rendelkezésre a $\lg \beta_1^C$ és $\lg \beta_2^C$ értékeinek meghatározására. Az aktuális ionerősségnél érvényes értékeket érdemes gyűjteményekből kivenni (pl. a [19] adatbázisból).

A második részben (amelyet a 2.2. adatlista mutat a referencia példa esetében, illetve pH mérése esetén a 2.4. adatlista megfelelő sorai) kell megadni a titrálási görbéket. A referencia példában a 15–89. sorok definiálják az erős sav – erős bázis, míg a 90–171. sorok a gyenge sav – erős bázis titrálási görbét. A mérési adatok előtt minden görbe tartalmaz még öt adatot, amelyekből négy illeszthető paraméter. Részletesen:

A 15. sor egy valós számot tartalmaz.

– Erős sav – erős bázis titrálás esetén ez a szám kötelezően 0.0.

Listing 2.2. A referencia adatfájl potenciál értékekkel, 2. rész (kh1-13e.tid).

1	0.00000E+00		/ H:A ratio in the weighted material (or 0) for curve 1	1
2	6.03500E+00	0	/ V0 in cm3 for curve 1	parameter 31
3	1.00000E-01	1	/ +T(H)0 in mol/dm3 for curve 1	parameter 32
4	0.00000E+00	0	/ T(A)0 in mol/dm3 for curve 1	parameter 33
5	0.00000E+00	0	/ shift in the measured E/pH for curve 1	parameter 34
6	0.0000	317.4	1.0e-00	
7	0.1000	316.3	1.0e-00	
8	0.2500	314.6	1.0e-00	/ the next 64 lines are omitted from the manual
9	11.6280	-372.1	1.0e-00	
10	12.0280	-372.7	1.0e-00	
11	-1.00	0.0	0.0	
12	1.00000E+00		/ H:A ratio in the weighted material (or 0) for curve 2	2
13	6.03500E+00	0	/ V0 in cm3 for curve 2	parameter 35
14	0.00000E+00	0	/ +T(H)0 in mol/dm3 for curve 2	parameter 36
15	1.00600E-01	0	/ T(A)0 in mol/dm3 for curve 2	parameter 37
16	0.00000E+00	0	/ shift in the measured E/pH for curve 2	parameter 38
17	0.0000	164.9	1.0e+00	
18	0.1000	160.0	1.0e+00	/ the next 71 lines are omitted from the manual
19	11.5790	-372.2	1.0e-00	
20	11.9790	-372.9	1.0e-00	
21	12.3790	-373.3	1.0e-00	
22	-1000.0	0.0	0.0	

– Gyenge sav – erős bázis titrálásnál ez a szám megadja a hidrogénion és a savanion sztöchiometriai számának arányát a bemért gyenge savra nézve. Pl. KH-ftalát esetén ez 1.0 (ld. a 90. sort), oxálsavnál 2.0, nátrium-oxalát esetén 0.0. Az értelmét ennek a sornak a 17–18. sorok magyarázata adja meg.

A 16. sor a titrálandó oldat kezdeti térfogata (V_0). A program számára ez is egy illeszthető paraméter, így a sor egy valós és egy egész számot tartalmaz (ld. a 3–14. sorok magyarázatát).

A 17. sor szintén egy illeszthető paramétert ad meg, ezért egy valós és egy egész számot tartalmaz.

– Erős sav – erős bázis titrálás esetén ez a sor adja meg a hidrogénion teljes koncentrációját (T_H) a titrálandó oldatban.

- Gyenge sav – erős bázis titrálásnál ez a sor azt adja meg, hogy a titrálendő oldat gyenge sav tartalmához mennyi erős sav lett még hozzáadva. Mivel T_A értékét a 18. sor adja meg, ezért a

$$T_H = (17. \text{ sor adata} + (15. \text{ sor adata} \times 18. \text{ sor adata})) .$$

A T_H ilyen megadási módja akkor válik fontossá, ha T_A értéke nem ismert pontosan,¹³ ezért ezt is illeszteni kell. A programban alkalmazott megadási módszer lehetővé teszi a bemért anyag gyenge sav tartalmának és az esetleges savi szennyeződésnek a független illesztését.

A 18. sor ugyancsak egy illeszthető paramétert határoz meg, ezért egy valós és egy egész számot tartalmaz.

- Erős sav – erős bázis titrálás esetén mindkét szám nulla.
- Gyenge sav – erős bázis titrálásnál a valós szám a gyenge sav anionjának teljes koncentrációja (T_A) a titrálendő oldatban. Kalibráció esetén ez az érték szinte kizárólagosan rögzített paraméter, így az egész szám értéke 0.

A 19. sor ún. eltolási paramétere egy – meglehetősen veszélyes – korrekciós lehetőséget biztosít abban az esetben, ha az adott titrálási görbe mért értékei elcsúsztak a többi titrálási görbéhez képest. Ilyen probléma pl. akkor merülhet fel, ha a felhasználó minden mérés előtt egy egypon-tos kalibrációt végez és ez a kalibráció nem sikerül. A 19. sor paraméterének az illesztése ezt az eltérést korrigálhatja. *A pontos méréseket azonban semmilyen matematikai korrekció nem képes pótolni, ezért ez a sor lehetőleg 0.0 számértékű rögzített paramétert kell, hogy tartal-mazzon a legtöbb esetben!* Ennek a paraméternek az esetleges felhasználásáról a 4.3. alfejezet ad áttekintést.

A 20–88. sorok adják meg a mért titrálási görbét, minden sor egy titrálási pontot. Ezek sor-rendje tetszőleges, célszerű, de nem kötelező az adatokat a fogyott térfogat növekvő értéke szerint rendezni. Megismételt mérések, vagyis ahol a 15–18. sorok adatai azonosak, megad-

¹³Ez az eset természetesen csak a gyenge savak stabilitási szorzatainak meghatározásakor fordulhat elő, és nem a kalibráció során, mert ez utóbbi a T_A számértékének pontos ismeretén alapszik.

hatók egy titrálási görbeként, ezt mutatja pl. a 3.3.1. szakasz példája a rossz kísérleti pontok kiválasztása után.

Minden titrálási pontot három valós szám ad meg: a mért térfogat (V_m), a potenciál vagy pH (E_m vagy pH_m) és a relatív súlyfaktor (w_R). Az utóbbi értéke alapértelmezésben 1.0, ez az érték lesz érvényes, ha a felhasználó nem adja meg (ekkor per jelet (/) kell a sor végén használni, ld. a második bekezdést a 2.2.1 szakaszban a 24. oldalon.).

A relatív súlyfaktor az adott titrálási pont hozzájárulását (fontosságát, súlyát) határozza meg a négyzetösszegfüggvényben (ld. az F.4. alfejezetet). A w_R nem egyenlő az F.4. alfejezetben definiált súlyfaktorok egyikével sem (w , w^x és w^y), hanem azok számítására használatos a következő képletek alapján:¹⁴

$$w^y = \frac{w_R}{(\sigma^y)^2} \quad \text{és} \quad w^x = \frac{w_R}{(\sigma^x)^2}.$$

A relatív súlyfaktorok értékeit a program a következő módon kezeli:

- A legnagyobb számérték 1,0, ez a legnagyobb hozzájárulású adatok relatív súlyfaktora.
- Ha a relatív súlyfaktor értéke ≤ 0 , akkor az adott titrálási pontot a program már a beolvasáskor eldobja, az nem jelenik meg a számításokban és az ábrákon. Ezek a törölt adatok.
- Ha a relatív súlyfaktor egy pozitív szám, de értéke $< 0,00001$, akkor a program az adatokat megjegyzi és megjeleníti az ábrákon, de nem számol az adott titrálási ponttal (ezek az elhagyott adatok, szemben a törölt adatokkal).
- Ha igazak a $0,00001 \leq w_R \leq 1,0$ relációk, akkor a program a megadott relatív súlyfaktoroknak megfelelően számol az adott titrálási ponttal.

A 89. sor mutatja az első titrálási görbe végét. Egy görbe akkor ér véget, ha

- vége van a bemenő adatokat tartalmazó TASKNAME.tid fájlnek, vagy
- a megadott térfogat egy negatív szám. *A potenciál/pH és a súlyfaktor ebben az esetben is*

¹⁴Ezen képletek miatt nagyon fontos az 1. és 2. sor adatainak pontos megadása.

Listing 2.3. A referencia adatfájl potenciál értékekkel, 3. rész (kh1-13e.tid).

1	0.0000	317.4	
2	0.1000	316.3	
3	0.2500	314.6	/ the next 64 lines are omitted from the manual
4	11.6280	-372.1	
5	12.0280	-372.7	

megadandó vagy egy per jellel helyettesítendő! A negatív szám értéke háromféle lehet:

- 1.0 esetén (pontosabban -0.99 és -9.9 között) a program egy új titrálási görbe adatainak olvasásába kezd bele.
- 10.0 esetén (pontosabban -9.91 és -999.0 között) a program befejezi a beolvasást, bármi is szerepeljen még az olvasott fájlban.
- 1000.0 esetén (pontosabban -999.1 és -100000.0 között) a program befejezi a titrálási görbék beolvasását és feltételezi, hogy az olvasott fájl hátralévő része csak olyan titrálási pontokat tartalmaz, amelyekre az $E_m/pH_m \rightarrow p[H]$ átszámítás elvégezendő a kalibráció után.

A 90–171. sorok teljesen analóg módon értelmezendők az előzőekkel, csak a gyenge sav – erős bázis titrálási görbét adják meg.

A referencia adatfájl hátralévő része tartalmazza a harmadik részt (ld. a 2.3. adatlistát, illetve pH mérése esetén a 2.4. adatlista megfelelő sorait). Ennek soraiban titrálási adatok szerepelnek, minden sorban a mért térfogat, valamint a potenciál vagy pH.¹⁵ Érdemes megjegyezni, hogy az $E_m/pH_m \rightarrow p[H]$ átszámításokban a V_m értékek nincsenek felhasználva, csak a könnyebb azonosítás miatt kell azokat megadni.

¹⁵A referencia adatfájl esetében a példa kedvéért az erős sav – erős bázis titrálás adatai vannak megismételve, de a gyakorlatban a kalibráció után vizsgálendő rendszer titrálási görbéi szerepelhetnek a harmadik részben.

Listing 2.4. A referencia adatfájl pH-értékekkel (kh1-13ph.tid).

1	0.00169	/	uncertainty of pHm	(curve 1: HCl)
2	0.002 0.0003	/	uncertainty of Vm	(curve 2: KH-phthalate)
3	1.38000E+01 1	/	pKw	parameter 1
4	0.00000E+00 1	/	Id	parameter 2
5	-1.00000E+00 1	/	m(=-1)	parameter 3
6	0.00000E+00 0	/	JH~p	parameter 4
7	0.00000E+00 0	/	JOH~p	parameter 6
8	1.90000E-01 1	/	c0 in mol/dm3 for the base solution	parameter 18
9	1.00000E-03 1	/	c(CO32-) in mol/dm3 for the impurities	parameter 19
10	1.02000E+01 0	/	log beta_1 for CO32-	parameter 20
11	1.63000E+01 0	/	log beta_2 for CO32-	parameter 21
12	2	/	number of given formation constants (<=9)	
13	4.60000E+00 1	/	log beta_1 for the weak acid	parameter 22
14	7.30000E+00 1	/	log beta_2 for the weak acid	parameter 23
15	0.00000E+00	/	H:A ratio in the weighted material (or 0) for curve 1	
16	6.03500E+00 0	/	V0 in cm3 for curve 1	parameter 31
17	1.00000E-01 1	/	+T(H)0 in mol/dm3 for curve 1	parameter 32
18	0.00000E+00 0	/	T(A)0 in mol/dm3 for curve 1	parameter 33
19	0.00000E+00 0	/	shift in the measured E/pH for curve 1	parameter 34
20	0.0000 1.094		1.0e-00	
21	0.1000 1.113		1.0e-00	
22	0.2500 1.142		1.0e-00	/ the next 64 lines are omitted from the manual
23	11.6280 12.749		1.0e-00	
24	12.0280 12.758		1.0e-00	
25	-1.00	/		
26	1.00000E+00	/	H:A ratio in the weighted material (or 0) for curve 2	
27	6.03500E+00 0	/	V0 in cm3 for curve 2	parameter 35
28	0.00000E+00 0	/	+T(H)0 in mol/dm3 for curve 2	parameter 36
29	1.00600E-01 0	/	T(A)0 in mol/dm3 for curve 2	parameter 37
30	0.00000E+00 0	/	shift in the measured E/pH for curve 2	parameter 38
31	0.0000 3.672		1.0e+00	
32	0.1000 3.755		1.0e+00	/ the next 71 lines are omitted from the manual
33	11.5790 12.751		1.0e-00	
34	11.9790 12.763		1.0e-00	
35	12.3790 12.769		1.0e-00	
36	-1000.0	/		
37	0.0000 1.094			
38	0.1000 1.113			
39	0.2500 1.142			/ the next 64 lines are omitted from the manual
40	11.6280 12.749			
41	12.0280 12.758			

2.2.2. A konfigurációs fájl (phcali.cfg) felépítése

A phcali.cfg fájl tartalmának megváltoztatásával lehet módosítani a program egyes tulajdonságait. A konfigurációs fájl megléte nem kötelező, ilyenkor a program az alapbeállításokat használja.

Az adatállomány egy egyszerű szerkezetű szövegfájl: minden sora egy-egy tulajdonságot határoz meg és öt kivételével minden sor egy adatot tartalmaz. Az adatok lehetnek egész vagy valós számok, logikai értékek (igaz (.TRUE.) vagy hamis (.FALSE.) állandók), valamint karaktersorozatok. Az egész számok általában az ábrákon használt szimbólumokra és vonalakra vonatkoznak, a fontosabb értékeket a 2.2 ábra mutatja. Az adat(ok) után megjegyzéseket lehet írni, amelyeket per jellel (/) kell kezdeni. Az egy sorban lévő adat(ok), valamint a per jel között legalább egy szóköznek vagy tabulátorjelnak kell lennie.¹⁶ Sorok nem hagyhatók ki, *akkor sem*, ha azokat a program adott verziója nem használja (pl. a szöveg módban működő program nem tartalmazza a többi mód adatmódosító ablakait). A 2.5 lista mutatja azt a phcali.cfg fájlt, amely az alapbeállításokat tartalmazza.

Amennyiben egy egész szám egy szín beállítását végzi, akkor ez az egész szám helyettesíthető négy egész számmal a phcali.cfg fájl bármely sorában.¹⁷ Ilyen módon nemcsak a 2.2 ábrán szereplő színek választhatók, hanem bármilyen szín definiálható ún. RGB-színként. Ebben az esetben a négy szám közül az első egy negatív érték, majd sorban a megadandó szín piros, zöld és kék komponenseinek intenzitását kell megadni egy 0–255 közötti számmal. Pl., a „-1 0 255 0” számok a tiszta zöld színt definiálják, vagy a fekete és a fehér színek a „-1 0 0 0”, valamint a „-1 255 255 255” számokkal definiálhatók.¹⁸

Az egyes sorok jelentése a következő:

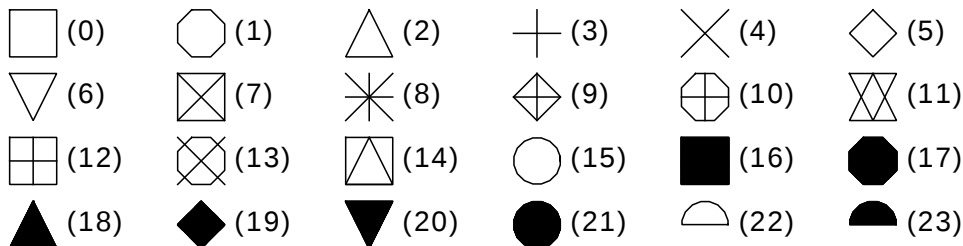
Az 1. sor határozza meg a háttér színét, valamint a szövegek és keretek rajzolására használt

¹⁶Az adatok elválasztására használható karakterek pontos definíciója a 2.2.1. szakasz első részében szerepel.

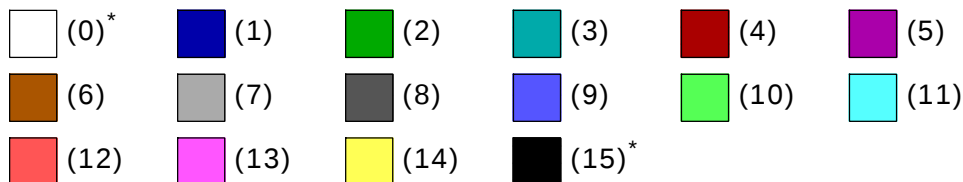
¹⁷A phcali.rgb file megegyezik az eredeti konfigurációs fájljal, csak az alapszínek RGB-értékekkel vannak megadva.

¹⁸Ez a módszer használatos színek definiálására a Windows operációs rendszerekben is.

Használható szimbólumok (és a kódjaik):



Alapszínek (és a kódjaik):



* Fekete háttér esetén a fehér és fekete színek kódjait meg kell cserélni.

Vonalvastagság minták (és a kódjaik):



2.2. ábra. A grafikus képernyőn használható szimbólumok, alapszínek és vonalvastagságok, valamint a számkódjaik.

színt. Ez a sor háromféle módon adható meg:

1. A sor egyetlen logikai értéket tartalmaz, amely lehet `.TRUE.` (fehér háttér fekete keretekkel és szövegekkel) vagy `.FALSE.` (fekete háttér fehér keretekkel és szövegekkel).
2. A sor egy logikai értéket majd két egész számot tartalmaz. A logikai érték jelentése

megfelel az előző módnak, de most csak az átlátszó PNG vagy GIF formátumú képfájlok (ld. a második sort) háttérszínének alapértelmezését határozzák meg. A két egész szám sorban a háttér, illetve az előtér színeit határozzák meg.

3. A sor egy logikai értéket majd hét egész számot tartalmaz. A logikai érték jelentése megfelel az első módnak, de most csak az átlátszó PNG vagy GIF formátumú képfájlok (ld. a második sort) háttérszínének alapértelmezését határozzák meg. Az első egész szám egy negatív érték, majd a 2–4. és 5–7. számok sorban a háttér, illetve az előtér színeinek piros, zöld és kék komponenseit határozzák meg.

Alapbeállítás: fehér háttér és fekete előtér.

- A 2. sor határozza meg a programból elmenthető PNG vagy GIF formátumú képfájlok hátterét. `.FALSE.` érték esetén a háttér színe az első sorban definiáltnak megfelelő lesz, `.TRUE.` esetén pedig átlátszó (vagyis az a dokumentum határozza meg, amibe a képfájlt beszúrójuk).

Alapbeállítás: az első sorban definiáltnak megfelelő.

- A 3. sor definiálja az ábrák tengelyeinek, a rácsozatnak, a tengelyek címeinek és a beosztások címkéinek színét. A számkód értéke 0–15 között lehet vagy megadható egy RGB-színnel.

Alapbeállítás: sötétszürke.

- A 4–13. sorok definiálják sorban a lehetséges tíz görbe színét. A számkódok értékei 0–15 között lehetnek vagy megadhatók RGB-színként.

Alapbeállítás: 1: **piros**, 2: **kék**, 3: **bíborvörös**, 4: **zöld**, 5: **ciánkék**, 6: **világos piros**, 7: **világos kék**, 8: **világos bíborvörös**, 9: **világos zöld** és 10: **világos ciánkék**.

- A 14. sor definiálja az illesztett kísérleti adatokat ábrázoló szimbólumot. A számkód értéke 0–23 között lehet.

Alapbeállítás: kitöltött kör (●).

- A 15. sor definiálja az illesztésből kihagyott kísérleti adatokat ábrázoló szimbólumot. A számkód értéke 0–23 között lehet.

Alapbeállítás: üres kör (○).

Listing 2.5. Az alapbeállításokat tartalmazó konfigurációs fájl (phcali.cfg).

```
1 .TRUE. / background is white(.TRUE.) or black(.FALSE.) or VGA/RGB colors
2 .FALSE. / disables(.FALSE.) or enables(.TRUE.) transparency for PNG/GIF files
3 8 / color for axis, grids, labels and axis titles
4 4 / color of curve 1 [Possible values and colors:
5 1 / color of curve 2 [ 0:black 6:brown 12:light red
6 5 / color of curve 3 [ 1:blue 7:light gray 13:light magenta
7 2 / color of curve 4 [ 2:green 8:dark gray 14:yellow
8 3 / color of curve 5 [ 3:cyan 9:light blue 15:white
9 12 / color of curve 6 [ 4:red 10:light green
10 9 / color of curve 7 [ 5:magenta 11:light cyan
11 13 / color of curve 8 [0/15 may be reversed with the background color
12 10 / color of curve 9 [an RGB value should be given (0<=r,g,b<=255) after
13 11 / color of curve 10 [a negative integer, e.g.: -1 r g b.
14 21 / symbol for the fitted data [The possible symbols and their values
15 15 / symbol for the skipped data [are in the documentation.
16 12 / size of symbols for the lower left (LL) graph [positive number
17 20 / size of symbols for the lower right (LR) graph [positive number
18 16 / size of symbols for the upper left (UL) graph [positive number
19 30 / height of all titles and the labels of the LL graph [positive number
20 25 / height of labels for the LR and the UL graphs [positive number
21 25 / height of texts in the legend [a positive number
22 1 / thickness of initially calculated curves [positive number
23 3 / thickness of finally calculated curves [positive number
24 1 / thickness of connecting lines for the LR/UL graphs [positive number
25 16 / length of major ticks [positive number
26 8 / length of minor ticks [positive number
27 14 / color of the calculate and point-selector buttons
28 12 / color of the save&quit button
29 13 / color of the working... button
30 11 / color of the file exporting buttons
31 .FALSE. 0.0 0.0 / if .TRUE. then xmin and xmax are given for LR graph
32 .FALSE. 0.0 0.0 / if .TRUE. then ymin and ymax are given for UL graph
33 .FALSE. / if .TRUE. then the report of ODRPACK is also written as "phcali.odr"
34 .TRUE. / if .FALSE. then the image files does not include the UR description
35 .FALSE. / if .TRUE. then the program returns to the modifying window after calc
36 'notepad.exe' / name of the preferred editor
37 -1 -1 0 0 / place of menu windows in pixels: x0, y0, xwidth and ydepth
38 -1 -1 0 0 / place of work window in pixels: x0, y0, xwidth and ydepth
39 .FALSE. / if .TRUE. then the menu windows are skipped
40 853 603 / width and height (pixels) of TIFF, GIF, PNG, PPM, BMP and SVG images.
```

A 16–18. sorok definiálják sorban a szimbólumok nagyságát sorban a grafikus képernyő bal alsó, jobb alsó és bal felső ábráján. A számkód értéke 0–32768 között lehet, de értelme csak 0–100 között van.

Alapbeállítás: bal alsó: 12, jobb alsó: 20 és bal felső ábra: 16.

A 19. sor definiálja a tengelycímek és beosztáscímkék méretét a grafikus képernyő bal alsó ábráján. A számkód értéke 0–32768 között lehet, de értelme csak 0–100 között van.

Alapbeállítás: 30.

A 20. sor ugyanaz, mint az előző, csak a jobb alsó, valamint a bal felső ábrákra vonatkozik.

Alapbeállítás: 25.

A 21. sor definiálja a jelmagyarázat szövegeinek méretét a munkaablak bal alsó ábráján. A számkód értéke 0–32768 között lehet, de értelme csak 0–100 között van.

Alapbeállítás: 25.

A 22. sor definiálja az illesztés kezdetén számolt görbék vonalvastagságát a grafikus képernyő bal alsó ábráján. A számkód értéke 0–32768 között lehet, de értelme csak 0–50 között van.

Alapbeállítás: 1.

A 23. sor ugyanaz, mint az előző, csak az illesztés befejezésekor számolt görbékre vonatkozik.

Alapbeállítás: 3.

A 24. sor definiálja a pontokat összekötő vonalak vastagságát a grafikus képernyő jobb alsó és bal felső ábráin. A számkód értéke 0–32768 között lehet, de értelme csak 0–50 között van.

Alapbeállítás: 1.

A 25–26. sorok definiálják a fő-, ill. mellékbeosztások hosszát a grafikus képernyő összes ábráján. A számkód értéke 0–32768 között lehet, de értelme csak 0–30 között van.

Alapbeállítás: főbeosztás: 16 és mellékbeosztás: 8.

A 27–30. sorok határozzák meg sorban (27) a «Calculate» nyomógomb és a görbék nyomógombjai, (28) a «save&Quit» nyomógomb, (29) a «working...» nyomógomb, valamint (30) a képfájl exportáló nyomógombok háttérszíneit. A számkód értéke 0–15 között lehet vagy

megadható egy RGB-színnel.

Alapbeállítás: Calculate, save&Quit, working... and image files.

- A 31. sor határozza meg a grafikus képernyő jobb alsó ábrája vízszintes tengelyének minimumát és maximumát. Egy logikai változót és két valós számot kell megadni egymás után. Ha az első adat .FALSE., akkor a valós számok értékétől függetlenül a program automatikusan határozza meg a minimum és maximum értékeit. Ugyanez igaz akkor is (a logikai változónak adott értéktől függetlenül), ha a két valós szám értéke nulla. Ha a logikai változó értéke .TRUE., akkor az első valós szám a minimumot, míg a második a maximumot határozza meg.

Alapbeállítás: a program számolja ki az értékeket.

- A 32. sor teljesen analóg az előző sorral, csak a grafikus képernyő bal felső ábrájának függőleges tengelyére vonatkozik.

Alapbeállítás: a program számolja a minimumot és a maximumot.

- A 33. sor határozza meg, hogy az ortogonális illesztésre használt ODRPACK programkönyvtár [11] saját üzenetei megjelenjenek-e a felhasználó számára. Ebben a sorban egy logikai értéket kell megadni. Ha ez az érték .TRUE., akkor az ODRPACK üzeneteit a pHCali a phcali.odr nevű fájlban tárolja, .FALSE. érték esetén ez a fájl nem keletkezik. Az ODRPACK üzenetei sokkal részletesebbek, mint a pHCali eredményfájljai, ezért az ortogonális illesztés részletei iránt érdeklődő felhasználónak érdemes elkészíttetnie ezt a fájlt. Ez a leírás nem ismerteti részletesen az ODRPACK programkönyvtárat, ezért a phcali.odr értelmezéséhez érdemes az InterNet-ről letölteni a [11]-ben megadott dokumentumot.

Alapbeállítás: a phcali.odr nem készül el.

- A 34. sor logikai értéke határozza meg, hogy a program által készített képfájlok tartalmazzák-e a információs blokkot a jobb felső részben. Ha a sor adata .TRUE., akkor lesz információs blokk, ellenkező esetben nem.

Alapbeállítás: van információs blokk.

A 35. sor szintén egy logikai változót tartalmaz, amely a program működését módosítja. `.TRUE.` érték esetén a «save&Quit» nyomógomb nem lép ki a programból, hanem visszamegy az adatmódosító ablakra lehetővé, téve a paraméterek értékének és státuszának újbóli megváltoztatását és egy újraillesztést.¹⁹

Alapbeállítás: nincs visszaugrás.

Korlátozás: A szöveg módú programra ez az érték nincs hatással, mert nincsen adatmódosító ablak.

A 36. sor a felhasználó által preferált szövegfájl-szerkesztő (ASCII-editor) nevét tartalmazza aposztrófok között. Ha az editor könyvtára nincs az elérési utakban felsorolva, akkor a névnek ezt is tartalmaznia kell.

Alapbeállítás: `'notepad.exe'` Windows alatt²⁰ és `'gvim'` Linux alatt. DOS alatt ez az opció nem funkcionális.

A 37. sor négy egész számot tartalmaz, amelyek a fájlválasztó és paramétermódosító ablakok helyét és méretét határozzák meg. Az első két szám megadja, hogy az ablakok bal felső sarka hány pont távolságra legyen a képernyő bal oldalától, illetve a tetejétől. A harmadik és negyedik számok az ablakok szélességét, illetve magasságát adják meg pontokban.

Alapbeállítás: A szélesség és magasság sorban 636 és 400 képpont. Az ablak mindkét irányban a képernyő közepére van helyezve. DOS alatt ez az opció nem funkcionális.

A 38. sor négy egész számot tartalmaz, amelyek a munkaablak helyét és méretét határozzák meg. Az első két szám megadja, hogy az ablak bal felső sarka hány pont távolságra legyen a képernyő bal oldalától, illetve a tetejétől. A harmadik és negyedik számok az ablak szélességét,

¹⁹A 3. fejezet példáinak tanulmányozását jelentősen megkönnyítheti ez a lehetőség, amennyiben a felhasználó konzol vagy ablak módú változatot használ.

²⁰Habár a Notepad a Windows szövegfájl-szerkesztője alapbeállításban, ez a szerkesztő néha túl egyszerű még az alapvető szerkesztési feladatokhoz is, pl. az aktuális karakterpozíciót sem jelzi ki. A Notepad számos ingyenes és/vagy kereskedelmi szerkesztővel helyettesíthető, amelyek közül talán a Metapad a legcélszerűbb váltás (Honlap: <http://www.liquidninja.com/metapad/>).

illetve magasságát adják meg pontokban.

Alapbeállítás: Az ablak szélessége és magassága a képernyő 90 %-a mindkét irányban. Az ablak mindkét irányban a képernyő közepére van helyezve. DOS alatt ez az opció nem funkcionális.

A 39. sor egy logikai változót tartalmaz. Ha értéke `.TRUE.`, akkor a program átugorja a fájl-választó és paramétermódosító ablakot és rögtön a munkaablakot nyitja meg. Ennek az opciónak a hatása ugyanaz, mint a második parancssori paraméteré (ld. a [2.3.1.](#) szakaszt).

Alapbeállítás: A menüablakok megjelennek. DOS alatt ez az opció nem funkcionális.

A 40. sor két egész számot tartalmaz, amelyek az elementendő képfájlok vízszintes és függőleges irányú méretét határozzák meg pontokban. Ez a beállítás csak az `svg`, `tif`, `png`, `ppm`, `bmp` és `gif` képfájl formátumokra van hatással.

Alapbeállítás: 853 képpont vízszintesen és 603 képpont függőlegesen.

2.3. A pHCali futtatása

A pHCali indítható (1) parancssorból a fájlnev és a paraméterek megadásával,²¹ (2) ikonra történő kattintással és (3) egy adatfájlnak a program ikonjára történő vontatásával. Az indítás után a program

- értelmezi a parancssori paramétereket (vontatás esetén a vontatott fájl nevét az első parancssori paraméternek tekinti),
- konzol- és ablak módban megnyit egy fájlválasztó ablakot, amelyen belül a TASKNAME-t módosítani lehet (szöveg módban ez az ablak nem létezik),
- konzol- és ablak módban megnyit egy paramétermódosító ablakot (szöveg módban ez az ablak sem létezik), amelyen belül a paraméterek kezdeti értékeit és illesztési státuszát lehet

²¹Linux alatt nem szabad elfelejtkezni arról, hogy `./phcalit`-t vagy `./phcalix`-t kell beírni a sima fájlnev helyett, ha az aktuális könyvtár neve nincs megadva a PATH környezeti változóban.

megváltoztatni, majd

- megnyitja a munkaablakot, amelyen belül az illesztés és a pontok elhagyása/bevétele tetszés szerint elvégezhető. Ezt az ablakot elhagyva a program leáll, vagy visszaugrik az paraméter-módosító ablakra, ha a `phcali.cfg` fájl 35. sorában ezt írta elő a felhasználó.

2.3.1. Megadható parancssori paraméterek

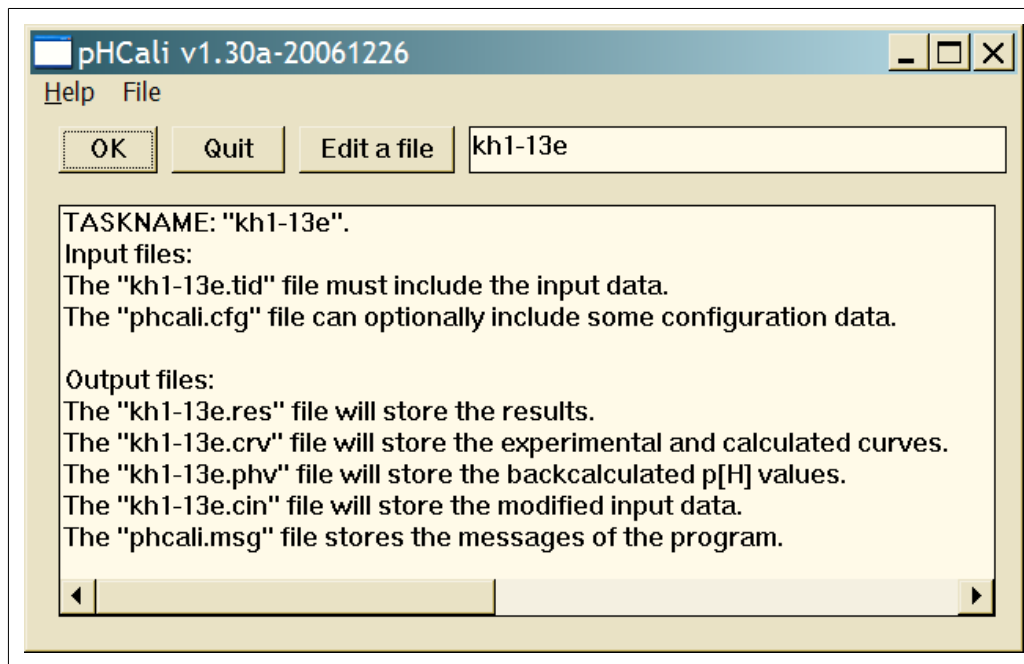
A program indítható paraméterek nélkül is, de a hatékonyabb munka érdekében a tapasztaltabb felhasználók két parancssori paramétert használnak:

1. Ha az opcionális első paraméter értéke „?”, „/?” „-H”, „-h”, „/H” vagy „/h”, akkor a program egy rövid súgót ír ki a képernyőre szöveg- és konzol mód esetén, illetve a `phcali.msg` fájlba ablak mód esetén.

Minden egyéb esetben első paraméter a TASKNAME vagy egy mínusz jel (-). Ha ez a paraméter a mínusz jel, vagy az első paraméter nincs megadva, akkor az alapértelmezés szerinti értéke „phcali”. Ha a paraméter vége tartalmazza a .tid kiterjesztést (vagyis a bemenő adatokat tartalmazó fájl nevét adta meg a felhasználó), akkor ezt a program automatikusan levágja és a maradékot értelmezi TASKNAME-ként.

2. Az opcionális második paraméter vagy egy mínusz jel (-), vagy egy kettőspont (:) lehet. A mínusz jel esetén a program minden grafikus ablakot és választási lehetőséget átugrik, a TASKNAME.tid tartalma alapján rögtön végrehajtja az illesztést, megírja az eredmény fájlokat, majd leáll. Ez lehetővé teszi, hogy a program beavatkozás nélkül működjön, vagyis megfelelő bemenő fájlokkal használata automatizálható.

A kettőspont megadása esetén a program átugorja a fájlválasztó és paramétermódosító ablakot és rögtön a munkaablakot nyitja meg. Ez akkor gyorsítja a munkát, ha a felhasználó biztos abban, hogy nem akar a TASKNAME.tid fájlban változtatni. Szöveg módban ennek az értéknek nincs értelme, mert az említett ablakok nem elérhetők, így a használandó TASKNAME.tid fájlban minden változtatást a futtatás előtt kell végrehajtani.



2.3. ábra. A fájlválasztó ablak a referencia példa esetén.

A fenti értelmezésekből látható, hogy a második paraméter két lehetséges értéke egymást kizárja, ezért a két lehetséges karakter egyszerre nem adható meg.

2.3.2. A fájlválasztó ablak használata

Ha a pHCali parancssori paraméterek nélkül indul (általában ez a helyzet az ikonból történő meghívás során), akkor a TASKNAME értéke „phcali”. Ezt az alapértelmezést lehet megváltoztatni a fájlválasztó ablak segítségével, amelyet a 2.3. ábra mutat a referencia példa esetén. Az ablak kettő menüpontot, három nyomógombot, egy információs sort és alattuk egy informáci-

ős ablakot tartalmaz, A funkciók vagy egérrel, vagy a tabulátor, szóköz és «Enter» billentyűk segítségével használhatók a szokásos módon. A menüpontok és nyomógombok funkciói a következők:

A **Help** menüpont megjeleníti a program verziószámát, a program célját és a leírás elérési módját.

A **File|Change TASKNAME** menüponttal vagy az információs sorban lehet a feladat alapnevét megváltoztatni. A nyomógomb aktiválja az operációs rendszer fájlmege nyitó ablakát, amely a `tid` kiterjesztésű fájlok közül enged választani. A választott fájl kiterjesztés nélküli neve lesz az aktuális TASKNAME. Ugyanez a név jelenik meg az információs sorban is. A TASKNAME ebben a sorban is megváltoztatható a fájlmege nyitó ablak használata nélkül.

Az **OK** nyomógomb továbblép a paramétermódosító ablakra.

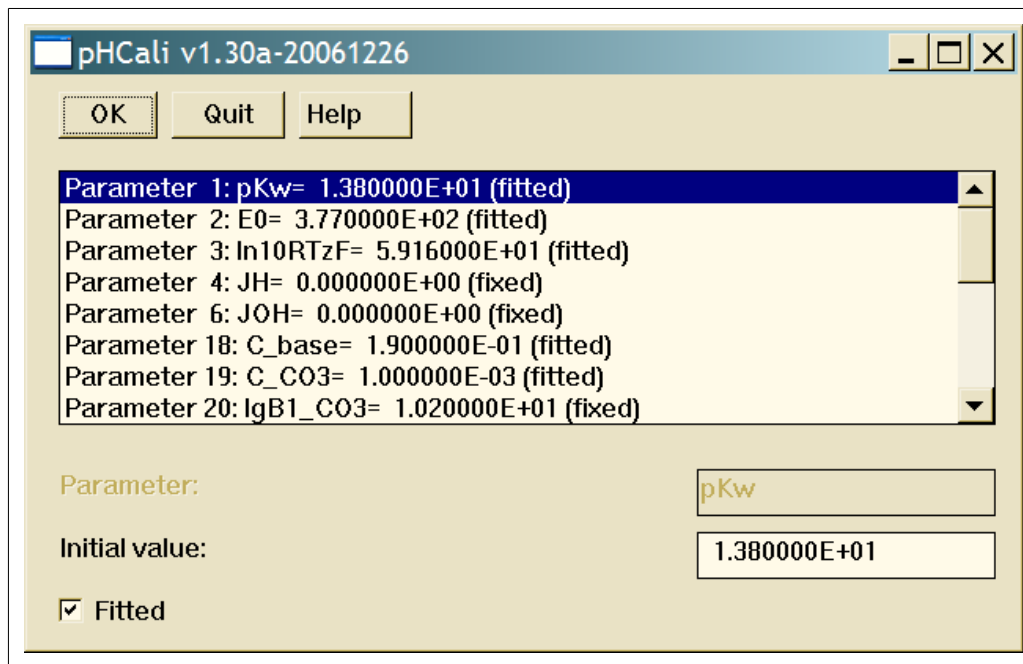
A **Quit** nyomógomb befejezi a program futását.

Az **Edit a file** nyomógombbal a felhasználó által preferált ASCII-editor indítható el, amellyel tetszőleges szövegfájlt lehet módosítani. A preferált editort a **phcali.cfg** fájl 37. sorában lehet beállítani. Alapértelmezésben az editor a `notepad.exe` (Jegyzettömb) Windows alatt és a `gvim` Linux alatt.

Az információs ablak a beolvasandó és a megírandó fájlok neveit részletezi, tartalmát a «File|Change TASKNAME» menüpont vagy az információs sor átírása megváltoztatja.

2.3.3. A paramétermódosító ablak használata

A 2.4. ábra mutatja a paraméter módosító ablakot a referencia példa esetén. Az ablak segítségével a paraméterek kezdeti értékei és illesztési státusza módosítható még a számítások előtt. Az ablak három nyomógombot, egy listát, egy inaktív szövegmezőt, egy aktív számmezőt és egy választómezőt tartalmaz, A funkciók vagy egérrel, vagy a tabulátor, szóköz és «Enter» billentyűk segítségével használhatók a szokásos módon. Az **OK** és **Quit** nyomógombok funkciói teljesen megegyeznek a fájlválasztó ablakban leírtakkal, csak az «OK» a munkaablakba lép át.



2.4. ábra. A paramétermódosító ablak a referencia példa esetén.

A **Help** nyomógomb az ablak használatát vázolja.

Egy paraméter módosításához ki kell jelölni a paramétert a listában. A lista mutatja a paraméterek programbeli sorszámát, nevét²², aktuális kezdeti értékét, valamint azt, hogy a paraméter illesztendő (fitted) vagy rögzítendő (fixed). Egy paraméter kiválasztásakor a többi mező tartalma automatikusan megváltozik. A számérték közvetlenül a számmezőben változtatható meg. A változtatást az «Enter» billentyű megnyomása után kezdi értelmezni a program és

²²A paraméterek szövegfájlokban használt neveit a 2.4.1. szakasz részletezi.

szintaktikailag helyes szám megadása után a változások automatikusan megjelennek a listában. Ugyanez igaz a választómezőre is. Ha ez ki van pipálva, akkor az adott paraméter illesztendő.

Ha a felhasználó a **phcali.cfg** fájl 35. sorában előírta, hogy a munkaablak elhagyásakor a paramétermódosító ablakba ugorjon vissza a program, akkor kilépni csak ebben az ablakban lehet a «Quit» gomb segítségével.

2.3.4. A munkaablak használata

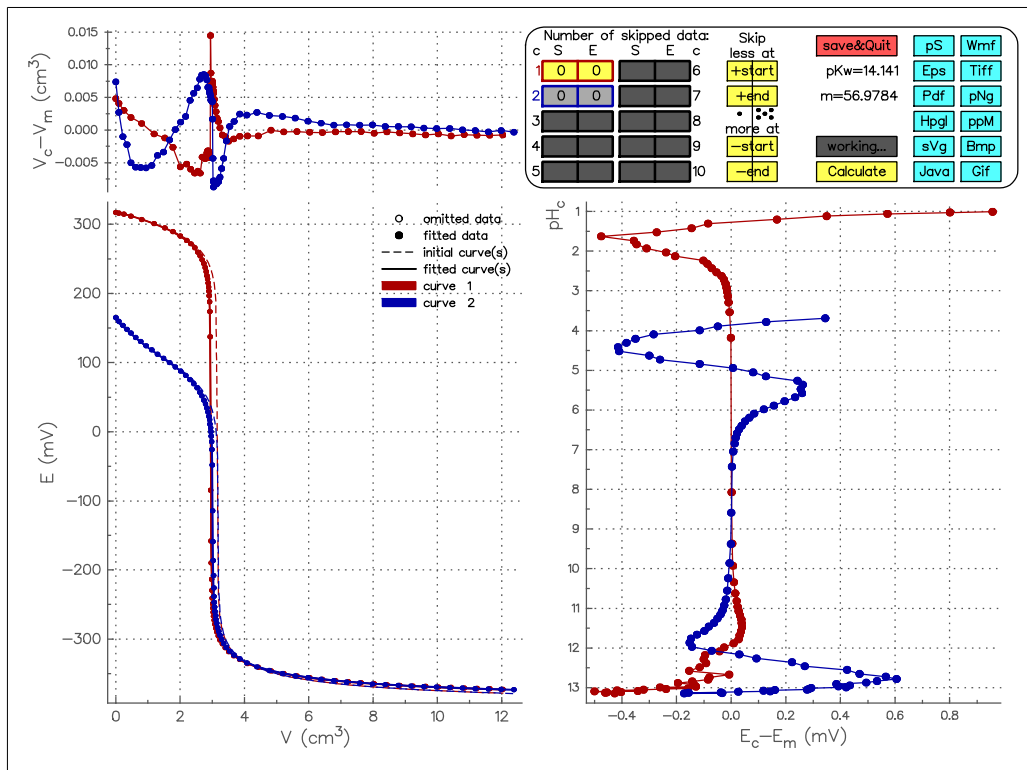
A munkaablakba történő belépéskor a pHCali végrehajtja az illesztést és annak eredményét kirajzolja a képernyőre. A munkaablak kezdeti kinézetét a 2.5. ábra mutatja a referencia példában. A 2.6. ábra azt az esetet mutatja, amikor a potenciálok helyett a mért pH-k vannak illesztve. A munkaablak négy részre osztható:

1. A bal alsó részben található a titrálási görbék ábrája, minden görbe más színnel jelölve. A szimbólumok a mért adatokat mutatják, a töltött pontok az illesztésben részt vevő, az üres pontok az illesztésből kihagyott adatokat. A szaggatott vonal a kezdeti paraméter értékekkel számított görbét mutatja,²³ a folytonos vonal az illesztés végeredményével számolt görbét jelenti. A tengelyek beosztását és feliratait automatikusan választja meg a program. A színek, a szimbólumok fajtája és mérete, a vonalak vastagsága, valamint a tengelyfeliratok és címkék mérete átdefiniálható a **phcali.cfg** fájlban.

Ez az ábra tartalmazza a jelölésmagyarázatot is, feketével rajzolva azokat a jeleket, amelyek minden görbére vonatkoznak. Színes téglalapok mutatják az egyes görbék színeit. A görbék sorrendje megfelel a **TASKNAME.tid** fájlban meghatározott sorrendnek. A jelölésmagyarázat nemcsak a bal alsó, hanem a munkaablak minden ábrájára vonatkozik.

2. A jobb alsó ábra mutatja a számított és mért potenciálok (vagy pH-k) különbségét a számolt pH (pH_c) függvényében. Az ábra 90°-kal el van forgatva azért, hogy a jobb alsó ábra pH_c tengelye teljesen megfeleljen a bal alsó ábra E (vagy pH) tengelyének. A pontokat össze-

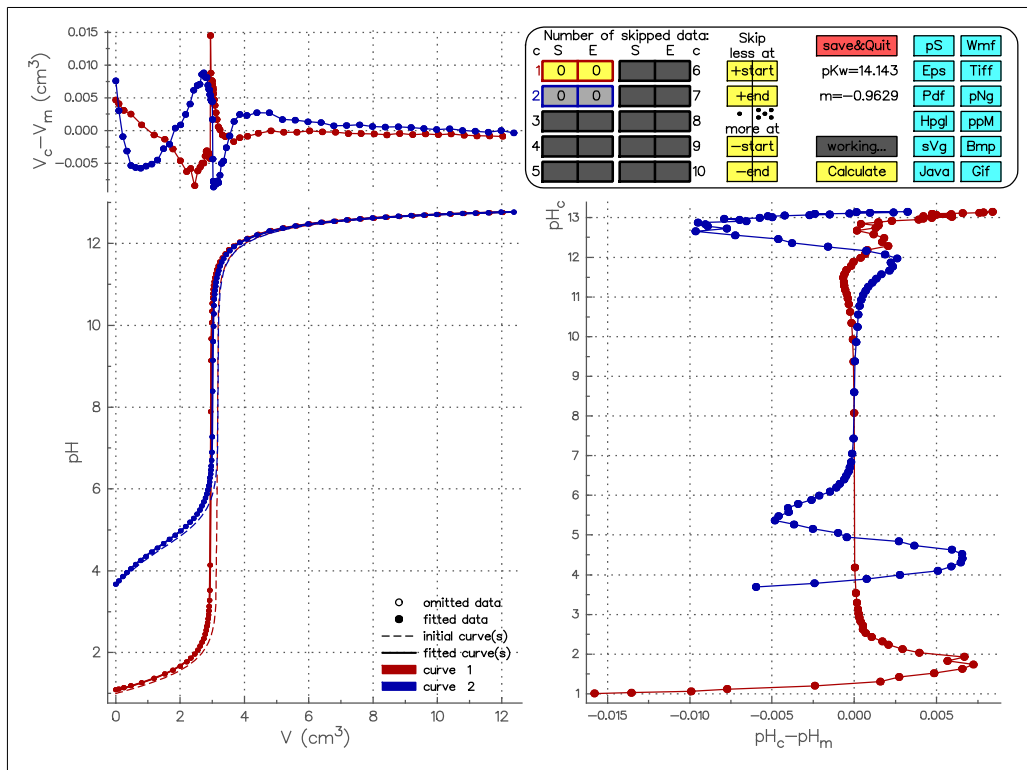
²³Ezekre a görbékre főleg azért van szükség, mert jól jelzik a rosszul megadott kezdeti értékeket.



2.5. ábra. A referencia példa kezdeti munkaablaka potenciál illesztése esetén.

kötő vonalaknak nincs külön jelentése, csak a pontok menetének jobb láthatóságát biztosítják. Az ábra vízszintes tengelyének tartományát a felhasználó tetszőleges értékre állíthatja a **phcali.cfg** fájl 31. sorában.

3. A bal felső ábra mutatja a számított és mért térfogatok különbségét a térfogat függvényében. A pontokat összekötő vonalaknak nincs külön jelentése, csak a pontok menetének jobb



2.6. ábra. A referencia példa kezdeti munkaablaka pH illesztése esetén.

láthatóságát biztosítják. Ennek az ábrának a térfogati tengelye megegyezik a bal alsó ábra vízszintes tengelyével, ezért nincs is külön feltüntetve. Az ábra függőleges tengelyének tartományát a felhasználó tetszőleges értékre állíthatja a **phcali.cfg** fájl 32. sorában.

4. A jobb felső sarokban található a kezelőpanel. Ennek segítségével (1) tetszőlegesen elhagyhatók előzetesen illesztett pontok, vagy bevehetők az illesztésbe előzetesen elhagyott pontok

a görbék végeiről, (2) az illesztést többször el lehet végeztetni a változtatásokat figyelembe véve és (3) befejezhető a program futtatása.

A görbe eleje és vége a következőképpen értendő: egy adott titrálási görbéhez tartozó pontokat a felhasználó tetszőleges sorrendben adhat meg, de ezeket a program a számítások előtt a térfogat szerinti növekvő sorrendbe helyezi. A görbe eleje eszerint a legkisebb térfogattal, míg a görbe vége a legnagyobb térfogattal rendelkező adat, függetlenül attól, hogy a felhasználó hányadik pontként adta meg. Ha a program számára egy adott titrálási görbén belül adja meg a felhasználó több, megismételt titrálás adatait, akkor a kísérletileg különböző titrálási görbék adatai keveredni fognak. Konkrét példát a 3.3. alfejezet mutat.

2.3.4.1. A kezelőpanel használata egérrel

A kezelőpanel kinézetét a 2.5. ábra mutatja. A panel egyes részeinek feladata a következő:

- A bal oldalon lévő, két oszlopba rendezett tíz nyomógomb mindegyike egy-egy görbéhez tartozik. A nyomógombok keretei, középső vonalai és sorszámai a megfelelő görbe színét viselik. A nyomógombra kattintva az adott görbe lesz az aktuális, minden további változtatás erre a görbére fog vonatkozni. A aktuális görbe nyomógombjának háttérszíne alapértelmezésben **sárga**, a többi **világos szürke**. Ha kevesebb, mint tíz görbe van az aktuális feladatban (pl. a referencia példában csak kettő), akkor a nem elérhető görbék nyomógombjainak keretei, középső vonalai és sorszámai feketék, a háttér pedig **sötét szürke**.

Minden nyomógombon két szám található. A baloldali azt mondja meg, hogy az adott görbe elején hány olyan pont van, ami kihagyandó az illesztésből. A jobboldali szám a görbék végéről elhagyandó pontok számát mutatja. Ezek a számok változnak, ha a felhasználó elhagy vagy hozzávesz pontokat a következő illesztéshez. A görbék közepéről nem lehet pontokat kihagyni a kezelőpanel segítségével, az ilyen változtatásokat a TASKNAME.tid fájlban lévő relaív súlyfaktorok módosításával lehet megtenni. A relatív súlyfaktorok számértékeinek értelmezését a 2.2.1. szakasz tárgyalja (ld. a 20–88. sorok elemzését).

- A harmadik oszlopban lévő, alapértelmezésben **sárga** háttérszínnel jelölt nyomógombokra kattintva lehet megváltoztatni az illesztésben résztvevő pontok számát. A legfelső nyomógomb (**+start**) az aktuális görbe elejéhez ad korábban elhagyott titrálási pontokat (ha van ilyen), az alatta lévő gomb (**+end**) a görbe végéhez ad eddig elhagyott pontokat. Az alsó két nyomógomb (**–start** és **–end**) az ellentétes műveleteket végzi el, vagyis eddig illesztett pontokat lehet elhagyni. A harmadik oszlop nyomógombjainak baloldalára kattintva 1-gyel, jobboldalára kattintva maximálisan 5-tel változtatható meg az illesztendő pontok száma, ezt jelzi a kezelőpanelen feltüntetett egy, illetve öt pont. A kattintási területek határát a harmadik oszlop közepén végighúzott függőleges vonal mutatja.²⁴
- A kezelőpanel negyedik oszlopa vegyes funkciójú nyomógombokat és feliratokat tartalmaz:
 - A **Calculate** nyomógombra kattintva a program végrehajtja az illesztést a kezelőpanelen előírt változtatásokat figyelembe véve. A számítások végén a program újrarajzolja a munkaablakot.
 - A **working...** nyomógomb nem kattintható, csak a háttérszínét változtatja **sötétszürkéről bíborvörösre**, amíg az illesztés folyik.
 - A két felirat az utolsó illesztés két legfontosabb eredményét, a pK_w -t és a Nernst-egyenlet meredekségét írja ki a felhasználó tájékoztatására.
 - A **save&Quit** nyomógombra kattintva a program megírja az eredményfájlokat és vagy leáll, vagy visszatér a paramétermódosító ablakba a **phcali.cfg** fájl 35. sorától függően.
- A kezelőpanel utolsó két oszlopában 12 nyomógomb található, **világoskék** háttérszínnel jelölve alapértelmezésben. Ezek funkciója ugyanaz, mint a «save&quit» nyomógombé azzal a különbséggel, hogy az utolsó munkaablakot is elmentik a gombnak megfelelő formátumú képfájlban (ld. részletesen a 2.1. alfejezetben). Az elmentett képfájl ábrái megegyeznek az utolsó munkaablak ábráival, de a kezelőpanel helyett egy információs blokkot tartalmaznak az illesztés

²⁴A DOS verzióban a pontok és a vonal nincs megrajzolva, mivel egér nem használható.

tés legfontosabb adataival. Ez a információs blokk elhagyható a **phcali.cfg** fájl **34. sor**ának beállításával.

Ha a felhasználó a munkafolyamat több fázisát is szeretné képfájlként elmenteni, akkor ezt több lépésben, a **cin** fájlok használatával (ld. a **2.1.** alfejezetet) teheti meg.

2.3.4.2. A kezelőpanel használata billentyűzettel

A billentyűzet, mint kezelő eszköz használata szöveg módban kötelező, konzol és ablak módban választható és kombinálható az egérrel. A kezelőpanel használatában a különbségek a következők:

- Az aktuális görbe kijelölése a sorszám beírásával, majd az «Enter» gomb megnyomásával érhető el. Konzol és ablak módban a 2–9. görbe esetén nem szükséges «Enter».
- Az illesztendő pontok számának változtatása a +, –, s, S, e és E karakterek kombinációival, valamint a pontszám változás megadásával érhető el. Pl. a „+S13” (vagy kizárólag szöveg módban a „,S+13”) karaktersorozat az «Enter» megnyomása után 13 elhagyott pontot visszavesz az illesztésbe az aktuális görbe elején. Ha kevesebb elhagyott pont volt, akkor azokat mind visszaveszi a program. A „-E1” (vagy a „,E-1” szöveg módban) karaktersorozat az «Enter» megnyomása után egy eddig illesztett pontot hagy el az aktuális görbe végéről. Az S és E karakterek az angol „start” és „end” szavak rövidítései. Ha a felhasználó az illesztett pontok számát eggyel akarja megváltoztatni, akkor a pontszám elhagyható a karaktersorozatból.
- Az egyéb gombok funkciói nem kattintással, hanem a nagybetűvel írt karakter megnyomásával érhetők el. A szöveg módú programokban az «Enter» gombot is le kell nyomni, sőt a «save&Quit» után kétszer kell megnyomni azt a program leállításához.

A referencia példában a cél az, hogy a nem nernst-i viselkedésű tartományba eső pontokat elhagyva, a felhasználó megkapja a kalibrációs adatokat. A kezelőpanel használatával lépésekben is könnyen érhető el a végeredmény. Pl. billentyűzetet használva a

-S10 Enter

C (Enter)

-E20	Enter	2	(Enter)	-E20	Enter	C	(Enter)
-E5	Enter	1	Enter	-E5	Enter	C	(Enter)
-S4	Enter					C	(Enter)
2	(Enter)	-E	Enter			C	(Enter)

parancsok, vagy az ennek megfelelő egérhasználat a 2.7. ábrán látható munkaablakhoz vezetnek.²⁵ Az ennek megfelelő elmenthető képfájl 2.8. ábra mutatja. (A zárójeles «Enter» csak szöveg módban használandó!)

A Windows operációs rendszerek alatt, konzol és ablak módban a billentyűzet nem fókuszál vissza automatikusan a munkaablakra, ha annak használata közben más ablakra vált át a felhasználó, majd visszatér. A visszatérés után kattintani kell a bal egérgombbal a munkaablak felületén. Sok esetben ugyanezt kell tenni, ha a billentyűzet használata közben az egeret is használta felhasználó.

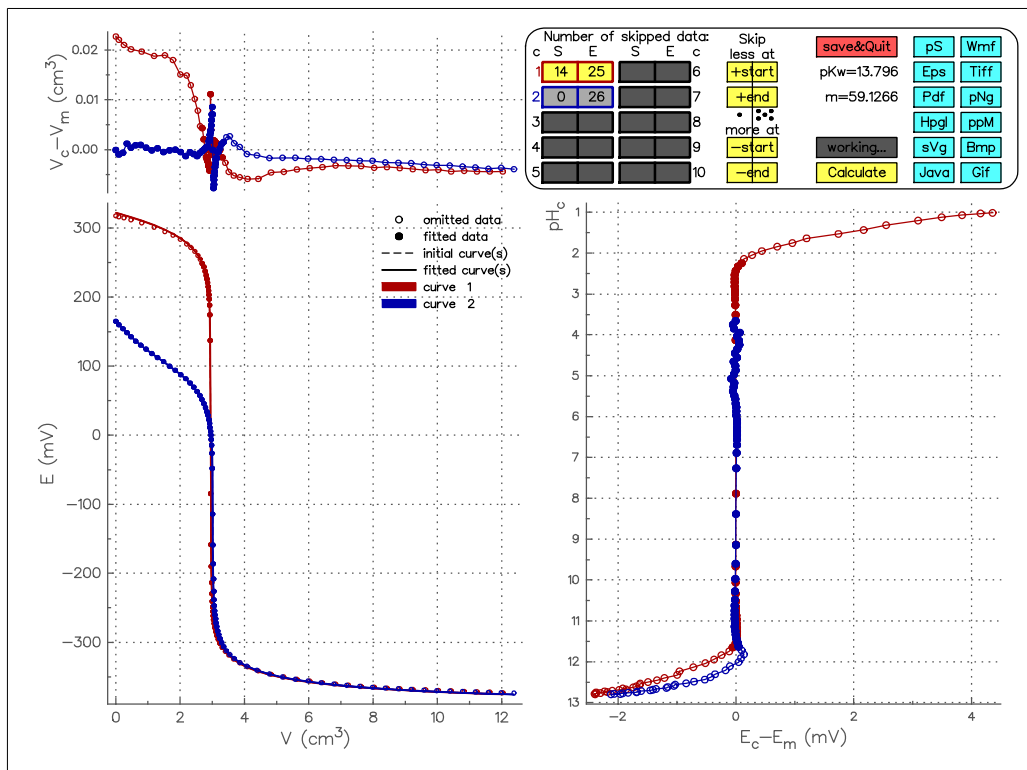
2.4. Az eredményeket tartalmazó adatállományok

Ebben az alfejezetben három eredményfájl értelmezése található, a `res`, a `crv` és a `phv` kiterjesztésű fájloké. A `TASKNAME.cin` fájl szerkezetét a 2.2.1. szakasz már részletezte. A különbség a `TASKNAME.tid` és `TASKNAME.cin` fájlok között csak annyi, hogy az előbbiben a paraméterek és a relatív súlyfaktorok kezdeti értékei, míg az utóbbiban az illesztések utáni értékei találhatók. A többi szöveg- és képfájl elemzése a 2.1. alfejezetben már megtörtént.

2.4.1. Az illesztés eredményeit tartalmazó fájl (`TASKNAME.res`) szerkezete

A `TASKNAME.res` fájl tartalmát a 2.6. adatlista mutatja a referencia példa esetében, ha az előző szakasz végén részletezett pontelhagyásokat a felhasználó végrehajtotta. Az alábbiakban a hivatkozások ennek a fájlnak a soraira vonatkoznak, de más feladat esetén ezek a sorszámok

²⁵A referencia példában elhagyandó kísérleti pontokat a `kh1-13e.tid` fájl is jelzi azzal, hogy a kezdeti relatív súlyfaktort `1.0e-00`-ként tünteti fel a szokásos `1.0e+00` helyett.

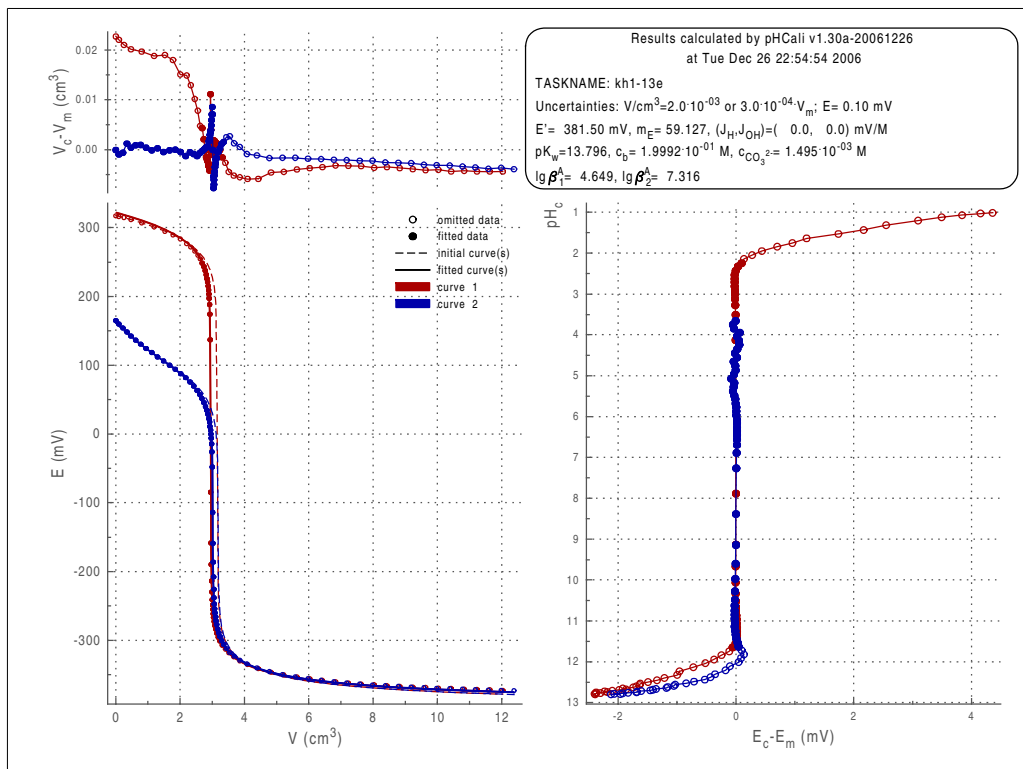


2.7. ábra. A referencia példa végső munkaablaka potenciál illesztése esetén.

változhatnak. A fájl tartalma részekre osztható. Minden rész egy címsorral kezdődik, amelynek első öt karaktere csillag (*), majd a szakasz neve van feltüntetve. A TASKNAME.res fájl összesen öt részből áll:

***** Used version (a 2.6. adatlista 1. sora):

A program éppen használt verzióját adja meg.



2.8. ábra. A referencia példa végső eredményéhez tartozó képfájl potenciál illesztése esetén.

***** Input file (a 2.6. adatlista 2–5. sorai):

Ez a rész adja meg a bemenő adatokat tartalmazó fájl nevét és a titrálási görbék néhány, az illesztésben fontos jellemzőjét. Pl. a 4. sor azt mondja meg, hogy az első titrálási görbe 69 titrálási pontból áll, amelyekből az első 14 és az utolsó 25 ki volt hagyva az illesztésből és az

Listing 2.6. A 2.7. és 2.8. ábráknak megfelelő kh1-13e.res fájl tartalma.

```
1 ***** Used version: pHCali v1.27a-20051208
2 ***** Input file: kh1-13e.tid
3 Curve(s):
4 1: 30 fitted data (p[H]= 2.2-11.6), 14/ 25 omitted data from start/end.
5 2: 50 fitted data (p[H]= 3.7-11.6), 0/ 26 omitted data from start/end.
6 ***** Estimated parameter values:
7 Name Final value Std. deviation Initial value of the last calculation
8 pKw 1.379553E+01 2.249750E-02 1.414066E+01
9 EO 3.814998E+02 3.293109E-01 3.756276E+02
10 ln10RTzF 5.912668E+01 1.308592E-01 5.697842E+01
11 JH 0.000000E+00 fixed (Fitting is not recommended!)
12 JOH 0.000000E+00 fixed (Fitting is not recommended!)
13 C_base 1.999245E-01 5.755079E-05 2.000092E-01
14 C_CO3 1.494589E-03 5.548072E-05 1.799731E-03
15 lgB1_CO3 1.020000E+01 fixed
16 lgB2_CO3 1.630000E+01 fixed
17 lgB1_A 4.648838E+00 7.687519E-03 4.727018E+00
18 lgB2_A 7.315919E+00 1.141487E-02 7.358921E+00
19 VO_c1 6.035000E+00 fixed
20 +TH0_c1 9.876698E-02 2.553896E-05 9.906755E-02 (TH0_base= 0.000000E+00)
21 TA0_c1 0.000000E+00 fixed
22 Shft_c1 0.000000E+00 fixed
23 VO_c2 6.035000E+00 fixed
24 +TH0_c2 0.000000E+00 fixed (TH0_base= 1.006000E-01)
25 TA0_c2 1.006000E-01 fixed
26 Shft_c2 0.000000E+00 fixed
27 ***** Experimental uncertainties:
28 2.000E-03 or 3.000E-04*Vm cm3 for the volume, whichever is larger
29 1.000E-01 mV for E
30 ***** Goodness-of-Fit statistics:
31 Number of iterations: 13
32 Number of function evaluations: 66
33 Number of Jacobian evaluations: 15
34 Rank deficiency: 0
35 Average of weighted deviation of volume: 3.386902E-03
36 only for curve 1: 3.313719E-03
37 only for curve 2: 3.427576E-03
38 Average of weighted deviation of E: 2.832030E-02
39 only for curve 1: 2.648744E-02
40 only for curve 2: 2.930560E-02
```

illesztett adatok a $p[H]=2,2-11,6$ tartományban találhatók.

***** Estimated parameter values (a 2.6. adatlista 6–26. sorai):

Ez a rész a számításokban használt paramétereket adja meg, minden sor egy paramétert. Minden sor a paraméter nevével és számértékével kezdődik. A rögzített paramétereket az

érték után álló *fixed* szó jelzi. Illesztett paraméterek esetén a standard deviáció és az utolsó illesztés előtti kezdeti érték szerepel az adott sorban. A paraméterek programbeli nevei a következőket jelentik:

Programbeli név:	A név jelentése
pK _w	pK_w
E0 (vagy I _d)	E' (vagy I_d)
ln10RTzF (vagy m)	m_E (vagy m_p)
JH (vagy JH ^p)	J_H (vagy J_H^p)
JOH (vagy JOH ^p)	J_{OH} (vagy J_{OH}^p)
C_base	c_b
C_CO3	c_c
lgB1_CO3	$\lg \beta_1^C$
lgB2_CO3	$\lg \beta_2^C$
lgB _i _A	$\lg \beta_i^A, \quad i=1 \dots 9$
V0_ <i>ci</i>	Az <i>i.</i> kísérleti görbe V_0 értéke ($i=1 \dots 10$).
+THO_ <i>ci</i>	Az <i>i.</i> kísérleti görbe titrálandó oldatában a teljes hidrogénion koncentráció erős savként kezelhető része ($i=1 \dots 10$). Részletesebb magyarázat a kh1-13e.tid fájl 17. sorának elemzésénél található a 2.2.1. szakaszban.
TA0_ <i>ci</i>	Az <i>i.</i> kísérleti görbe titrálandó oldatában a teljes savanion koncentráció ($i=1 \dots 10$).
Shft_ <i>ci</i>	Az <i>i.</i> kísérleti görbe potenciál (vagy pH) értékeinek elcsúszása a többi titrálási görbéhez képest ($i=1 \dots 10$). Részletesebb magyarázat a kh1-13e.tid fájl 19. sorának elemzésénél található a 2.2.1. szakaszban.

A 2.6. adatlista 11–12. soraiban egy megjegyzés látható, amelyik arra hívja fel a figyelmet, hogy a J_H és J_{OH} értékét nem tanácsos illeszteni. Ennek a tanácsnak az okáról a 2.4.3. szakaszban is esik szó, de részletesen a 4.8. alfejezet tárgyalja.

A 20. és 24. sorok is tartalmaznak megjegyzéseket. Ezek a sorok az egyes titrálandó oldatokban a teljes hidrogénion koncentráció számolását könnyítik meg. A 20. sor alapján a referencia példa első titrálási görbéje esetén a titrálandó oldatban $\approx 0,0988$ M az erős sav koncentrációja. Mivel gyenge sav bemérésével nem lett több hidrogénion az oldatban, ezért ez egyben a teljes hidrogénion koncentráció is. A 24. sor alapján a második görbe titrálandó oldatában nincs bevitt erős sav, de a gyenge sav anionjához kötötten van hidrogénion az oldatban, így a teljes hidrogénion koncentráció $\approx 0,1$ M. Részletesebb magyarázat a [kh1-13e.tid fájl 17. sorának](#) elemzésénél található a 2.2.1. szakaszban.

***** Experimental uncertainties (a 2.6. adatlista 27–29. sorai):

Ez a rész csak megismétli a bemenő adatok közül a mért potenciál (vagy pH) és a mért térfogat kísérleti bizonytalanságát.

***** Goodness-of-Fit statistics (a 2.6. adatlista 30–40. sorai):

Az utolsó rész az illesztés legfontosabb statisztikai paramétereit tartalmazza. A referencia példában a 31–33. sorok megadják az iterációk, az (F.14) egyenletek alapján történt függvényérték számítások, valamint a Jacobi-mátrix kiszámításainak számát. Ha ezen számok bármelyike nagyobb 200–300-nál, akkor a felhasználó biztos lehet abban, hogy (1) vagy rossz kezdeti értékeket adott, (2) vagy a feladat nagyon rosszul kondicionált, a paraméterek egymással való helyettesíthetősége igen nagy mértékű. Ugyanez igaz akkor is, ha a 34. sor értéke nagyobb nullánál.

A 35–40. sorok a számított és mért adatok átlagos eltérését adják meg mind a potenciálokra (vagy pH -kra), mind a térfogatokra nézve. Az átlagos eltéréseket a program kiszámítja az összes titrálási pontra együtt, valamint a görbénként összesített adatokra külön-külön is.

Amennyiben a felhasználó az illesztésről részletesebb elemzést szeretne, akkor a pHCali-val generáltatnia kell a phcali.odr fájlt is (ld. a 2.1. alfejezetet, valamint a phcali.cfg fájl 33. sorának elemzését).

2.4.2. A mért és számolt görbéket tartalmazó fájl (TASKNAME.crv) szerkezete

A TASKNAME.crv szövegfájl tartalmazza az összes titrálás összes görbéjét. A célja ennek a fájlnak az, hogy a felhasználó az adatokat tetszőleges módon feldolgozhassa akár további számolások, akár ábrakészítés céljából. A fájl 11 oszlopból áll. Az első sor az oszlopok címeit tartalmazza, ezután jönnek a titrálási görbék. Mindegyik görbe első sora 11, egymástól szóközzel elválasztott csillagot és a görbe sorszámát tartalmazza, ezután jönnek az adatok. A bevezető sor célja a görbék elválasztása. A 11 oszlop a következő adatokat tartalmazza:

Oszlop	Programbeli cím	Az oszlop tartalma
1.	V _m	A mért térfogatok: V _m .
2.	E _m (vagy pH _m)	A mért potenciálok (vagy pH-k): E _m (vagy pH _m).
3.	E _{c0} (vagy pH _{c0})	A paraméterek kezdeti értékeivel számolt potenciálok (vagy pH-k).
4.	V _c	A végső paraméterértékekkel számolt térfogatok: V _c .
5.	E _c (vagy pH _c)	A végső paraméterértékekkel számolt potenciálok (vagy pH-k): E _c (vagy pH _c).
6.	V _{err}	V _c – V _m .
7.	E _{err} (vagy pH _{err})	E _c – E _m (vagy pH _c –pH _m).
8.	p[H]	A [H ⁺] negatív logaritmus: p[H].
9.	V _m	Ugyanaz, mint az 1. oszlop, de az illesztésből kihagyott adatok helyén egy csillag áll.
10.	E _m (vagy pH _m)	Ugyanaz, mint a 2. oszlop, de az illesztésből kihagyott adatok helyén egy csillag áll.
11.	–JH* [H] – JOH* [OH] (vagy	A Nernst-egyenletből való eltérés mértéke potenciál

$$-J_H^p \cdot [H] - J_{OH}^p \cdot [OH]) \quad (\text{vagy } pH-) \text{ egységben kifejezve: } -J_H \cdot [H^+] - J_{OH} \cdot \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$(\text{vagy } -J_H^p \cdot [H^+] - J_{OH}^p \cdot \frac{K_w}{[H^+]})$$

2.4.3. A visszszámolt $p[H]$ -kat tartalmazó fájl (TASKNAME.phv) szerkezete

A TASKNAME.phv fájl tárolja a visszszámolt $p[H]$ értékeket a TASKNAME.tid fájl harmadik részében megadott titrálási pontokra. A referencia példa kh1-13e.phv fájljának tartalmát a 2.7. adatlista mutatja abban az esetben, amikor a számítások a 2.7. és 2.8. ábráknak megfelelő pontelhagyásokkal, valamint 0,0 számértékű, rögzített J_H és J_{OH} paraméterekkel történtek. A 2.8. adatlista mutatja azt az esetet, amikor az illesztésben minden titrálási pont szerepelt, de J_H és J_{OH} értéke is illesztve volt a többi, eddig is illesztett paraméterrel együtt.

A TASKNAME.phv fájl szerkezete nagyon egyszerű. Összesen négy oszlopból áll, az első a V_m , a második a $p[H]$, a harmadik az E_m (vagy pH_m) és a negyedik az (F.8) egyenlet alapján visszszámolható E_c (vagy pH_c) értékeket tartalmazza (a $p[H]$ és pH_c értelmezését ld. az (F.11) egyenletben a 114. oldalon).

Az első három oszlop nem igényel különösebb értelmezést.²⁶ A negyedik oszlopnak semmilyen szerepe nincs, ha a mérési tartomány egészére érvényes a nernst-i viselkedés. Ha ez nem igaz, akkor a negyedik oszlop azt az értéket tartalmazza, ami az adott titrálási pont várható értéke ideális viselkedés esetén. A harmadik és negyedik oszlop összehasonlítása megmutatja a nernst-i viselkedéstől való eltérés mértékét. A pHCali a negyedik oszlopot kétféleképpen is képes számolni:

1. Ha a felhasználó a J_H -t vagy J_{OH} -t illeszti, vagy bármelyiket nullától különböző értékre rögzíti, akkor a program az (F.9) egyenlet (vagy pH -mérés esetén az (F.12) egyenlet) alapján számolja ki a negyedik oszlopot. Ekkor nem tanácsos kísérleti pontokat elhagyni, mert ez-

²⁶Azt talán érdemes megjegyezni, hogy az első két oszlop változtatás nélkül használható a PSEQUAD program [18] (vagy más stabilitási állandókat számoló programok) adatállományában.

Listing 2.7. A 2.7. és 2.8. ábráknak megfelelő kh1-13e.phv fájl tartalma.

	Vm	p[H]	Em	Ec,Nernstian (from interpolation)
1	0.0000E+00	1.0841	3.17400E+02	3.21758E+02
2	1.0000E-01	1.1027	3.16300E+02	3.20450E+02
3	2.5000E-01	1.1315	3.14600E+02	3.18440E+02
4	4.7500E-01	1.1788	3.11800E+02	3.15289E+02
5	2.4530E+00	1.9534	2.66000E+02	2.66444E+02
6	2.5510E+00	2.0532	2.60100E+02	2.60375E+02
7	2.6250E+00	2.1445	2.54700E+02	2.54837E+02
8	2.6900E+00	2.2494	2.48500E+02	2.48599E+02
9	2.7340E+00	2.3323	2.43600E+02	2.43640E+02
10	2.9280E+00	3.5094	1.74000E+02	1.73995E+02
11	2.9380E+00	4.1318	1.37200E+02	1.37199E+02
12	2.9480E+00	7.8848	-8.47000E+01	-8.46994E+01
13	2.9580E+00	9.1295	-1.58300E+02	-1.58299E+02
14	3.3130E+00	11.6445	-3.07000E+02	-3.07053E+02
15	3.4030E+00	11.7426	-3.12800E+02	-3.12914E+02
16	3.5160E+00	11.8373	-3.18400E+02	-3.18644E+02
17	3.6650E+00	11.9354	-3.24200E+02	-3.24570E+02
18	3.8520E+00	12.0301	-3.29800E+02	-3.30315E+02
19	4.0990E+00	12.1248	-3.35400E+02	-3.36119E+02
20	1.0428E+01	12.7117	-3.70100E+02	-3.72467E+02
21	1.0828E+01	12.7252	-3.70900E+02	-3.73195E+02
22	1.1228E+01	12.7354	-3.71500E+02	-3.73870E+02
23	1.1628E+01	12.7455	-3.72100E+02	-3.74498E+02
24	1.2028E+01	12.7557	-3.72700E+02	-3.75085E+02
25				

- zel az illesztett paraméterek meghatározására szolgáló kísérleti információ elveszik. Az ilyen módon történő számítás eredményét tartalmazza a 2.8. adatlista.
2. A felhasználó a titrálási pontok szisztematikus elhagyásával megkeresi a nernst-i tartományt. A program ezek után a számolt pontok és a legelső erős sav – erős bázis titrálási görbe összehasonlítása alapján interpolációval korrigálja a mért adatokat, és ezeket adja meg a negyedik oszlopban.
- Példaként szolgálhat a 2.7. ábrához tartozó kh1-13e.crv fájl. Ennek 1., 2. és 5. oszlopában a V_m , E_m és E_c adatok találhatók.²⁷ Mivel ebben az illesztésben J_H és J_{OH} értéke nulla,

²⁷Ugyanezek az adatok találhatók meg egy *.phv fájl 1., 3. és 4. oszlopában is, csak nem az illesztett pontokra vonatkozóan (amelyek egy *.tid file második részében találhatók), hanem a $p[H]$ -értékeket számolandó pontokra vonatkoztatva (ezek egy *.tid) file harmadik részében vannak.

Listing 2.8. A kh1-13e.phv fájl tartalma J_H és J_{OH} illesztésekor.

	Vm	p[H]	Em	Ec,Nernstian (from JH & JOH)
1	0.0000E+00	1.0668	3.17400E+02	3.21106E+02
2	1.0000E-01	1.0855	3.16300E+02	3.19824E+02
3	2.5000E-01	1.1144	3.14600E+02	3.17864E+02
4	4.7500E-01	1.1619	3.11800E+02	3.14681E+02
5	2.4530E+00	1.9398	2.66000E+02	2.66436E+02
6	2.5510E+00	2.0400	2.60100E+02	2.60446E+02
7	2.6250E+00	2.1317	2.54700E+02	2.54980E+02
8	2.6900E+00	2.2370	2.48500E+02	2.48719E+02
9	2.7340E+00	2.3202	2.43600E+02	2.43780E+02
10	2.9280E+00	3.5023	1.74000E+02	1.74011E+02
11	2.9380E+00	4.1272	1.37200E+02	1.37204E+02
12	2.9480E+00	7.8959	-8.47000E+01	-8.47000E+01
13	2.9580E+00	9.1459	-1.58300E+02	-1.58300E+02
14	3.3130E+00	11.6713	-3.07000E+02	-3.07147E+02
15	3.4030E+00	11.7698	-3.12800E+02	-3.12986E+02
16	3.5160E+00	11.8649	-3.18400E+02	-3.18632E+02
17	3.6650E+00	11.9634	-3.24200E+02	-3.24491E+02
18	3.8520E+00	12.0585	-3.29800E+02	-3.30162E+02
19	4.0990E+00	12.1536	-3.35400E+02	-3.35854E+02
20	1.0428E+01	12.7430	-3.70100E+02	-3.71964E+02
21	1.0828E+01	12.7566	-3.70900E+02	-3.72827E+02
22	1.1228E+01	12.7667	-3.71500E+02	-3.73476E+02
23	1.1628E+01	12.7769	-3.72100E+02	-3.74128E+02
24	1.2028E+01	12.7871	-3.72700E+02	-3.74781E+02
25				

ezért E_c semmi más, mint az adott pontban a Nernst-egyenlet alapján számítható potenciál. Másképp fogalmazva, E_c a mérendő adat várható értéke, ha az adott pontban érvényes a Nernst-egyenlet. Az első két adatsor (ami fizikailag a második és harmadik sor a 2.7. adatlistában) azt mondja, hogy a 321,758, valamint a 320,450 mV várható értékek helyett a mért adatok 317,4 és 316,3 mV a nernst-i viselkedéstől való eltérés miatt. Ha a felhasználó ki akarja számolni a $p[H]$ értékét egy olyan titrálási pontban, amelyben a mért potenciál 316,9 mV, akkor ennek a Nernst-egyenlet alapján várható értékét a

$$\frac{317,4 - 316,9}{317,4 - 316,3} = \frac{321,758 - x}{321,758 - 320,450}$$

interpolációs egyenlet $x=321,163$ mV megoldása adja. Ez az interpolációval korrigált potenciál, amelyet a *.phv fájl negyedik oszlopa is tartalmaz. A második oszlopban található

$p[\text{H}]$ -értékek számítása ezen korrigált adatokkal történik az (F.8) egyenlet (vagy $p\text{H}$ -mérés esetén az (F.11) egyenlet) alapján. Az ilyen módon történő számítás eredményét tartalmazza a 2.7. adatlista.

A gyakorlatban ezidáig az első megközelítést alkalmazzák. A második módszer nagy előnye, hogy a nernst-i viselkedéstől való eltérésre semmilyen összefüggést nem feltételez, hátránya viszont, hogy csak interpoláció lehetséges, extrapoláció nem. A figyelmes felhasználó észreveheti, hogy a kétféle megközelítés nem ad azonos $p[\text{H}]$ -értékeket és az eltérés sokkal nagyobb, mint a kísérleti bizonytalanság. Ennek oka azonban nem a programban keresendő, hanem a méréstechnikában. A problémát a 4.8. alfejezet tárgyalja részletesen.

A program használata példákon keresztül

Ez a fejezet három példán keresztül bemutatja a program lehetőségeit. A cél az, hogy a felhasználó minél gyorsabban ráérezzen a program használatára, ezért a programkezelés részleteit a leírás ezen fejezete nem tartalmazza. Ahol szükség van rá, a példák hivatkozzák a 2. fejezet megfelelő részeit. Ez a fejezet azt feltételezi, hogy a felhasználó átnézte az 1. fejezetet és a 2.1. alfejezetet. Ezek mellett mindegyik példa feltételezi, hogy az előző példákat az olvasó már átnézte.

Mivel a begépelendő parancsok különbözőek a futtatható fájl többféle lehetséges neve miatt, ezért az alábbiakban a PROGNAME név jelöli a futtatható program begépelendő nevét, ahol a név az 1.1. táblázatban megadottak egyike lehet.

3.1. Kalibráció a nernst-i tartományban

Ez a példa a leggyakoribb típusú kalibrációs mérés pHCali-val történő értékelését mutatja be. A kísérletek során mért két titrálási görbe a következő:

1. $6,035 \text{ cm}^3 \sim 0,012 \text{ M}$ HCl-oldat titrálása $\sim 0,025 \text{ M}$ KOH-oldattal és
2. $6,035 \text{ cm}^3$ $0,1201 \text{ M}$ KH-ftalát-oldat titrálása ugyanazzal a $\sim 0,025 \text{ M}$ KOH-oldattal.

A titráló és mindkét titrálandó oldatban az ionerősség $1,0 \text{ M}$ -re volt beállítva KCl-dal. A titrálások során az ionerősség maximálisan $1,2 \%$ -ot változott. A kísérletek során a potenciál és a pH

is mérve volt, így a titrálási görbék adatai mind $E_m - V_m$, mind $pH_m - V_m$ formában rendelkezésre állnak a `kh2-12e.tid` és a `kh2-12ph.tid` adatfájlokban. Ezek az adatállományok egyszerű szövegfájlok és tartalmazzák a paraméterek kiindulási értékeit, valamint a mért titrálási pontokat, tehát minden olyan bemenő adatot, amelyek szükségesek a számításokhoz. A `*.tid` fájlok szerkezete elég egyszerű és ránézésre is megérthető, de a részletes leírás is megtalálható a 2.2.1. szakaszban. A továbbiak a $E_m - V_m$ típusú titrálási görbékre vonatkoznak, de a fejezet végén a másik típusú görbék (vagyis a $pH_m - V_m$) is említésre kerülnek.

A számítások célja az, hogy a két titrálási görbe alapján a felhasználó megkapja a mérőrendszert jellemző kalibrációs adatokat (E' és m_E az (F.8) egyenletből), a vízionszorzat negatív logaritmusát (pK_w), valamint a titráló erős bázis és a titrálandó erős sav pontos analitikai koncentrációját (c_b és c_s). A program ezek mellett illeszti a KH-ftalát két stabilitási szorzatát (β_1^A és β_2^A) és meghatározza a titráló lúg karbonáttartalmát (c_c) is. Az alábbiakból látható, hogy ezeket a feladatokat a pHCali egyszerűen, egyetlen lépésben oldja meg.

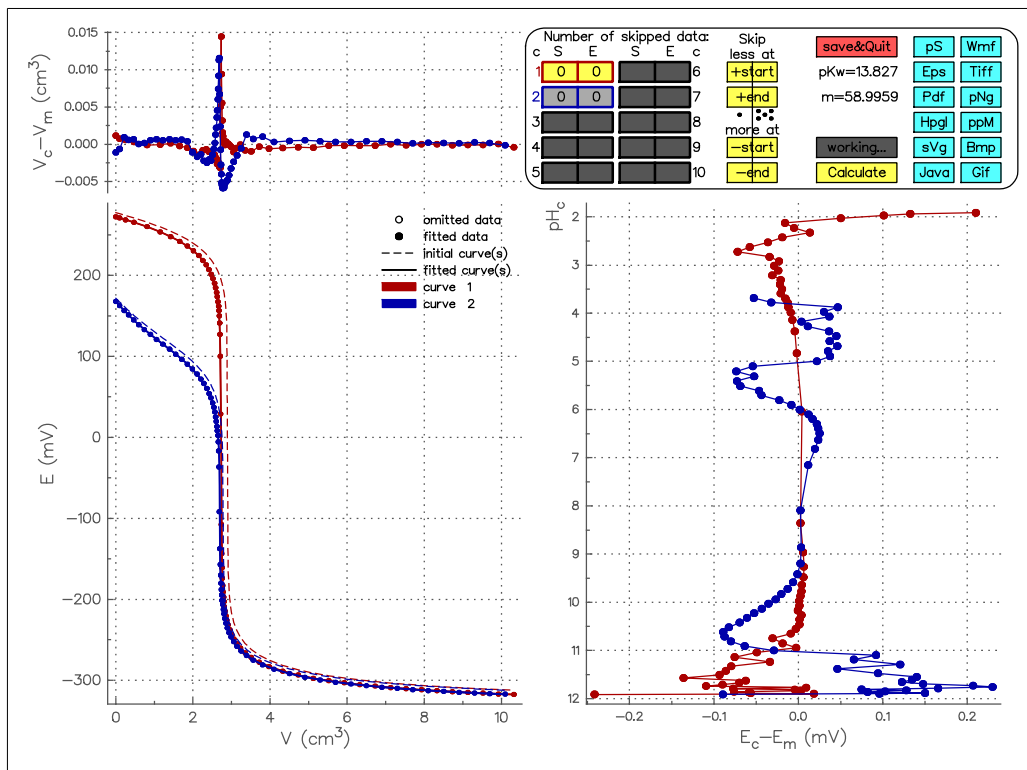
A program kétféle módon indítható az első feladat megoldásához: (1) a

„PROGNAME kh2-12e.tid” «Enter»

parancs begépelésével, vagy (2) ikonra történő kattintással. Ebben az esetben megjelenik egy **fájlválasztó ablak** (ld. a 2.3.2. szakaszt) és itt kell a `kh2-12e.tid` fájlt kiválasztani. Az «OK» nyomógomb megnyomása után megjelenik egy paramétermódosító ablak, amit szintén az «OK» nyomógombra kattintva lehet bezárni.

A fentiek után a program minden verziója a **munkaablakba** lép be. A munkaablak ábráinak részletes magyarázatát a 2.3.4. szakasz első része tartalmazza, míg a kezelőpanel használatát a 2.3.4.1. és a 2.3.4.2. alszakasz írja le. A 3.1. ábra mutatja ezt az ablakot.

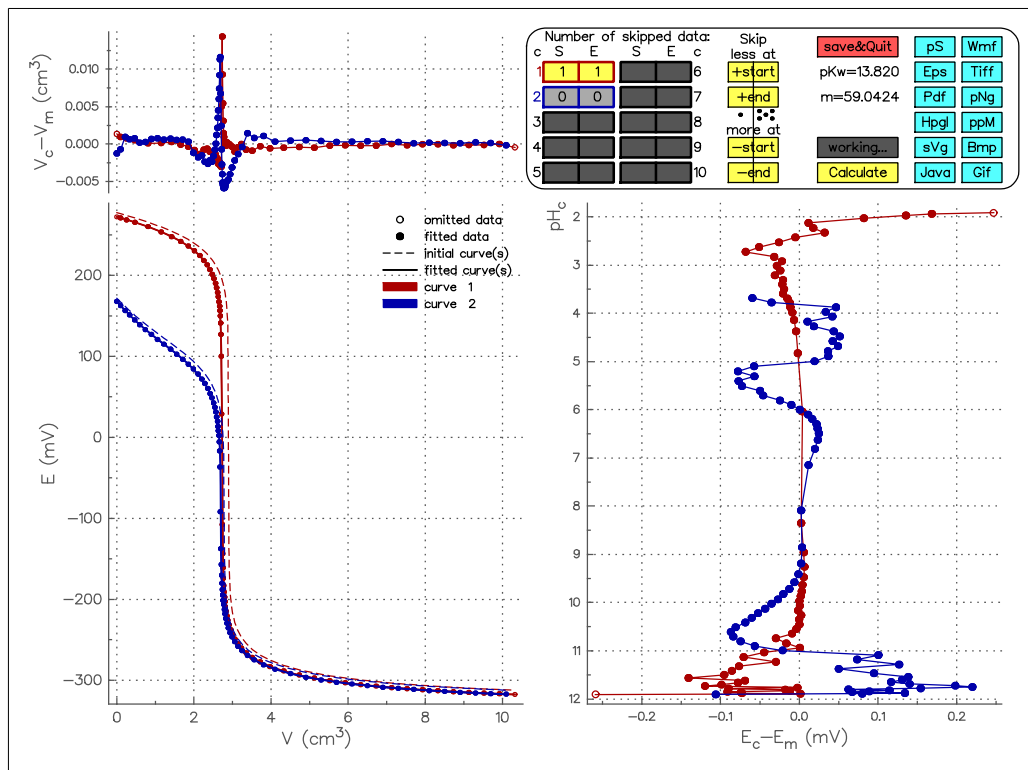
A munkaablak jobb alsó ábráján a számított és mért potenciálok különbsége van feltüntetve. Ezek az értékek nagyon kicsik, figyelembe véve, hogy a használt mérőrendszer kísérleti bizonytalansága $\sim 0,1$ mV volt. Kiugróan rossz, elhagyandó pont gyakorlatilag nincs, talán az erős sav – erős bázis titrálási görbe első és utolsó adatát lehet elhagyni a kezelőpanel segítségével. E két pont elhagyása után a munkaablak kinézetét a 3.2. ábra mutatja. A «save&quit» nyomógombra



3.1. ábra. A kh2-12e.tid fájl kezdeti munkaablaka potenciál illesztése esetén.

kattintva a program megírja az eredményfájlokat és leáll. Három eredményfájl keletkezik:

1. A kh2-12e.cin fájl ugyanaz, mint a kh2-12e.tid fájl, két változással: (1) a paraméterek illesztett értékeit tartalmazza a kezdeti értékek helyett és (2) a kezelőpanellel megváltoztatott relatív súlyfaktorokat tartalmazza az eredeti értékek helyett. A program a **relatív súlyfaktor**okat használja az egyes titrálási pontok bevitelére/elhagyására. Ennek részleteit a



3.2. ábra. A kh2-12e.tid fájl végső munkaablaka potenciál illesztése esetén.

titrálási pontok megadása rész tárgyalja a 2.2.1. szakaszban.

A célja ennek az eredményfájlnak az, hogy a felhasználó megfelelő változtatásokkal további számításokra tudja használni. Mivel az első példában nincs további számítás, ezért jelentősége sincs ennek a fájlnak a példában.

2. A kh2-12e.res fájl tartalmazza az illesztések legfontosabb eredményeit. Ennek részletes

értelmezését a 2.4.1. szakasz adja meg, de illesztésekben jártas felhasználónak maga a fájl is egyértelmű. Talán a paraméterek programbeli neveit érdemes azonosítani, ezek a 2.4.1. szakasz második részében vannak feltüntetve.

3. A `kh2-12e.crv` fájl tartalmazza a mért és számított görbéket. Az egyes oszlopok értelmezése a 2.4.2. szakaszban található.

A kalibráció végrehajtható a pH_m-V_m titrálási görbékkel is. A cél ebben az esetben is ugyanaz, de az E' és m_E értékei helyett az (F.11) egyenletben definiált I_d és m_p paraméterek értékeit határozza meg a program. A telepítés során mellékelt `kh2-12ph.tid` fájl tartalmazza a szükséges bemenő adatokat és a 3.3. ábra mutatja a munkaablakot ebben az esetben. A számítások után generált fájlok ugyanúgy értelmezhetők, mint potenciál mérése esetén.

3.2. Kalibráció kiterjesztett tartományban

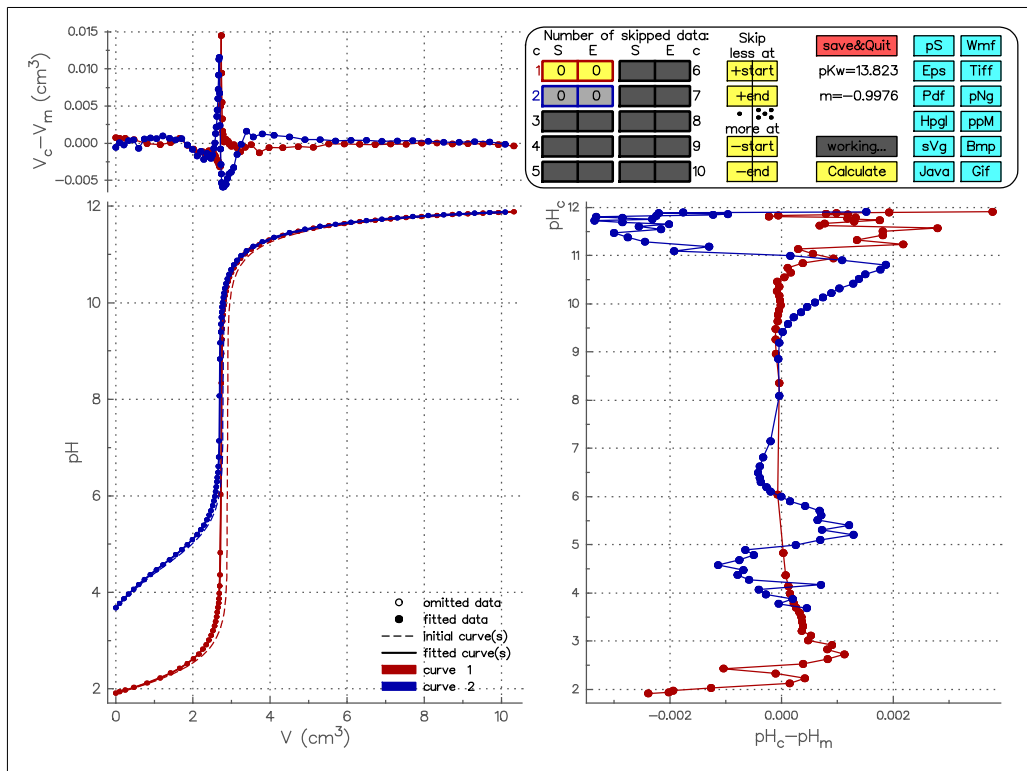
A második példa megmutatja, milyen lehetőségeket nyújt a pHCali a nem nernst-i viselkedésű tartományok kalibrálására. Ez a példa egyben a kézikönyv referencia példája is, ezért a titrálási görbék kísérleti körülményeit a 2. fejezet bevezető része tárgyalja.

A program három lehetőséget kínál a nernst-i viselkedéstől való eltérés figyelembevételére:

1. A szokásos kalibrációs paraméterekkel együtt a J_H és J_{OH} értékét is illeszti a felhasználó. Ezt úgy lehet elérni, hogy a `kh1-13e.tid` fájl 6. és 7. sorának 14. karakterhelyein lévő 0-kat 1-esekre cseréli ki a felhasználó (ld. a 2.1. adatlista), majd (1) vagy a „PROGNAME `kh1-13e.tid`” paranccsal, (2) vagy ikonra kattintással történő indítás esetében a fájlválasztó ablak segítségével számoltatja ki a felhasználó a szükséges értékeket.

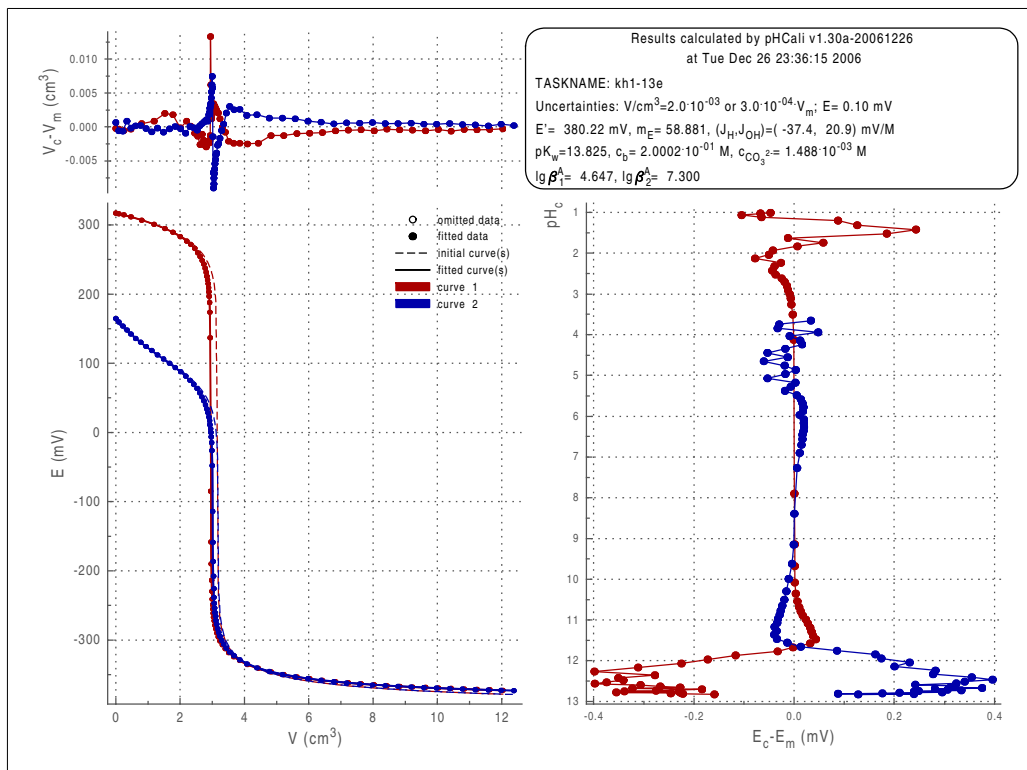
Ez a módszer a legegyszerűbb, de egyben a legkönnyebben rossz eredményre vezető is, ezért használata nem javasolt! Ennek okait részletesen tárgyalja a 4.8. alfejezet, de a 3.4. ábrán látható, az illesztés végeredményét mutató képfájl jobb alsó ábrája is szemlélteti, hogy ez a módszer lúgos tartományban nagy és szisztematikus hibához vezethet.

2. A számolásokat több lépésben végzi el a felhasználó:



3.3. ábra. A `kh2-12ph.tid` fájl munkaablaka pH illesztése esetén.

- A programot ugyanúgy kell indítani, mint az első módszernél, de a kezelőpanel segítségével ki kell hagyni a nem nernst-i tartományba eső pontokat (tipikusan a $pH_m \lesssim 2$ és $pH_m \gtrsim 12$ értékek), és csak az **előző példában felsorolt**, szokásos kalibrációs paramétereket kell meghatározni. Ennek technikai részletei a 2. fejezet mutatja be: a 2.5. ábra mutatja a példa kezdeti munkaablakát, amelyből a kezelőpanel segítségével a 2.7. ábrán látható végső mun-



3.4. ábra. Az illesztés végeredményét tartalmazó képájl a második példában, a J_H és J_{OH} , valamint a többi szokásos paraméter együttes illesztésekor.

kaablakhoz lehet jutni, amely mutatja, hogy csak a nernst-i tartományba eső pontok vannak illesztve. Ezután a programot leállítva keletkeznek az eredményfájlok.

- A `kh1-13e.cin` fájlt át kell nevezni `kh1-13e2.tid`-re, majd ebben a fájlban el kell végezni a következő változtatásokat: (1) Az eddig illesztett paramétereket rögzíteni kell úgy, hogy a paraméterek sorainak 14. oszlopában lévő 1-eseket 0-ra kell cserélni. (2) Az $1.0E-20$

Listing 3.1. A kh1-13e2.tid fájl megváltoztatandó sorai a második példában.

1	1.37955E+01	1	/ pKw	parameter	1
2	3.81500E+02	1	/ E0	parameter	2
3	5.91267E+01	1	/ m(=ln(10) RT/(zF))	parameter	3
4	0.00000E+00	0	/ JH	parameter	4
5	0.00000E+00	0	/ JOH	parameter	6
6	1.99925E-01	1	/ c0 in mol/dm3 for the base solution	parameter	18
7	1.49459E-03	1	/ c(CO32-) in mol/dm3 for the impurities	parameter	19
8	4.64884E+00	1	/ log beta_1 for the weak acid	parameter	22
9	7.31592E+00	1	/ log beta_2 for the weak acid	parameter	23
10	9.87670E-02	1	/ +T(H)0 in mol/dm3 for curve 1	parameter	32
11	0.00000E+00	3.17400E+02	1.0E-20 / the next 12 lines are also to be changed		
12	...				
13	2.62500E+00	2.54700E+02	1.0E-20		
14	3.40300E+00	-3.12800E+02	1.0E-20 / the next 23 lines are also to be changed		
15	...				
16	1.20280E+01	-3.72700E+02	1.0E-20		
17	3.43700E+00	-3.11900E+02	1.0E-20 / the next 24 lines are also to be changed		
18	...				
19	1.23790E+01	-3.73300E+02	1.0E-20		

értékű relatív súlyfaktorokat meg kell változtatni 1.0E-00-ra. (3) J_H és J_{OH} eddig rögzített értékeit illeszteni kell úgy, hogy a paraméterek sorainak (6–7. sor) 14. oszlopában lévő 0-kat 1-re kell cserélni.

A 3.1. adatlista mutatja a változtatandó, míg a 3.2. adatlista a már megváltoztatott sorokat.

- A „PROGNAME kh1-13e2.tid” paranccsal vagy ikonból indítva a kh1-13e2.tid fájlt kiválasztva kiszámolja J_H és J_{OH} értékét a többi paraméter rögzített értéke mellett. A végeredményhez tartozó képfájlt a 3.5. ábra mutatja.

A 3.4. és a 3.5. ábrákat összehasonlítva, gondolhatja azt a felhasználó, hogy a 2. módszer rosszabb. A módszer nem javít a lúgos tartományban jelentkező szisztematikus eltéréseken, és a savas tartományban látható, kisebb eltéréseken még ront is. A 2.7. ábra viszont megkérdőjelezhetetlenül mutatja a nernst-i tartományt leíró paraméterek megbízhatóságát.

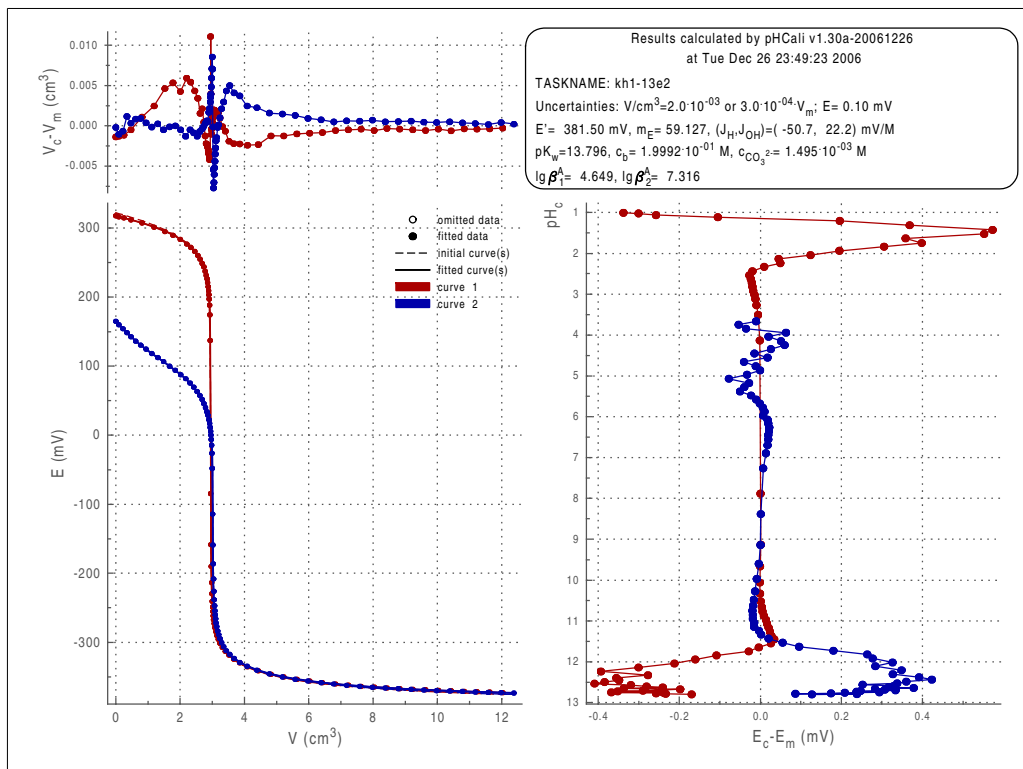
Listing 3.2. A kh1-13e2.tid fájl megváltoztatott sorai a második példában.

1	1.37955E+01	0	/ pKw	parameter	1
2	3.81500E+02	0	/ E0	parameter	2
3	5.91267E+01	0	/ m(=ln(10) RT/(zF))	parameter	3
4	0.00000E+00	1	/ JH	parameter	4
5	0.00000E+00	1	/ JOH	parameter	6
6	1.99925E-01	0	/ c0 in mol/dm3 for the base solution	parameter	18
7	1.49459E-03	0	/ c(CO3-) in mol/dm3 for the impurities	parameter	19
8	4.64884E+00	0	/ log beta_1 for the weak acid	parameter	22
9	7.31592E+00	0	/ log beta_2 for the weak acid	parameter	23
10	9.87670E-02	0	/ +T(H)0 in mol/dm3 for curve 1	parameter	32
11	0.00000E+00	3.17400E+02	1.0E-00 / the next 12 lines have also been changed		
12	...				
13	2.62500E+00	2.54700E+02	1.0E-00		
14	3.40300E+00	-3.12800E+02	1.0E-00 / the next 23 lines have also been changed		
15	...				
16	1.20280E+01	-3.72700E+02	1.0E-00		
17	3.43700E+00	-3.11900E+02	1.0E-00 / the next 24 lines have also been changed		
18	...				
19	1.23790E+01	-3.73300E+02	1.0E-00		

A látszólagos ellentmondás magyarázata az, hogy J_H és a többi paraméter együttes illesztésekor J_H a nernst-i paraméterek rovására javít az illeszkedésen a $pH=1-2$ tartományban. Ezt a rontást az előző módszer elrejti a nem eléggé figyelmes felhasználó elől. Bővebben a problémáról a 4.8. alfejezetben olvashat a felhasználó.

3. Az utolsó módszer, amit a pHCali kínál, az interpoláció. Ha mind a J_H , mind a J_{OH} 0.0 számértékű rögzített paraméter, akkor a program automatikusan ezt a módszert választja, vagyis a „PROGNAME kh1-13e.tid” parancs az interpolációt automatikusan végrehajtja.¹ Az interpoláció lényege, hogy a program kiválasztja az első erős sav – erős bázis titrálási görbét és ennek a görbének a nernst-i viselkedéstől való eltéréseivel korigálja a a titrálási adatokat a $p[H]$ -értékek kiszámításához. Bővebben a felhasználó a 2.4.3. szakaszban és a 4.8. alfejezetben olvashat az interpolációról.

¹Ha a felhasználó az előzőekben megváltoztatta a kh1-13e.tid fájlt, akkor ezeket a változtatásokat először törölni kell.



3.5. ábra. Az illesztés végeredményét tartalmazó képfájl a második példában, ha J_H és J_{OH} illesztett paraméterek és a többi szokásos paraméter értéke rögzített egy előzetes illesztés után.

A fenti módszerek használhatóságának feltételei, hogy (1) legalább egy erős sav – erős bázis titrálási görbének lennie kell, (2) ez a görbe ugyanolyan ionerősség és ugyanaz az ionerősség-beállító só alkalmazásával készült, mint a felhasználó által a kalibráció után vizsgálandó rendszer mérései, és (3) az elektród válaszjelének reprodukálhatónak kell lennie a nem nernst-i tartomá-

3.1. táblázat. Gyenge sav – erős bázis titrálási adatok a harmadik példában.

4. görbe						5. görbe						6. görbe					
V /cm ³	pH _m	E _m /mV	V /cm ³	pH _m	E _m /mV	V /cm ³	pH _m	E _m /mV	V /cm ³	pH _m	E _m /mV	V /cm ³	pH _m	E _m /mV	V /cm ³	pH _m	E _m /mV
0.00	3.842	182.2	4.40	5.708	71.6	0.00	3.852	181.6	4.81	6.433	28.6	0.00	3.823	183.4	4.82	6.362	33.1
0.42	4.043	170.2	4.60	5.920	59.1	0.40	4.048	170.0	5.12	10.416	-206.7	0.43	4.038	170.7	5.00	9.397	-148.4
0.81	4.223	159.6	4.80	6.295	37.0	0.80	4.228	159.4	5.43	10.950	-238.5	0.80	4.212	160.4	5.20	10.565	-215.5
1.21	4.387	150.1	5.00	8.991	-146.6	1.19	4.386	150.1	5.62	11.107	-247.5	1.21	4.375	150.6	5.40	10.882	-234.2
1.40	4.458	145.8	5.21	10.609	-218.7	1.64	4.550	140.3	5.82	11.227	-254.5	1.60	4.522	141.9	5.63	11.080	-245.8
1.60	4.530	141.5	5.40	10.908	-236.1	2.00	4.681	132.7	6.03	11.322	-260.2	1.98	4.655	134.0	5.82	11.196	-252.9
1.80	4.601	137.3	5.60	11.092	-246.8	2.20	4.745	128.8	7.12	11.608	-277.3	2.20	4.731	129.6	6.02	11.282	-258.2
2.00	4.672	133.1	5.80	11.222	-254.4	2.41	4.816	124.7	7.40	11.660	-280.3	2.41	4.802	125.2	6.47	11.433	-267.1
2.19	4.735	129.3	6.00	11.314	-259.8	2.60	4.877	120.9	7.86	11.726	-284.2	2.60	4.866	121.6	6.81	11.517	-272.2
2.40	4.806	125.3	6.20	11.422	-266.2	2.81	4.950	116.7	8.02	11.769	-286.9	2.85	4.959	116.2	7.03	11.563	-275.0
2.60	4.872	121.4	6.81	11.557	-274.3	3.00	5.017	112.7	8.43	11.797	-288.2	3.05	5.025	112.2	7.43	11.634	-279.1
2.79	4.936	117.5	7.20	11.635	-279.0	3.22	5.098	107.9	8.69	11.820	-289.8	3.22	5.085	108.8	7.80	11.671	-282.5
3.00	5.012	113.1	7.63	11.707	-283.1	3.48	5.198	101.9	9.00	11.848	-291.6	3.42	5.163	104.1	8.23	11.745	-285.7
3.20	5.081	109.0	8.01	11.758	-286.2	3.61	5.257	98.4	9.29	11.873	-293.0	3.60	5.240	99.5	8.80	11.805	-289.4
3.40	5.159	104.3	8.42	11.807	-289.1	3.83	5.357	92.3	9.62	11.898	-294.6	3.81	5.338	93.7	9.24	11.845	-291.6
3.61	5.245	99.1	8.82	11.848	-291.5	4.02	5.467	86.0	10.00	11.927	-296.4	4.01	5.445	87.4	9.62	11.877	-293.6
3.80	5.333	94.0	9.20	11.883	-293.6	4.20	5.581	79.3				4.23	5.582	79.1	10.00	11.899	-295.4
4.01	5.443	87.5	9.60	11.915	-295.5	4.42	5.763	68.5				4.42	5.738	70.0			
4.20	5.556	80.8	9.99	11.946	-297.3	4.64	6.028	52.7				4.63	5.979	55.5			

nyokban is. Ezeket a feltételéket egy igényesebb mérés és elektród általában kielégíti.

3.3. Egy egyensúlyi méréssorozat teljes értéklése

Az utolsó példa egy teljes egyensúlyi vizsgálatot mutat be, a kalibrációtól kezdve egy gyenge sav konjugált bázisa (jelen esetben az aszparaginát ion) protonálódási állandóinak meghatározásáig. A mérési adatok egy speciális hallgatói laboratóriumi gyakorlaton készültek egy olyan mérőrendszerrel, amelynek pontossága ~0,2 mV (~0,004 pH-egység) volt. A titrálások 25 °C-ra termosztált titráló edényben készültek, hagyományos, hitelesített, 10 cm³-es bürettával. A mérések sorrendje a következő volt:

– A mérőrendszert egy pontos kalibrációval beállították 0,05 M KH-ftalát oldat segítségével,

3.2. táblázat. Erős sav – erős bázis titrálási adatok a harmadik példában.

1. görbe						2. görbe						3. görbe					
V /cm ³	pH _m	E _m /mV	V /cm ³	pH _m	E _m /mV	V /cm ³	pH _m	E _m /mV	V /cm ³	pH _m	E _m /mV	V /cm ³	pH _m	E _m /mV	V /cm ³	pH _m	E _m /mV
0.00	1.816	302.7	5.00	9.575	-158.7	0.00	1.826	302.2	4.90	4.054	170.2	0.00	1.829	302.0	5.00	8.441	-97.9
0.40	1.862	300.2	5.22	10.649	-220.1	0.40	1.868	299.7	5.03	9.889	-175.3	0.40	1.870	299.5	5.20	10.519	-212.2
0.81	1.909	297.3	5.40	10.909	-235.2	0.80	1.914	297.0	5.20	10.629	-218.8	0.80	1.919	296.3	5.42	10.889	-234.0
1.24	1.965	294.0	5.60	11.081	-245.5	1.20	1.965	294.0	5.41	10.945	-237.2	1.20	1.970	294.8	5.62	11.084	-245.7
1.63	2.022	290.8	5.80	11.203	-252.6	1.60	2.023	290.6	5.61	11.116	-247.5	1.61	2.026	290.4	5.80	11.202	-252.7
2.01	2.081	287.2	5.94	11.270	-256.7	2.00	2.084	286.8	5.80	11.231	-254.3	2.00	2.086	286.8	5.92	11.267	-256.4
2.20	2.115	285.3	6.50	11.460	-268.1	2.22	2.124	284.6	5.92	11.290	-257.7	2.20	2.120	284.6	6.51	11.480	-269.1
2.40	2.151	283.0	6.62	11.492	-269.8	2.40	2.156	282.7	6.47	11.481	-269.3	2.40	2.157	282.7	6.70	11.530	-272.0
2.61	2.191	280.6	6.82	11.536	-272.5	2.60	2.195	280.3	6.80	11.566	-274.2	2.61	2.196	280.2	7.00	11.598	-276.1
2.80	2.232	278.2	7.00	11.575	-274.6	2.81	2.239	277.7	7.00	11.606	-276.5	2.81	2.237	277.8	7.20	11.637	-278.3
3.00	2.279	275.4	7.21	11.616	-277.1	3.00	2.281	275.1	7.20	11.644	-278.8	3.00	2.282	275.2	7.40	11.671	-280.3
3.21	2.331	272.4	7.41	11.652	-279.2	3.20	2.333	272.0	7.43	11.681	-281.1	3.20	2.330	272.4	7.60	11.701	-282.3
3.42	2.391	268.7	7.60	11.682	-281.0	3.40	2.389	268.7	7.62	11.711	-282.7	3.40	2.386	268.7	7.80	11.728	-283.8
3.63	2.460	264.7	7.80	11.712	-282.7	3.62	2.458	264.6	7.81	11.737	-284.2	3.60	2.442	265.2	8.00	11.755	-285.4
3.80	2.526	260.8	8.00	11.738	-284.4	3.82	2.531	260.3	8.03	11.765	-286.0	3.80	2.520	260.9	8.41	11.806	-288.4
4.01	2.615	255.5	8.41	11.787	-287.2	4.00	2.614	255.4	8.40	11.809	-288.6	4.00	2.604	256.0	8.80	11.843	-290.7
4.20	2.728	248.7	8.80	11.829	-289.7	4.20	2.724	249.0	8.80	11.849	-291.0	4.24	2.734	248.3	9.24	11.885	-293.1
4.40	2.870	240.5	9.22	11.867	-291.9	4.40	2.862	240.8	9.20	11.885	-293.3	4.40	2.847	241.7	9.63	11.915	-295.1
4.60	3.079	228.0	9.60	11.898	-293.9	4.60	3.072	228.4	9.61	11.921	-295.3	4.60	3.035	230.5	9.98	11.941	-296.6
4.81	3.536	200.9	10.00	11.932	-295.8	4.80	3.467	204.9	10.00	11.951	-297.1	4.81	3.408	208.4			

ernst-i meredekséget feltételezve.²

- 25 cm³ 0,02000 M KH-ftalát oldatot titráltak ~0,1 M KOH-oldattal. Ezt a mérést megismételték még kétszer, ezek lesznek a jelen példa 4–6. görbéi. A mért V_m – pH_m– E_m adathármasokat a 3.1. táblázat mutatja.³
- A mérőrendszert egyponos kalibrációval újra beállították.
- 25 cm³, ~0,02 M HCl-oldatot titráltak ugyanazzal a ~0,1 M KOH-oldattal, a mérést háromszor elvégezve. Ezek lesznek a jelen példa 1–3. görbéi. A mért V_m – pH_m– E_m adathármasokat a 3.2. táblázat tartalmazza.

²Bár ezt az eljárást is kalibrációnak nevezik, az így beállított pH-mérő csak a pH közelítő mérésére alkalmas.

³A harmadik példához tartozó táblázatokban tizedespont szerepel a tizedesvessző helyett, hogy a táblázatok összhangban legyenek a megfelelő fájlokkal.

3.3. táblázat. A harmadik példa titrálási adatai az aszparaginát ion stabilitási szorzatainak meghatározásához.

7. görbe						8. görbe						9. görbe					
V /cm ³	pH_m	E_m /mV	V /cm ³	pH_m	E_m /mV	V /cm ³	pH_m	E_m /mV	V /cm ³	pH_m	E_m /mV	V /cm ³	pH_m	E_m /mV	V /cm ³	pH_m	E_m /mV
0.00	2.111	285.2	5.50	4.199	161.7	0.00	2.123	284.4	5.40	4.157	164.0	0.00	2.115	285.1	5.60	4.275	157.2
0.42	2.179	281.0	5.60	4.283	156.7	0.21	2.155	282.6	5.50	4.237	159.5	0.20	2.147	282.9	5.86	4.545	141.5
0.80	2.244	277.5	5.70	4.377	151.0	0.40	2.188	280.5	5.63	4.355	152.5	0.40	2.179	281.2	6.06	4.910	119.8
1.22	2.328	272.4	5.80	4.492	144.3	0.60	2.223	278.8	5.83	4.558	140.2	0.60	2.213	279.2	6.20	5.980	56.3
1.60	2.409	267.7	5.92	4.655	134.6	0.80	2.255	276.8	5.91	4.716	130.8	0.81	2.249	277.1	6.34	8.339	-83.5
2.00	2.512	261.5	6.00	4.780	127.3	1.10	2.312	273.5	6.00	4.951	117.0	1.03	2.292	274.5	6.58	8.851	-113.6
2.20	2.564	258.4	6.40	8.497	-92.6	1.40	2.378	269.5	6.10	5.401	90.4	1.20	2.325	272.4	6.80	9.109	-128.9
2.40	2.624	255.0	6.53	8.786	-109.7	1.60	2.424	266.4	6.20	7.733	-47.9	1.40	2.365	270.1	7.00	9.285	-139.3
2.60	2.687	251.1	6.60	8.889	-115.9	1.80	2.473	263.6	6.31	8.411	-87.7	1.61	2.413	267.6	7.21	9.437	-148.1
2.80	2.755	247.0	6.70	9.023	-123.5	2.00	2.525	260.6	6.43	8.705	-105.2	1.82	2.465	264.3	7.40	9.563	-155.9
3.00	2.835	242.4	6.84	9.155	-131.7	2.20	2.580	257.5	6.61	8.974	-121.0	2.02	2.518	261.3	7.62	9.695	-163.5
3.20	2.915	237.7	6.90	9.211	-134.7	2.40	2.640	253.8	6.80	9.170	-132.7	2.20	2.563	258.6	7.80	9.812	-170.5
3.40	3.001	232.6	7.00	9.292	-139.7	2.60	2.704	250.1	7.00	9.335	-142.6	2.41	2.626	254.7	8.00	9.928	-177.2
3.60	3.098	226.8	7.14	9.401	-146.1	2.84	2.786	245.4	7.20	9.474	-151.0	2.60	2.686	251.3	8.20	10.056	-185.0
3.80	3.195	221.0	7.28	9.493	-151.6	3.01	2.854	241.1	7.40	9.605	-158.6	2.80	2.755	247.1	8.40	10.183	-192.3
3.98	3.289	215.5	7.40	9.573	-156.1	3.20	2.938	236.3	7.60	9.724	-165.6	3.00	2.830	242.7	8.60	10.335	-201.4
4.10	3.353	211.6	7.50	9.633	-159.7	3.33	2.992	233.1	7.80	9.846	-172.7	3.20	2.910	237.6	8.82	10.512	-211.6
4.22	3.418	207.8	7.60	9.694	-163.3	3.50	3.072	228.3	8.00	9.974	-180.2	3.40	2.996	232.8	9.00	10.675	-221.6
4.32	3.470	204.8	7.80	9.810	-170.4	3.62	3.132	224.9	8.20	10.103	-187.7	3.61	3.095	227.5	9.20	10.842	-231.4
4.44	3.538	200.7	8.00	9.930	-177.4	3.82	3.230	219.1	8.40	10.244	-196.4	3.80	3.189	221.5	9.40	10.987	-239.8
4.60	3.626	195.5	8.20	10.053	-184.5	3.94	3.291	215.6	8.60	10.408	-206.1	4.00	3.297	215.0	9.60	11.105	-246.8
4.72	3.691	191.7	8.55	10.303	-199.5	4.02	3.339	212.5	8.84	10.609	-218.0	4.20	3.401	208.9	9.81	11.211	-253.1
4.80	3.736	189.0	8.80	10.499	-210.9	4.26	3.465	205.0	9.06	10.806	-229.8	4.41	3.514	202.4	9.98	11.282	-257.4
4.90	3.795	185.4	9.21	10.853	-232.0	4.40	3.543	200.6	9.26	10.957	-238.6	4.60	3.619	195.9			
5.00	3.857	182.0	9.60	11.116	-247.5	4.60	3.650	194.2	9.46	11.089	-246.7	4.81	3.736	189.1			
5.12	3.928	177.6	9.98	11.284	-257.5	4.80	3.765	187.4	9.60	11.166	-251.0	5.00	3.849	182.5			
5.20	3.980	174.6				5.00	3.889	179.8	9.81	11.260	-256.5	5.20	3.969	175.3			
5.34	4.074	168.9				5.20	4.011	172.8	10.00	11.336	-261.0	5.40	4.113	166.8			

- A mérőrendszert egyponos kalibrációval újra beállították.
- 25 cm³, ~0,015 M HCl-at és 0,0102 M aszparaginsavat tartalmazó oldatot titráltak ugyanazzal a ~0,1 M KOH-oldattal, a mérést kétszer megismételve. Ezek lesznek a jelen példa 7–9. görbéi. A mért $V_m - pH_m - E_m$ adathármasokat a 3.3. táblázat tartalmazza. Pontos beméréssel készült törzsoldatból származik az aszparaginsav-tartalom, míg a HCl-tartalom az előző titrálásokból pontosan ismert koncentrációjú HCl-törzsoldatból.

A kísérletek során minden titrálandó és titráló oldatban 0,5 M volt az ionerősség, tömény KCl-törzssoldattal beállítva.

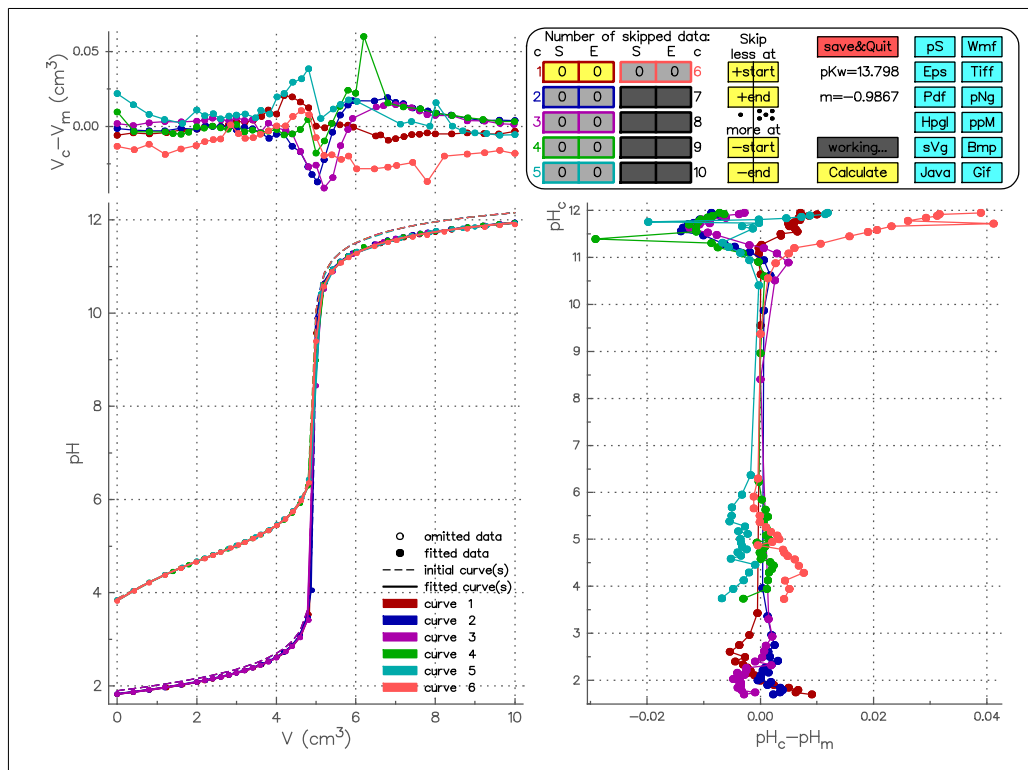
3.3.1. Kalibráció

Az értékelés legelső lépéseként minden titrálási görbe $pH_m - E_m$ adatpárjaira ellenőrizni kell, hogy a mérések alatt a technikai paraméterek állandóak voltak-e. A következő egyeneseket lehetett meghatározni lineáris regresszióval (a regresszióból kihagyott pontok a táblázatokban át vannak húzva):

- | | |
|---|--|
| 4. görbe: $pH_m = -0.016900 \cdot E_m + 6.9214$, | 1. görbe: $pH_m = -0.016898 \cdot E_m + 6.9330$, |
| 5. görbe: $pH_m = -0.016903 \cdot E_m + 6.9213$, | 2. görbe: $pH_m = -0.016900 \cdot E_m + 6.9319$, |
| 6. görbe: $pH_m = -0.016889 \cdot E_m + 6.9198$, | 3. görbe: $pH_m = -0.016901 \cdot E_m + 6.9315$, |
| 7. görbe: $pH_m = -0.016905 \cdot E_m + 6.9318$, | 8. görbe: $pH_m = -0.016887 \cdot E_m + 6.9278$, és |
| 9. görbe: $pH_m = -0.016901 \cdot E_m + 6.9319$. | |

A tengelymetszetek összehasonlítása világosan mutatja, hogy az egyponthoz történő beállításoknál kísérleti probléma volt. Az első beállítás után a tengelymetszetek $\sim 0,01$ pH-egységgel alacsonyabbak, mint a többi beállítás után. Ez nagy érték a kísérleti bizonytalansághoz képest.

A következő lépés a mérőrendszer kalibrációja a pHCali-val az első hat titrálási görbe alapján. Ehhez a fentebb részletezett adatokból el kell készíteni a megfelelő *.tid fájlt, ami jelen esetben az aspph-a.tid. Ez a fájl a görbék sorszáma szerinti sorrendben tartalmazza az első hat titrálási görbét a *.tid fájl második részében (ld. a 2.2.1. szakaszt) és a 7–9. titrálási görbék a *.tid fájl harmadik részében vannak megadva a $pH_m \rightarrow p[H]$ számításokhoz. Az aspph-a.tid fájl futtatva a megfelelő pHCali programot, a 3.6. ábrán feltüntetett munkaablak jelenik meg. A jobb alsó és bal felső ábrákból látható, hogy van néhány kiugró pont: a 4. görbén az utolsó előtti 10., az 5. görbén az utolsó előtti 7., valamint a 6. görbén az utolsó előtti 6. pont, először ezeket kell kiszűrni. Ezt a munkaablakban nem lehet megtenni, mert a rossz pontok



3.6. ábra. Az aspph-a.tid fájl munkaablaka a harmadik példában.

nem a görbék végein vannak. Ki kell lépni a pHCali-ból a «save&quit» nyomógommbal, és egy ASCII-editorral szerkesztve az adatfájlt a rossz pontoknak nulla számértékű relatív súlyfaktort kell beírni.

A fenti változtatást már tartalmazza az aspph-b.tid fájl, amellyel a programot futtatva a 3.7. ábrán látható munkaablak jelenik meg. A három gyenge sav – erős bázis titrálási görbét

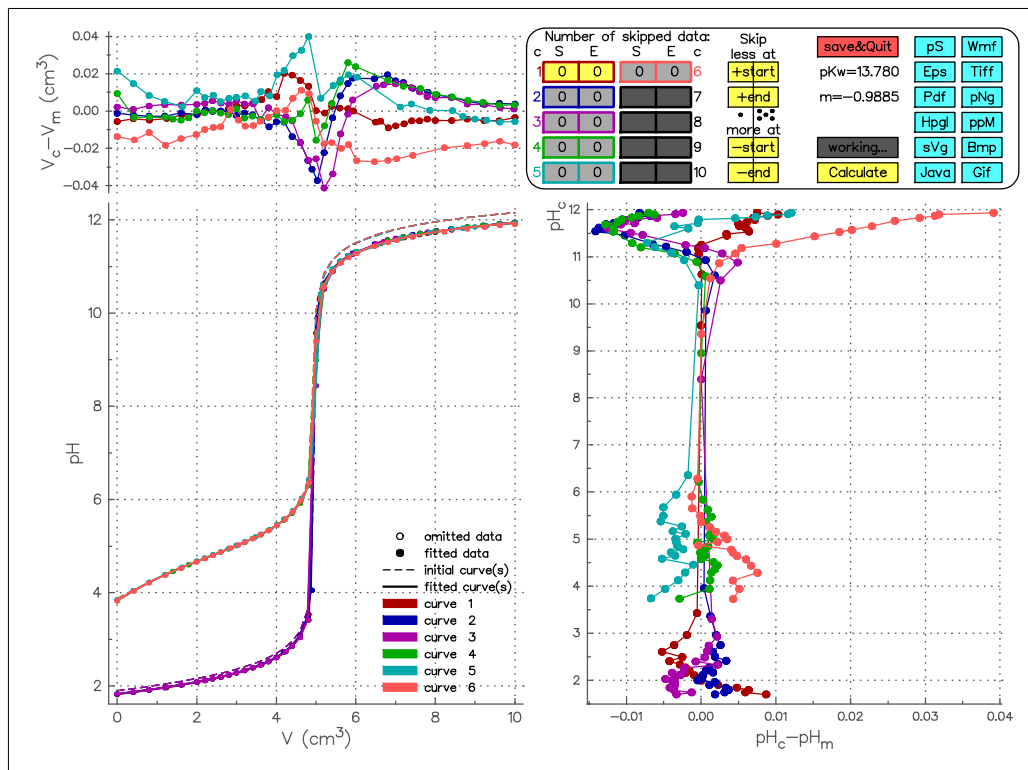
összehasonlítva akár az ábrán, akár a 3.1. táblázatban az látható, hogy a hatodik görbét érdemes elhagyni, mert jelentősen különbözik a másik kettőtől. Ugyanígy összehasonlítva az erős sav – erős bázis titrálási görbéket akár az ábra, akár a 3.2. táblázat alapján látható, hogy az első görbét is érdemes a további számításokból kihagyni (bár ennek eltérése kisebb, mint a hatodik görbéé). Annak érdekében, hogy az ábráról ne tűnjenek el a görbék, csak a számításokból maradjanak ki, az 1. és 6. titrálási görbe összes pontjának $1,0 \times 10^{-20}$ értékű relatív súlyfaktort kell adni. Ezek a pontok gyakorlatilag nem járulnak hozzá a négyzetösszegfüggvény értékéhez (ld. az (F.14) egyenletet), így az illesztést nem befolyásolják. Azonban a program számára létező pontok maradnak, ezért felrajzolja az ábrákra ezeket a program.

A relatív súlyfaktorok megváltoztatásához ki kell lépni a pHCali-ból a «save&quit» nyomógombbal, és egy ASCII-editor segítségével módosítani kell az adatfájlt. A fenti változtatásokat már tartalmazza a programmal együtt terjesztett `aspph-c.tid` fájl, amellyel a programot futtatva a 3.8. ábrán látható munkaablak jelenik meg kezdetben. Az ablak jobb-felső részében lévő számok mutatják, hogy az első és hatodik görbe teljesen ki van hagyva az illesztésből.

Az értékelés következő lépéseként el kell hagyni azokat a pontokat, amelyek gyaníthatóan nem esnek a nernst-i viselkedésű tartományba. A 3.8. ábra jobb alsó része mutatja, hogy a maradék erős sav – erős bázis titrálási görbék mindkét végén szisztematikus különbség van a számolt és mért adatok között. Ugyanez igaz a gyenge sav – erős bázis titrálási görbék lúgos végeire is. A kezelőpanel segítségével a görbék végeiről a pontokat több lépésben elhagyva és az adatokat újraillesztve el lehet jutni oda, hogy a számításokban részt vevő pontok már nem mutatnak jelentős szisztematikus eltéréseket. Ezt az állapotot mutatja a 3.9. ábra.⁴ A «save&quit» nyomógombbal kilépve a programból, az `aspph-c.cin` nevű fájl tárolja ezt az állapotot. Ezt a fájlt `aspph-d.tid`-nek átnevezve és a pHCali-t ezzel futtatva, a kezdeti munkaablak rögtön ez az állapot lesz.

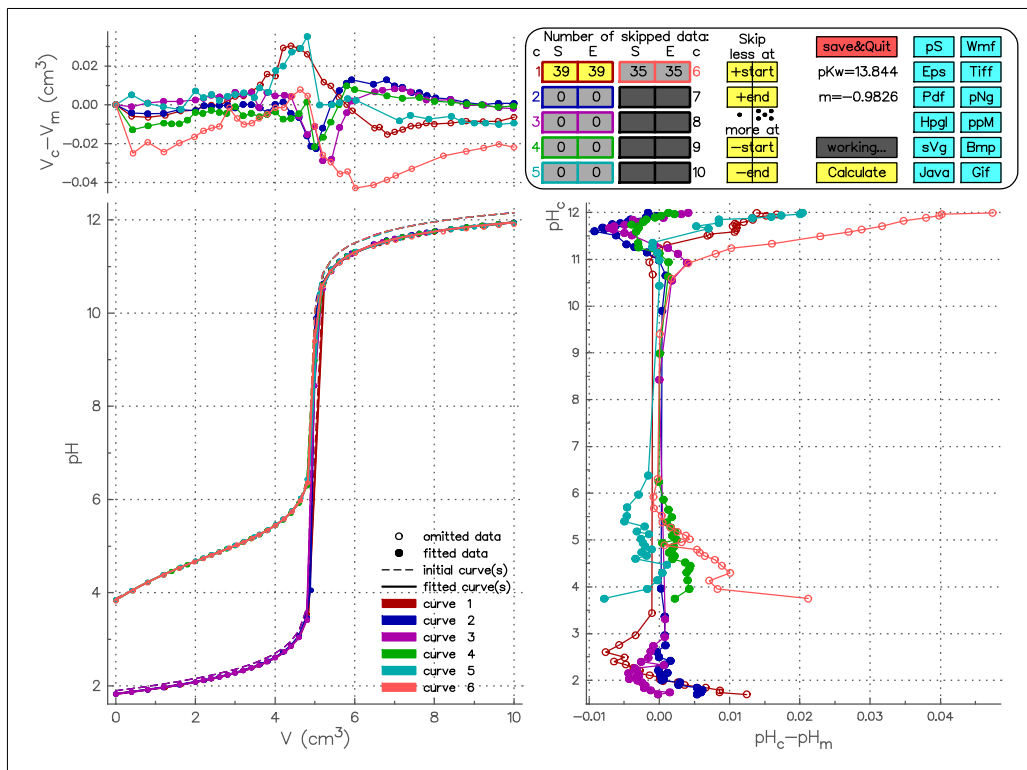
Az értékelés eddigi szakaszában a cél a megkérdőjelezhető kísérleti adatok kihagyása volt. Eddig a pontig érdemes volt a megismételt kísérleti görbéket külön-külön kezelni, mert az elha-

⁴Ezen az ábrán még az ötödik görbe első pontja is ki van hagyva az illesztésből, mint kiugró pont.



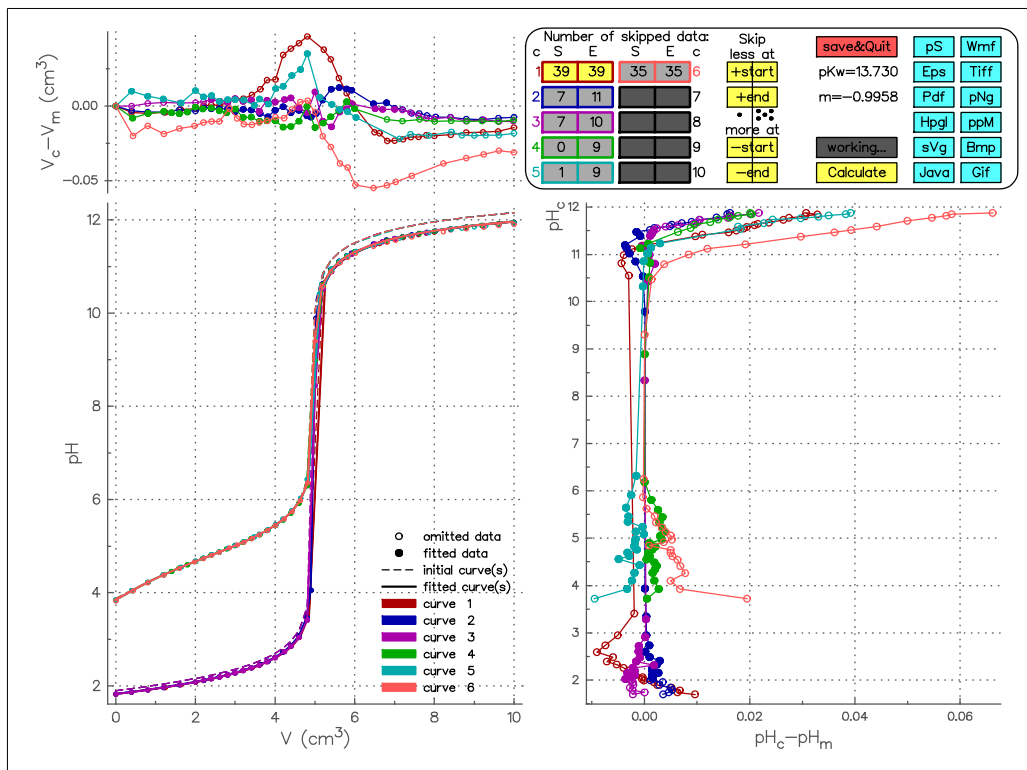
3.7. ábra. Az asph-b.tid fájl munkablaka a harmadik példában.

gyandó pontokat könnyebb volt így megtalálni. A maradék kísérleti pontok illesztése már olyan paraméter értékeket ad, amelyek a további egyensúlyi számításokhoz szükségesek. A végső illesztéshez azonban célszerű az ismételt görbéket a pH_{Cali} -val egy görbeként kezelni egy fontos illesztéstechnikai ok miatt. Az ismétléseket külön görbéként kezelve, több paraméter illeszti meg ugyanazt az értéket, pl. a titrálandó oldatban lévő erős sav pontos koncentrációját. Ez



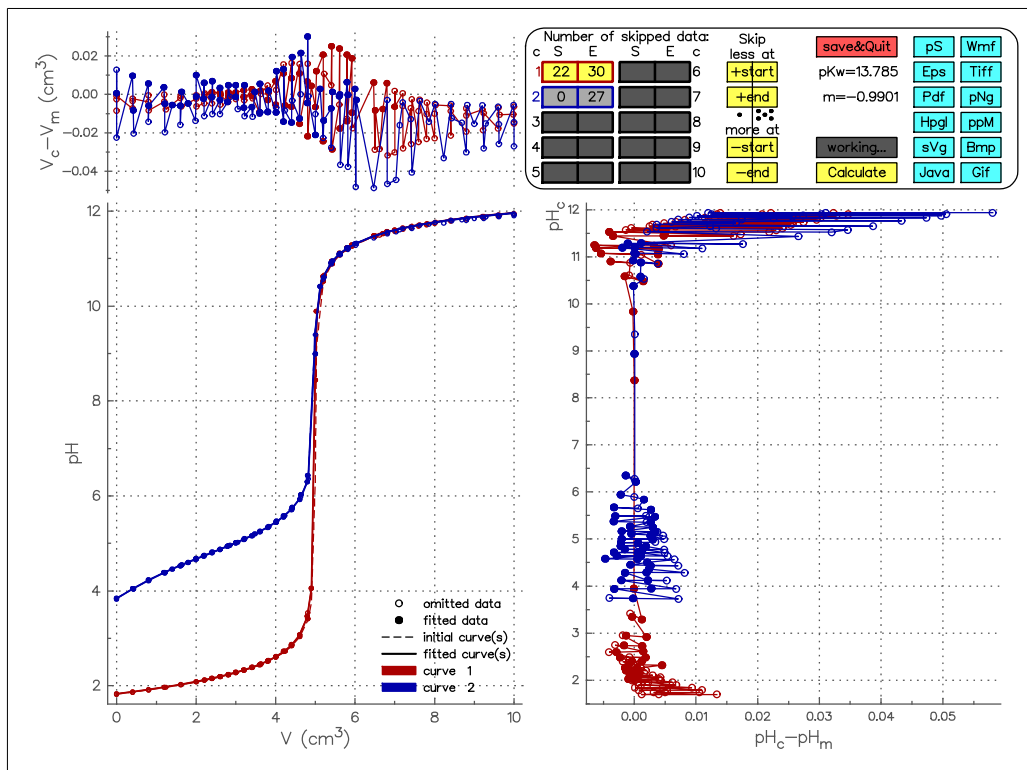
3.8. ábra. Az aspph-c.tid fájl munkablaka a harmadik példában.

a túlpáraméterezés szükségtelen korrelációkhoz vezethet, ami ortogonális illesztés esetén még nagyobb probléma, mint a szokásos paraméterbecslő eljárásoknál (ld. a 4.1. alfejezetet). Ezen hiba elkerülése végett, a végső számolás előtt ajánlott az aspph-d.tid fájlból kiindulva az 1–3., valamint a 4–6. titrálási görbéket összevonni. Ezt a változtatást tartalmazza a szintén mellékelt aspph-e.tid fájl.



3.9. ábra. Az asph-c.tid fájl végső (vagy az asph-d.tid fájl kezdeti) munkablaka a harmadik példában.

Ez a fájl még egy változtatást tartalmaz a 143. sorban: az összevont gyenge sav – erős bázis titrálási görbe **eltolási paramétere** is illesztendő paraméter. Ezzel azt a kísérleti problémát lehet korrigálni, amelyet a $pH_m - E_m$ adatokra történő egyenesillesztés mutatott ki, vagyis a nagy különbséget a tengelymetszetek értékeiben (ld. a 29. oldalt a 2.2.1. szakaszban). A



3.10. ábra. Az aspph-e.tid fájl munkaablaka a harmadik példában.

két eltolási paraméter közül azért ezt kell illeszteni, mert a 4–6. görbék tengelymetszete tért el e többitől, így az aszparaginsav oldatok titrálási görbéit ez a paraméter nem befolyásolja a további számításokban.

A program futtatása az aspph-e.tid fájlal a 3.10. ábrán látható munkaablakot eredményezi. Ez az ábra már a kalibráció végeredményét illusztrálja, ezért a «save&quit» nyomógombbal

kilépve, a program által elkészített eredményfájlok a végeredményt tartalmazzák. Két fájl lehet mindenképpen érdekes a felhasználó számára:

- Az `asp-ph-e.phv` fájlban vannak az aszparaginsav oldatok titrálási görbéiből számolt $V_m - p[H]$ értékek, amelyek további egyensúlyi számítások kiindulási adatai lehetnek más programok (pl. [18]) használata esetén. A `*.phv` fájlok szerkezetét a 2.4.3. szakasz részletezi.
- Az `asp-ph-e.res` fájl tartalmazza a kalibráció végeredményét, amelyet a 3.3. adatlista is mutat. A `*.res` fájlok tartalmának részletes értelmezése a 2.4.1. szakaszban található.

Az eddigi értékeléssel a kalibráció készen van. Összehasonlítva a *pHCali* módszerét a szokásos kalibrációs eljárásokkal, a program előnyeit a következőkben lehet összefoglalni:

- Minden titrálási görbe együtt kezelhető.
- Annak ellenére, hogy az értékelés során semmilyen elhanyagolás nem történik, nincs szükség a kalibrációs alapanyag stabilitási szorzatainak ismeretére, mert ezt a számítások során is meg lehet határozni (ld. a 16–17. sorokat a 3.3. adatlistában).
- A titráló lúgoldat karbonát tartalma is meghatározható – és természetesen további számításokban is figyelembe vehető –, ami az eddig szokásos kalibrálásokkal lehetetlen. A 13. sor a 3.3. adatlistában mutatja, hogy a harmadik példa esetében a lúgoldat kb. 1 %-ban szennyezett karbonáttal, ami igényesebb mérések esetén jelentős.
- A használt elektród nernst-i meredekségének ideális számértékétől való eltérését lehet korrigálni (ld. a 9. sort a 3.3. adatlistában).
- Nem kell előre tudni (vagy hinni), hogy milyen *pH*-tartományban érvényes a használt elektródra a Nernst-egyenlet. A görbék végein lévő pontok elhagyásával/bevételével a megfelelő tartomány számítások nélkül, vizuálisan meghatározható. Ennek ismerete nagyon fontos a továbbiakban is, amikor a felhasználó azt az egyensúlyi rendszert vizsgálja, amiért a mérőrendszert kalibrálta!
- A kísérletek során elkövetett esetleges hibák vagy korrigálhatók (ld. az eltolási paramétert a 3.3. adatlista 25. sorában), vagy kimutathatók (pl. a lúgoldat karbonáttartalma). Ezek a

Listing 3.3. Az aspph-e.res fájl tartalma.

```
1 ***** Input file: ASPPH-e.tid
2 Curve(s):
3 1: 66 fitted data (p[H]= 2.0-11.6), 22/ 30 omitted data from start/end.
4 2: 79 fitted data (p[H]= 3.7-11.3), 0/ 27 omitted data from start/end.
5 ***** Estimated parameter values:
6 Name      Final value      Std. deviation      Initial value of the last calculation
7 pKw      1.378540E+01      3.984947E-02      1.372830E+01
8 Id       1.498100E-01      8.726922E-03      1.369870E-01
9 m       -9.900779E-01      4.091968E-03      -9.959890E-01
10 JH~p     0.000000E+00      fixed (Fitting is not recommended!)
11 JOH~p    0.000000E+00      fixed (Fitting is not recommended!)
12 C_base   9.945512E-02      9.304050E-05      9.940650E-02
13 C_CO3    1.103565E-03      8.882159E-05      1.007220E-03
14 lgB1_CO3 1.020000E+01      fixed
15 lgB2_CO3 1.630000E+01      fixed
16 lgB1_A   4.718486E+00      1.232788E-02      4.696890E+00
17 lgB2_A   7.425175E+00      1.776282E-02      7.391980E+00
18 VO_c1    2.500000E+01      fixed
19 +TH0_c1  2.007876E-02      1.872289E-05      2.016670E-02      (TH0_base= 0.000000E+00)
20 TA0_c1   0.000000E+00      fixed
21 Shift_c1 0.000000E+00      fixed
22 VO_c2    2.500000E+01      fixed
23 +TH0_c2  0.000000E+00      fixed      (TH0_base= 2.000000E-02)
24 TA0_c2   2.000000E-02      fixed
25 Shift_c2 -7.997806E-03      3.722839E-03      0.000000E+00
26 ***** Experimental uncertainties:
27 1.000E-02 or 1.000E-03*Vm cm3 for the volume, whichever is larger
28 4.000E-03 unit for pH
29 ***** Goodness-of-Fit statistics:
30 Number of iterations: 7
31 Number of function evaluations: 63
32 Number of Jacobian evaluations: 9
33 Rank deficiency: 0
34 Average of weighted deviation of volume: 1.107074E-02
35 only for curve 1: 1.245299E-02
36 only for curve 2: 9.639059E-03
37 Average of weighted deviation of pH: 2.575632E-03
38 only for curve 1: 2.937330E-03
39 only for curve 2: 2.198632E-03
```

szokásos eljárásokban általában rejtve maradnak.

3.3.2. Stabilitási szorzatok meghatározása

Amennyiben a felhasználó által vizsgálni kívánt rendszerben csak protonálódási egyensúlyok vannak, akkor nincs szükség más programokra, mert a pHCali ezek stabilitási szorzatait is képes

meghatározni. A program használatának nagy előnye ebben az esetben, hogy teljes kezdeti koncentrációkat is tud illeszteni, ami a bizonytalanul bemérhető kémiai anyagok esetén lehet hasznos.

Stabilitási szorzatok meghatározásához egy ugyanolyan *.tid fájlt kell létrehozni, mint a kalibráció esetében, azzal a különbséggel, hogy ebben az esetben nincs értelme a *.tid fájl **harmadik részének** (ld. a 2.2.1. szakaszt). A létrehozandó adatfájlban a paraméterek a kalibráció során számolt értékeket kapják, de ezeket rögzíteni kell. Ez alól kivételek a kalibrációs alapanyag stabilitási szorzatai, amelyeket helyettesíteni kell a vizsgálandó savanion stabilitási szorzatainak kezdeti értékével. A második részben a titrálási görbéket ugyanúgy kell megadni, mint a kalibráció esetén. A jelen példának a programhoz mellékelt aspbeta.tid fájl tartalma (3.4. adatlista) felel meg.⁵

A fájl 3–11. sorai megfelelnek a kalibrálás során számolt értékeknek (ld. a 3.3. adatlista 7–15. sorait), de itt rögzítve vannak. A 3.4. adatlista 12–15. sorai az aszparaginát ion stabilitási szorzatainak kezdeti értékei. A 16. sor mutatja, hogy a bemérés H_2A formában történt és a 18. sor mutatja meg a titrálendő oldathoz adott erős sav koncentrációját. A példában a három megismételt kísérleti görbe a program számára egy titrálási görbeként van megadva. A 3.3. táblázatból látható, hogy a 8. görbe jelentősen eltér a másik kettőtől, ezért ennek titrálási pontjaihoz $1,0 \times 10^{-20}$ értékű relatív súlyfaktort kell rendelni. Az aspbeta.tid fájl 71–130. sorai mutatják ezt. Ezenkívül a 7. görbe első pontját kiugró adatnak lehet tekinteni, ezt a 21. sor jelzi.

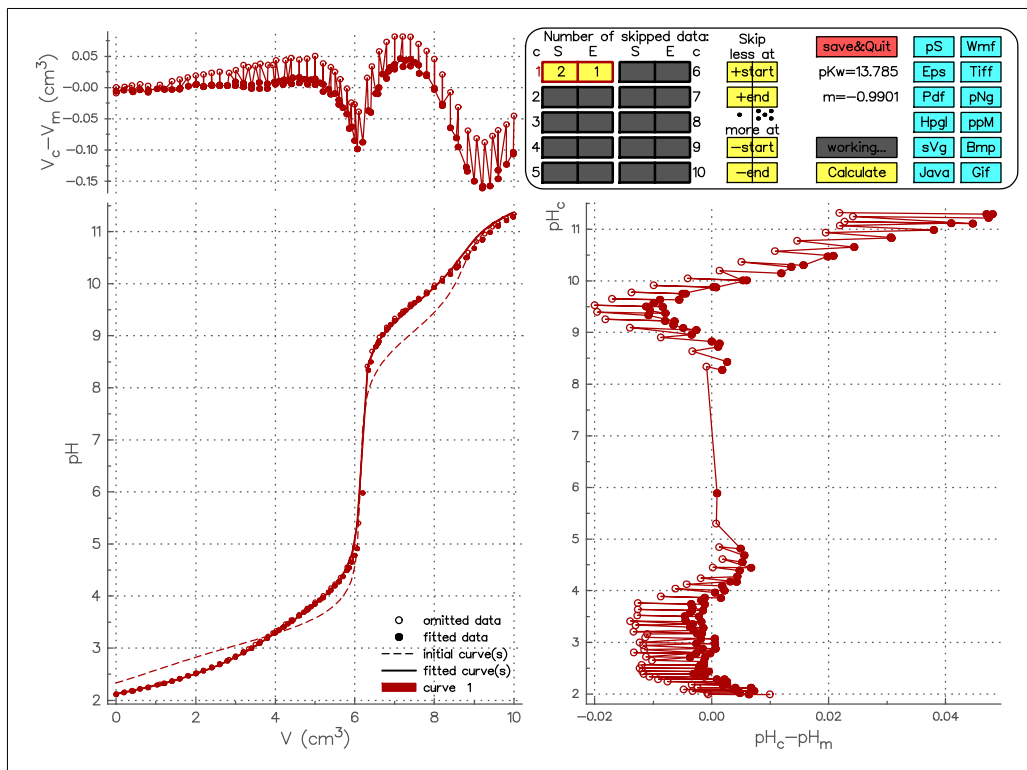
A program futtatása az aspbeta.tid fájjal a 3.11. ábrán látható munkablakot eredményezi. A jobb alsó és bal felső részben látható eltérések világosan jelzik, hogy az illeszkedés elfogadhatatlan a lúgos tartományban. Ugyanez a következtetés vonható le a bal alsó részben lévő titrálási görbéről is. A leolvasható ekvivalenciapont kismértékben eltér a – konkrét esetben pontosan számolható – várható értéktől.

⁵Ez a fájl azt is mutatja, hogy ismételt titrálási görbék együtt is megadhatók a program számára, ugyanazzal a fejléccel, mert a fejlécben megadott paraméterek ugyanazok ezen görbék számára.

Listing 3.4. Az aspbeta.tid fájl tartalmának részletei.

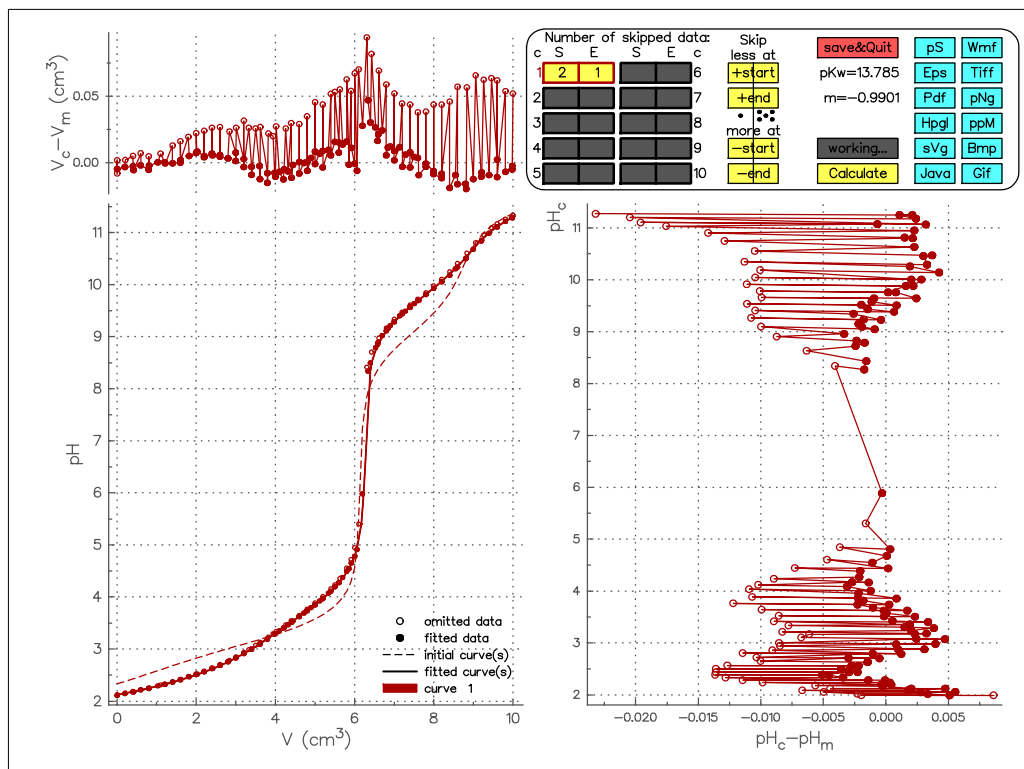
1	4.000E-03	/	uncertainty of Em or pHm		
2	1.0E-02 1.0E-03	/	uncertainty of V		
3	1.37854E+01 0	/	pKw	parameter	1
4	1.49813E-01 0	/	Id	parameter	2
5	-9.90078E-01 0	/	m(=-1)	parameter	3
6	0.00000E+00 0	/	JH~p	parameter	4
7	0.00000E+00 0	/	JOH~p	parameter	6
8	9.94551E-02 0	/	c0 in mol/dm3 for the base solution	parameter	18
9	1.10366E-03 0	/	c(CO32-) in mol/dm3 for the impurities	parameter	19
10	1.02000E+01 0	/	log beta_1 for CO32-	parameter	20
11	1.63000E+01 0	/	log beta_2 for CO32-	parameter	21
12	3	/	number of given formation constants (<=9)		
13	9.00000E+00 1	/	log beta_1 for the weak acid	parameter	22
14	1.20000E+01 1	/	log beta_2 for the weak acid	parameter	23
15	1.50000E+01 1	/	log beta_3 for the weak acid	parameter	24
16	2.00000E+00	/	H:A ratio in the weighted material (or 0) for curve 1		
17	2.50000E+01 0	/	V0 in cm3 for curve 1	parameter	31
18	1.46000E-02 0	/	+T(H)0 in mol/dm3 for curve 1	parameter	32
19	1.02000E-02 0	/	T(A)0 in mol/dm3 for curve 1	parameter	33
20	0.00000E+00 0	/	shift in the measured E/pH for curve 1	parameter	34
21	0.00 2.111 1.0e-20				
22	0.42 2.179 1.0e+00				
23	9.60 11.116 1.0e+00				
24	9.98 11.284 1.0e+00				
25	0.00 2.123 1.0e-20				
26	0.21 2.155 1.0e-20				
27	9.81 11.260 1.0e-20				
28	10.00 11.336 1.0e-20				
29	0.00 2.115 1.0e+00				
30	0.20 2.147 1.0e+00				
31	9.81 11.211 1.0e+00				
32	9.98 11.282 1.0e+00				

Az aspbeta.tid fájl 19. sorában található teljes savanion koncentrációt is illesztendő paraméternek megadva (vagyis a 14. oszlopban lévő 0-t 1-re cserélve) és a programot újra futtatva a 3.12. ábrán feltüntetett munkaablak az eredmény. Ezen már nem található a kísérleti bizonytalanságot lényegesen meghaladó mértékű szisztematikus eltérés, miközben a savanion kezdeti koncentrációja 0,0102 M-ről 0,01086 M-re nő. A konkrét kísérletekben a bemérés



3.11. ábra. Az aspheta.tid fájl végső munkaablaka a harmadik példában, rögzített teljes aszparaginát ion koncentráció mellett.

$C_4H_7O_4N \cdot H_2O$ formában történt és egy utólagos gravimetriás vizsgálat bizonyította, hogy a be-mért anyag a kristályvizének egy részét elvesztette, ezért az így kapott eredmények elfogadha-tók: $\lg \beta_1 = 9,67$, $\lg \beta_2 = 13,29$ és $\lg \beta_3 = 15,16$. Összehasonlításképpen a megfelelő irodalmi adatok [19] alapján: $pK_w = 13,73 - 13,81$, $\lg \beta_1 = 9,63$, $\lg \beta_2 = 13,31$ és $\lg \beta_3 = 15,26$.



3.12. ábra. Az aspbeta.tid fájl végső munkaablaka a harmadik példában, illesztett teljes aszparaginát ion koncentráció mellett.

Gyakorlati megfontolások

A *pH*Cali kidolgozása közben a szerzők több, mint 40 kalibrációs mérést végeztek régebbi mérések értékelése mellett a program tesztelésére. Ezek a mérések magukban foglalták többféle kalibrációs alapanyag kipróbálását, a lúgoldatok karbonát tartalmának szisztematikus változtatását, eltérő ionerősségeket és különböző *pH*-tartományokban történő méréseket. A kísérletek kiértékelése során sok olyan tapasztalat gyűlt össze, amelyek ismerete nagyban segíti a pontos kalibrációt, de nem tartoznak szigorúan a program használatához, inkább a kalibrációs rendszerek kémiaiájához. Ez a fejezet ezeket az ismereteket tárgyalja.

4.1. Az ortogonális illesztés érzékenysége a paraméterek kezdeti értékeire és a korrelációjukra

Az ortogonális illesztés sikeressége sokkal inkább függ a paraméterek kezdeti értékeitől és a kísérleti hibáktól, mint a szokásos paraméterbecslő eljárásoknál. Ennek oka az, hogy az ortogonális illesztés – néhány kényszerfeltétellel – a térfogati adatokat is illesztendő paramétereknek tekinti, ezért az illesztett paraméterek száma jóval nagyobb a szokásosnál. Ez nagymértékben megnöveli a paraméterek belső korrelációját, vagyis az egymással való helyettesíthetőségét. Ráadásul a titrálási görbéket leíró (F.6), valamint (F.9) vagy (F.12) matematikai egyenletek már eleve nagy korreláltságú paramétereket tartalmaznak, így matematikai szempontból ezen

egyenletek paramétereinek illesztése nehéz feladat.

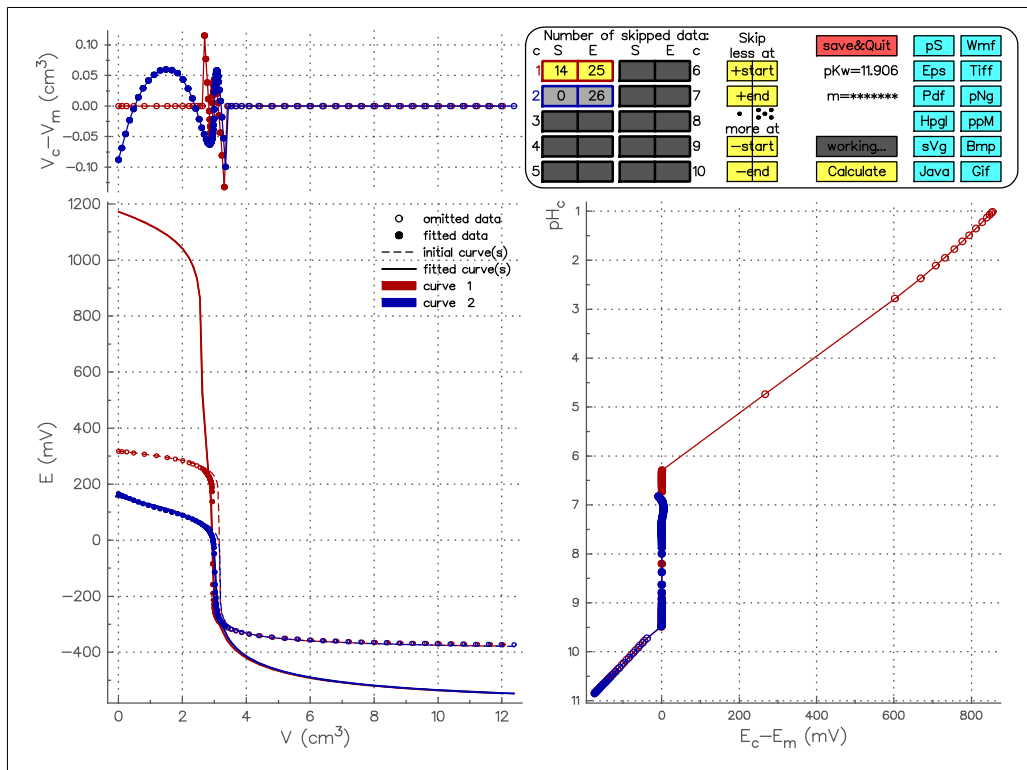
A felhasználó a következőket tudja tenni az illesztés sikere érdekében:

1. Az ismert értékű paraméterek nem illesztettek, ilyenek pl. a független forrásból pontosan ismert koncentrációk és stabilitási szorzatok.
2. A nyilvánvalóan rossz kísérleti pontokat el kell hagyni. Erre mutat példát a 3.3. alfejezetben leírt feladat kalibrációs részének első lépése.
3. A lehető legpontosabban kell megbecsülni a paraméterek kezdeti értékeit. *Nagyságrendi eltéréseket az ortogonális illesztés általában nem tolerál!* A jó becslés elegendő a legtöbb esetben, de néha egészen jó kezdeti értékekről is eltéved az illesztés. Ezt a 2. fejezet referencia példáján keresztül is lehet illusztrálni. A bemenő adatokat tartalmazó `kh1-13e.tid` fájl kezdeti munkaablakát a 2.5. ábra, míg a nem nernst-i tartományban lévő pontok kiszűrése utáni végső munkaablakot a 2.7. ábra mutatja. Az illesztésből kihagyandó pontok szűrését azonban nem kell feltétlenül a munkaablakban végezni. A relatív súlyfaktorok alkalmas megválasztásával a `*.tid` fájl megírható úgy, hogy az illesztésből kihagyandó pontok már induláskor ismertek legyenek a pHCali számára. Ezt a legegyszerűbb a következő módon véghezvinni a referencia példa esetében:

- A `kh1-13e.tid` fájlból kell készíteni egy másolatot, pl. `k.tid` néven.
- A `k.tid` fájlban minden relatív súlyfaktor kezdetben 1,0, de ezek kétféle karaktersorozattal vannak jelölve: `1.0e-00` vagy `1.0e+00`. Az első jelölés azokhoz a pontokhoz tartozik, amelyek a 2.7. ábrán már ki vannak hagyva az illesztésből. Ha tehát a `k.tid` fájlban az összes `1.0e-00` karaktersorozatot a felhasználó kicserélné `1.0e-20`-ra, akkor a program futtatása elvileg rögtön a hivatkozott ábrán látható munkaablakhoz vezetne. Ehelyett a felhasználó azonban a 4.1. ábrán látható munkaablakot kapja, ami nyilvánvalóan egy teljesen rossz illesztés végeredménye.

A fenti illesztést két lépésben végrehajtva teljesen jó eredményt lehet kapni:¹

¹Az itt leírtak a program mindegyik módjában működnek, de a változtatásokat egyszerűbben is meg lehet adni



4.1. ábra. A referencia példa végső munkaablaka egy rossz illesztésben.

- A `k.tid` fájlban nemcsak a relatív súlyfaktorok értékét kell megváltoztatni, hanem az első lépésben E' és m_E értékeit is rögzíteni kell. Ehhez a 4. és 5. sor 14. oszlopában lévő 1-eseket kell 0-ra cserélni (ld. a 2.1. adatlistát). Ezután a `k.tid` fájljal kell a programot futtatni.

a paramétermódosító ablak használatával.

4.1. Az ortogonális illesztés érzékenysége

- A számolás után keletkező `k.cin` fájlt át kell nevezni `k1.tid`-é. Ebben meg kell engedni az E' és m_E illesztését, visszaírva az 1-es jelzőszámokat. A `k1.tid` fájljal történő futtatás már a jó végeredményt mutató munkaablakot szolgáltatja (2.7. ábra).

Egy lépésben is el lehet jutni a jó végeredményhez, ha a felhasználó nem a fenti paraméterek illesztési státuszát változtatja meg, hanem jobb kezdeti értéket ad a lúgkoncentrációnak. Ehhez a `k.tid` fájlban – a relatív súlyfaktorok mellett – a 8. sor adatát kell kicserélni `2.00000E-01`-re (vagyis a 0,19 M-t 0,2 M-ra). Az így megváltoztatott fájljal a futtatás rögtön jó eredményhez vezet, nem kell két lépésben illeszteni. Ez egyben azt is mutatja, hogy egy kezdeti érték akkor is lehet rossz, ha csak 5%-kal tér el a pontos értéktől! Ez azonban egy szélsőséges eset, amely csak a KH-ftaláttal fordulhat elő, amint azt a 4.6. alfejezet részletezi.

A fentiek alapján rossz végeredmény esetén érdemes a paraméterek kezdeti értékein változtatni. Ebben sokat segíthet a munkaablak bal alsó ábrája, amely szaggatott vonalakkal rajzolja meg a kezdeti paraméterekkel számított görbéket. Ezek segítségével meg lehet becsülni, hogy a kezdeti értékeket milyen irányban és mértékben kell megváltoztatni. Mielőtt azonban a felhasználó elkezdené megváltoztatni a kezdeti értékeket, érdemes a «calculate» gombot néhányszor megnyomni és megnézni, hogy jobb lett-e az eredmény. A programban az iterációk száma maximalizálva van és egy rosszul kondicionált feladatnál előfordulhat, hogy csak a konvergencia lassúsága okozza a hibát. Ekkor a fenti művelet tulajdonképpen ezt a maximális iteráció számot kerüli meg. Erre példát az `ox1-13ph.tid` fájljal történő futtatás mutat (ld. a 4.6. alfejezetet), ha a fájlban az `1.0e-00` karaktersorozatokat kicserélik `1.0e-20`-ra.

A rossz végeredmény mellett előfordulhat az is, hogy az illesztés jó, de egy nem illesztett titrálási pont térfogati adatát jócskán „melléilleszti” a program, ezért a munkaablak összes ábrája eltorzul. Ez a legtöbb esetben azért van, mert kicsi (vagyis egynél sok nagyságrenddel kisebb) az adott titrálási pont relatív súlyfaktora, ezért a számított térfogat és pH irreális változása sem

változtat az eltérések átlagán. Ilyenkor legcélszerűbb növelni a relatív súlyfaktort, vagy ha nincs szükség az adott pontra, akkor azt teljesen kihagyni (vagyis 0,0 számértékű relatív súlyfaktort kell hozzárendelni).

4.2. Az ionerősség állandóságának fontossága

Minden oldategyensúlyi rendszer vizsgálatakor általános szabály, hogy az ionerősségnek a titrált oldatban állandónak kell lennie. Ez a megkötés matematikai szigorúsággal nem tartható, hiszen maguk az egyensúlyi folyamatok is változtatják az ionerősséget. Ha azonban megfelelő ionerősség-beállító só alkalmazásával ugyanazt az ionerősséget állítjuk be mind a titrálandó, mind a titrált oldatban, akkor az ionerősség 4–5 %-os hibával állandó értéken tartható, ami a gyakorlatban bőven elég arra, hogy a stabilitási szorzatok valóban állandóak legyenek a mérések alatt. Ez a módszer megold egy másik problémát is, a térfogatok additivitásának kérdését. Minden levezetés feltételezi, hogy a térfogatok additívek (ld. a függelék). Amennyiben mind a titrálandó, mind a titráló oldat sűrűségét és viszkozitását ugyanaz az ionerősség-beállító só szabja meg, akkor nyugodtan el lehet tekinteni a dilatáció vagy a kontrakció problémájától.

A pH-metria gyakorlata sokszor ellentmond a előbbieknek. Gyakran használt titrálási módszer, hogy tömény lúgoldattal titrálunk viszonylag híg oldatokat. Ilyenkor a relatív fogyás kicsi ($V_m/V_0 \ll 1,0$), ezért azt feltételezik, hogy a kis hígulás miatt az ionerősség változása elhanyagolható. Ez azonban nem igaz, mert ez a változás nemcsak a térfogatok arányától, hanem a koncentrációk arányától is függ és a koncentráció a titráló oldatban jóval nagyobb, mint a titrálandóban! Azt is feltételezik, hogy dilatáció és a kontrakció azért hanyagolható el, mert értékük kicsi a titrált oldat térfogatához képest. A titrálási görbék független változója azonban nem a $V_0 + V_m$ érték, hanem a V_m , amelynek számértékei kicsik a tömény titráló oldat miatt! Ezek a hibák úgy jelenhetnek meg a pHCali használatakor, hogy a titrálási görbék ekvivalenciapont utáni szakaszában a mért és számított térfogatok eltérésének menete van (bal felső ábra a munkaablakban), és az eltérések számértéke nem magyarázható a mért térfogat kísérleti bizonytalanságával.

4.3. Potenciált vagy pH-t érdemes mérni?

A válasz: mind a kettőt, de ha ez nem lehetséges, akkor inkább potenciált. Ez rossz hír a kémikusoknak, mert sokkal inkább szeretnek pH-ban gondolkozni, mint potenciálban. Azonban a kizárólagos pH-mérés megnehezíti, vagy lehetetlenné teszi néhány fajta kísérleti hiba felismerését és kiküszöbölését.

A fenti tanács oka nagyon egyszerű. A mérőrendszerek valójában mindig potenciált mérnek. Ha a készülék pH-értéket jelez ki, az annak az eredménye, hogy a felhasználó egy-, két-, esetleg több pontos kalibrációval „megtanította” a készüléket, hogyan számolja át a mért potenciált mért pH-értékekké. Szokás a gyakorlatban a mérőrendszert titrálási görbénként beállítani egy adott puffer pH-értékére. Bármilyen hiba ebben a műveletben oda vezet, hogy nem ugyanaz a $pH_m(E_m)$ függvény írja le az összes titrálási görbét, pedig ez a mérőrendszer pH-ra történő kalibrálhatóságának alapfeltétele. A mért potenciált ez a beállítás nem befolyásolja, ezért a potenciál adatok rossz beállítás esetén is értékelhetőek maradnak.

A 3. fejezet harmadik példája részletezi, hogyan lehet az ilyen jellegű problémákat felismerni és esetlegesen megoldani a pHCali segítségével.

4.4. Milyen sűrűn kell mérni a titrálási pontokat?

A gyakorlatban kétféle módon szokták a titráló oldatot adagolni:

1. Függetlenül a mért potenciál értékektől, az adagolás (közelítőleg) egyforma térfogatokban történik. Ennek az az elve, hogy a titrálási görbe ekvivalenciapontokhoz közeli szakaszán nem érdemes mérni, mert itt a mért potenciálokat vagy pH-kat nagy hiba terheli, így a mérés úgyszólván értékelhetetlen lesz. Ez a módszer gyorsabb titrálást tesz lehetővé.
2. A másik eljárás szerint minél nagyobb a mért potenciál változása, annál kisebb térfogatokat kell adagolni. A legmeredekebb szakaszokon olyan sűrűn kell mérni, amennyire csak lehet a használt buretta technikai lehetőségein belül. Ez a módszer természetesen nagyobb titrálási időt igényel.

A pH_{Cali} számára egyértelműen a második módszer az előnyösebb. Az ortogonális illesztés lehetővé teszi az ekvivalenciapont közelében lévő adatok értékelését is. Másrészt a programban használt egyenletek nem tesznek semmilyen elhanyagolást. Ez a két tény együtt lehetővé teszi, hogy a titrálási görbe egyetlen szakaszát sem kell eleve elhagyni. A pH_{Cali}-val dolgozva kísérleti adatot elhagyni csak két esetben érdemes: (1) rossz az adat vagy (2) vannak kísérleti pontok a nem „nernst-i” viselkedésű tartományokban is.

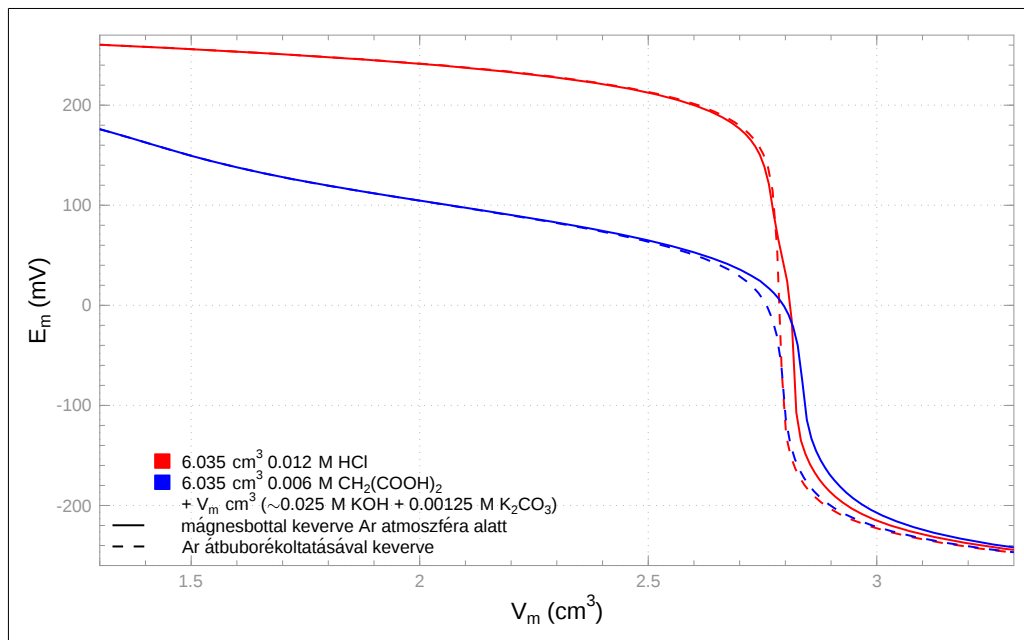
Kalibrációnál különösen fontos az ekvivalenciapont közelében is mérni. A titráló lúg karbonát tartalmának meghatározásához független kísérleti információ csak az erős sav – erős bázis titrálási görbék ekvivalenciaponthoz közeli szakaszán van. Átugorva ezt a tartományt, a program kevésbé képes a karbonát tartalom meghatározására. Ezt figyelembe véve lehet mondani, hogy a 3. fejezet első példájának erős sav – erős bázis titrálási görbéje (ld. 3.1. ábra) minden szempontból megfelel, míg a harmadik példa hasonló görbéi (ld. 3.6. ábra) elnagyoltabbak az ekvivalenciapont közelében.

4.5. A teljes karbonát koncentráció meghatározhatóságának kérdése

A titráló lúg karbonát tartalmának kvantitatív meghatározása kísérleti szempontból igen nehéz feladat. A függelékben levezetett egyenletek feltételezik, hogy az aktuális teljes karbonát koncentráció mindig számolható a térfogatok arányából (ld. az (F.3c) egyenletet). Ez azonban a vizsgált oldat keverése miatt nem lehet igaz. A gyakorlatban kétféleképpen szoktak kevertetni:

1. Inert gázt buborékoltatnak át a titrált oldaton. Ha az oldat még savas, akkor a gáz széndioxid formában kihajtja az oldatból a karbonátot. Lúgos közegben azonban ez nem történik meg.
2. Az inert gázt az oldat felett vezetik el és más módszerrel, általában mágneses keverővel kevertetnek. Ebben az esetben a széndioxid eltávozása sokkal kisebb mértékű, de soha nem zárható ki, mert a széndioxid elég rosszul oldódik vízben.

A két fajta keverési módszer nagy karbonát tartalom esetén lényegesen eltérő titrálási görbékhez vezet, ahogy azt a 4.2. ábra illusztrálja. Átbuborékoltatással keverve a karbonáttartalmat



4.2. ábra. Sósav és malonsav oldat titrálása ~5 %-ban karbonáttal szennyezett KOH-oldattal.

mutató első lépcső eltűnik a titrálási görbékről, ami a formálisan észlelhető ekvivalenciapont jelentős elcsúszását is eredményezi.

Annak modellezése, hogy a széndioxid gáz milyen mértékben távozik az titrálási görbe egyes szakaszain, gyakorlatilag lehetetlen. Emiatt szisztematikus vizsgálatok történtek arra nézve, hogy a kalibrációt milyen körülmények között és milyen mértékben befolyásolja a széndioxid távozása. A pHCali-val történt számítások tapasztalatai a következők:

– Átbuborékoltatás esetén a program egyetlen esetben sem tudta a karbonáttartalmat kvanti-

tatíven meghatározni. A karbonát koncentráció illesztése a valós érték 10–50 %-át adta csak vissza.

- Mechanikus keverés esetén a program képes volt kvantitatív koncentráció meghatározásra, ha a titráló lúgra teljesültek a következő feltételek:
 - $T_{\text{CO}_3^{2-}}/T_{\text{OH}^-} \leq 2\%$ és $T_{\text{OH}^-} \leq 0,025\text{ M}$, vagy
 - $T_{\text{CO}_3^{2-}}/T_{\text{OH}^-} \leq 1\%$ és $T_{\text{OH}^-} \leq 0,25\text{ M}$.
- Keverési módszertől függetlenül a rosszul meghatározott karbonát koncentráció nem befolyásolta a többi paraméter értékét, így a mérőrendszer kalibrációja lehetséges volt.²

A fentiekből következik, hogy a pHCali nem használható a karbonát koncentráció pontos számítására, ha a titráló lúg erősen szennyezett karbonáttal. Ezt a szennyezést azonban egyértelműen ki lehet mutatni, nem lehet „elkenni” a függvények transzformációival!

A másik fontos tapasztalat, hogy a karbonát koncentrációt mindig illeszteni kell, akkor is ha a szennyezés mértéke $\leq 0,1\%$! 0,0 M rögzített karbonát koncentráció mindig rossz merekséghez és víziószorzathoz vezetett. Ennek magyarázata abban rejlik, hogy az erős sav – erős bázis titrálási görbék alakját még kicsi karbonát koncentráció is erősen befolyásolja. Az ekvivalenciapont környékén a hidrogénion koncentrációja kicsi, ezért kevés karbonát is képes pufferként működni, lényegében az egyszerű pufferképletnek megfelelően. Ezt az ortogonális illesztés képes kimutatni.

4.6. Hogyan érdemes kalibrációs alapvegyületet választani?

A hagyományos kalibrációs eljárásokban (pl. Gran-módszer [1]) kalibrációs alapanyagként szinte kizárólag KH-ftalátot használnak. Ez a gyakorlat kizárólag azt veszi figyelembe, hogy az alapvegyületnek tömegre pontosan bemérhetőnek kell lennie, egyéb lehetséges szempontokat elhanyagol. A bevezetés 1.1. alfejezete már **részletezte**, hogy a KH-ftalát használata milyen

²Ez meglepő, de nagyon egyértelmű tapasztalat!

problémákhoz vezet. Valójában az értékelő egyenletek egyszerűsítésének a kényszere miatt nem használnak más vegyületet.

A pHCali-val történő kalibráció során nincs semmilyen egyszerűsítési kényszer. Bonyolultabb protonálódási egyensúlyokkal rendelkező vegyületek is lehetnek kalibrációs alapanyagok, ezért a szerzők több vegyületet is vizsgáltak, mint lehetséges kalibrációs alapanyag. A választás szempontjait és értékelésüket a 4.1. táblázat foglalja össze. A fejléc sora és az adatfájlok nevei alatti négy sor a szempontok alkalmazásához szükséges adatokat mutatja. A táblázat alsó része hat szempontot és a lehetséges vegyületek pontszámait adja meg (a pontok értelmezését a táblázat címe tartalmazza). A szempontok sorrendje egyben a fontosságuk sorrendje is.

- Az első két szempont, az oldhatóság és a tömegre történő bemérhetőség kizárólagos. Ha egy vegyület nem kap maximális pontot ezekre a szempontokra, akkor nem alkalmazható kalibrációs alapanyagként. A szerzők több vegyületet vizsgáltak, mint amennyi a 4.1. táblázatban szerepel, de amelyik nem kapott 5–5 pontot erre a két szempontra, azokat a leírás nem is tárgyalja.

Az első két szempont után megmaradt négy vegyület tipikus titrálási görbéit a 4.3. ábra mutatja egy tipikus erős sav – erős bázis titrálási görbével együtt. Az ábra segítségével könnyebben meg lehet érteni a további szempontokra adott pontszámokat.

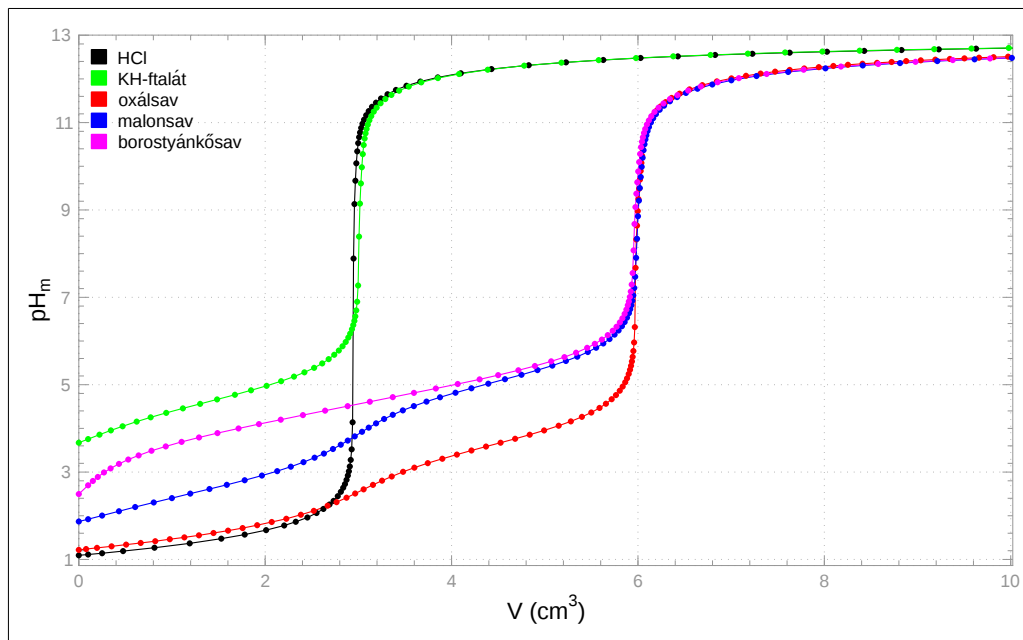
- A harmadik szempont azért fontos a kalibrációnál, mert túl kicsi vagy túl nagy stabilitási állandó esetén a stabilitási szorzat és J_H (vagy J_{OH}) értékét a titrálási görbe ugyanazon szakaszából kell meghatározni. Ez szükségszerűen korrelációhoz vezet. Ha ilyen esetekben a kalibráció csak a nernst-i tartományon belül történik, akkor az ezen kívül eső protonálódási folyamatok csak zavarhatnak, de a megfelelő stabilitási szorzatok nem határozhatók meg pontosan.
- A negyedik szempont annak az általános elvnek az alkalmazása, hogy csak olyan részecske stabilitási szorzata határozható meg pontosan, amely a teljes anion koncentráció legalább 20 %-ban jelen van a titrálás valamely pontjában. A KH-ftalát e szempont szerint nem jó vegyület, mert a maximálisan 8 %-ban jelen lévő H_2A forma ahhoz elég, hogy zavarjon, de ahhoz

4.1. táblázat. A lehetséges kalibrációs alapanyagok összehasonlítása. A százalékban kifejezett adatok a H₂A részecske koncentrációjának legnagyobb arányát adják meg a titrálandó oldatokban. A szempontok pontszámait 1–5 skálán kell érteni, ahol az 5-ös a legjobb érték, így a legnagyobb összpontszám tartozik a legmegfelelőbb vegyülethez.

adatok és szempontok	KH-ftalát	oxálsav	malonsav	borostyánkősav
adatfájlok neve	kh1-13e	ox1-13e	ma1-13e	su1-13e
(a .tid kiterjesztés nélkül)	kh1-13ph	ox1-13ph oy1-13e oy1-13ph	ma1-13ph	su1-13ph
lg K_1	4,7	3,6	5,1	5,2
lg K_2	2,7	1,1	2,6	4,0
max. c_{H_2A}/T_A $T_H=0,2$ M-nál	8 %	42 %	85 %	97 %
max. c_{H_2A}/T_A $T_H=0,02$ M-nál	8 %	10 %	61 %	90 %
1. oldhatóság	5	5	5	5
2. pontosan bemérhető	5	5	5	5
3. a protonálódási folyamatok a nernst-i tartományban vannak	5	2	5	5
4. lg K_2 pontosan meghatározható	2	3	5	5
5. a protonálódási folyamatok nem fednek át	3	4	4	2
6. nincs átfedés a HCO_3^- protonálódásával	4	5	3	3
Összesen:	24	24	27	25

nem, hogy β_2^A jól meghatározható legyen.³ Ez az egyik oka annak, hogy a k1-13e.tid fájlal

³Tapasztalt felhasználó azonnal tudja, hogy a 8 % oka az, hogy a bemérés nem H₂A formában történt. A



4.3. ábra. 6,035 cm³ ~0,1 M savoldatok titrálása ~0,2 M KOH-oldattal.

történő illesztés sikeressége nagyon érzékeny a titráló lúg koncentrációjának kezdeti értékére (ld. a 4.1. alfejezet **megfelelő részét**). A felhasználó a mellékelt adatfájlokkal kipróbálhatja, hogy a többi vegyület esetén ez az érzékenység nem tapasztalható ilyen mértékben.

- Az ötödik és hatodik szempontok azért fontosak, mert minél kevésbé fednek át a protonálódási folyamatok egymással, annál kisebb a megfelelő stabilitási szorzatok korrelációja.

A táblázat és az ábra alapján elmondható, hogy a malonsav alkalmasabb kalibrációs vegyületnek tűnik, akár az összpontszámot tekintve, akár úgy értékelve az adatokat, hogy melyik

ftálsav azonban rosszul oldódik, így eleve nem lehet kalibrációs alapanyag.

vegyület kap legkésőbb nem maximális pontot. Természetesen a táblázat a szerzők szubjektív megítélését is tartalmazza, de mindenképp informatív a felhasználó számára, akár kalibrációs alapanyag, akár egy új vegyület keresése szempontjából.

E kézikönyv a KH-ftaláton alapuló titrálásokon keresztül mutatja be a pHCali használatát, mivel a legtöbb felhasználó ezt ismeri. A telepítés során azonban a 4.1. táblázatban feltüntetett fájlok is a felhasználó számítógépére kerülnek, így azok szabadon tanulmányozhatók. Ezek az adatfájlok teljesen analóg módon értelmezhetők, mint a részletesen elemzett `kh1-13e.tid` és `kh1-13ph.tid`, csak más kalibrációs alapvegyületre épültek a titrálások. Ez alól kivételek az `oy1-13e.tid` és `oy1-13ph.tid` fájlok, amelyek azt mutatják be, hogyan lehet az oxálsavat egyértékű savként kezelni és a titrálási pontokat addig elhagyni, amíg az első deprotonálódási lépcső már nem befolyásolja a méréseket. Mindegyik fájlra igaz, hogy a titrálási pontok relatív súlyfaktorainak értéke 1,0, de azoknál a pontoknál, amelyek kívül esnek a nernst-i tartományon, ez az érték az $1.0e-00$ karaktersorozattal van megadva, míg a nernst-i tartományon belül a karaktersorozat $1.0e+00$.

4.7. Mik utalhatnak a kísérleti és számítási problémákra?

A fejezet **bevezetőjében** részletezett kísérletek értékelésének tapasztalatai egyetlen egyszerű szabályban fogalmazhatók meg. Bármilyen illesztési vagy kísérleti probléma a víziószám negatív logaritmusának (pK_w) és/vagy a Nernst-egyenlet meredekségének (m_E vagy m_p) illesztett értékét jelentősen megváltoztatja. Ennek a két értéknek az ellenőrzésével a felhasználó azonnal ellenőrizheti az illesztés jóságát, ezért a program munkaablaka ezt a két értéket tünteti fel. Bármely más paraméter vagy statisztikai szám sugallhat információt a felhasználó számára, akár egészen részletezve is (ld. a `phcali.odr` fájlt a 2.1. alfejezetben), de ezek az információk nem minden esetben bizonyultak igaznak az eddigi tapasztalatok alapján.

4.8. A kalibrálandó pH-tartomány kiterjesztése: J_H és J_{OH} vagy interpoláció használandó?

A pHCali két módszert ajánl a kalibráció kiterjesztésére a nem nernst-i viselkedésű tartományokban: (1) az (F.9) (vagy az (F.12)) egyenletek által definiált J_H és J_{OH} (vagy J_H^p és J_{OH}^p) illesztését vagy (2) interpolációt. A gyakorlatban eddig szinte kizárólag az első módszert használják, de ennek elvi megalapozása nem az üvegelektrodokra történt (ld. [2]). A pHCali használatával kimutatható, hogy J_H és J_{OH} illesztésével szisztematikus hibákat lehet elkövetni. A továbbiakban ezeket a veszélyeket részletezi az alfejezet.

A 2.7. ábra mutatja a referencia példa végeredményét, ha csak a nernst-i tartomány alapján történik a kalibrálás. Az ábra jobb alsó része mutatja az első jelét a J_{OH} megkérdőjelezhetőségének. Amennyiben az (F.9) egyenlet teljesen alkalmazható volna, akkor a két titrálási görbe potenciálbeli eltéréseinek teljesen azonosnak kellene lennie a lúgos, nem nernst-i viselkedésű tartományban. Az ábra alapján ez nyilvánvalóan nem igaz, a két eltérés között a különbség sokszorososa a potenciál kísérleti bizonytalanságának.

Ugyanezt lehet tapasztalni, ha a KH-ftalátos titrálások helyett az oxálsavas, malonsavas vagy borostyánkősavas titrálásokat értékeli a felhasználó.⁴ Az oxálsavas és malonsavas titrálások azt is megmutatják, hogy savas közegben nincs ilyen különbség. Mind az erős sav – erős bázis, mind a gyenge sav – erős bázis titrálási görbék eltérése a nernst-i viselkedéstől ugyanolyan ebben a két esetben.

A magyarázatát ennek a viselkedésnek az ionerősség beállító ionok anyagi minőségének különbözősége adja. A gyenge savak anionjainak kétszer protonált formái nem rendelkeznek töltéssel, így savas közegben minden titrálási görbe esetében a KCl biztosítja az ionerősséget. Lúgos közegben ez nem igaz. Erő sav titrálásakor az ionerősséget a KCl és a feleslegben lévő KOH biztosítja. Gyenge sav titrálásakor azonban jelentős a savanion koncentrációja is, ami kétszeres töltésével jelentősen hozzájárul az ionerősséghez. Emiatt az (F.9) egyenlet nem lehet

⁴Mindez a mellékelt ox1-13e.tid, ma1-13e.tid és su1-13e.tid fájlokkal kipróbálható.

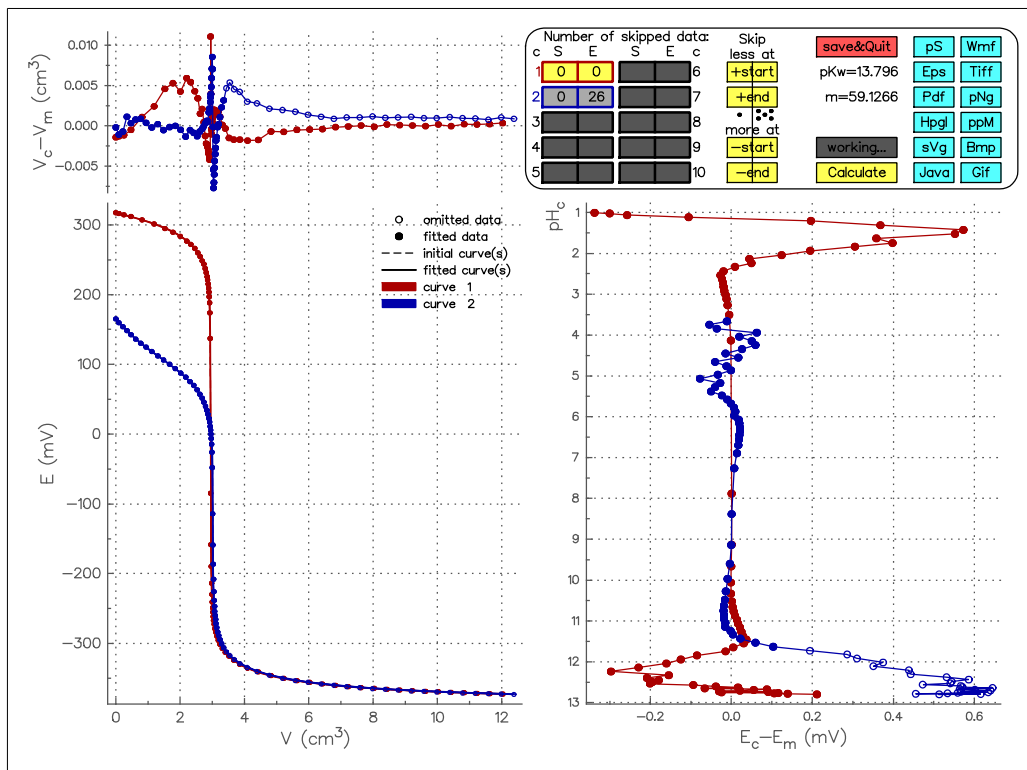
általánosan igaz, de a fentiekkel összhangban még lehetséges, hogy az egyenlet érvényes állandó ionerősség és azonos ionerősség beállító sók esetében. Ezt a korlátozott érvényességet kell a következőkben megvizsgálni.

Egy egyensúlyi rendszerben általában igaz, hogy a kalibráció után vizsgálandó rendszerben az ionerősség és az azt beállító sók ugyanazok, mint az erős sav – erős bázis titrálásnál. Ez alapján mondható, hogy J_H és J_{OH} illeszthető, de a kalibrációból ki kell hagyni a gyenge sav – erős bázis titrálási görbe lúgos szakaszának nem nernst-i viselkedésű részét. Ilyen módon végrehajtva a J_H és J_{OH} illesztését a referencia példa esetében, a végeredményeket a 4.4. és 4.5. ábrák mutatják.

Az első ábra kétlépéses illesztéshez tartozik. Először csak a nernst-i tartományban meghatározandó paraméterek értékeit illesztette a program. A második lépésben ezeket az értéket rögzítve, valamint az erős sav – erős bázis titrálási görbe összes pontját az illesztésbe visszavéve csak a J_H és J_{OH} értékei voltak illesztve. Ezt az állapotot tartalmazza a `kh113ej1.tid` fájl. A második ábra esetén az utolsó számolásban minden paraméter együtt volt illesztve, ezt az állapotot a `kh113ej2.tid` fájl tartalmazza.

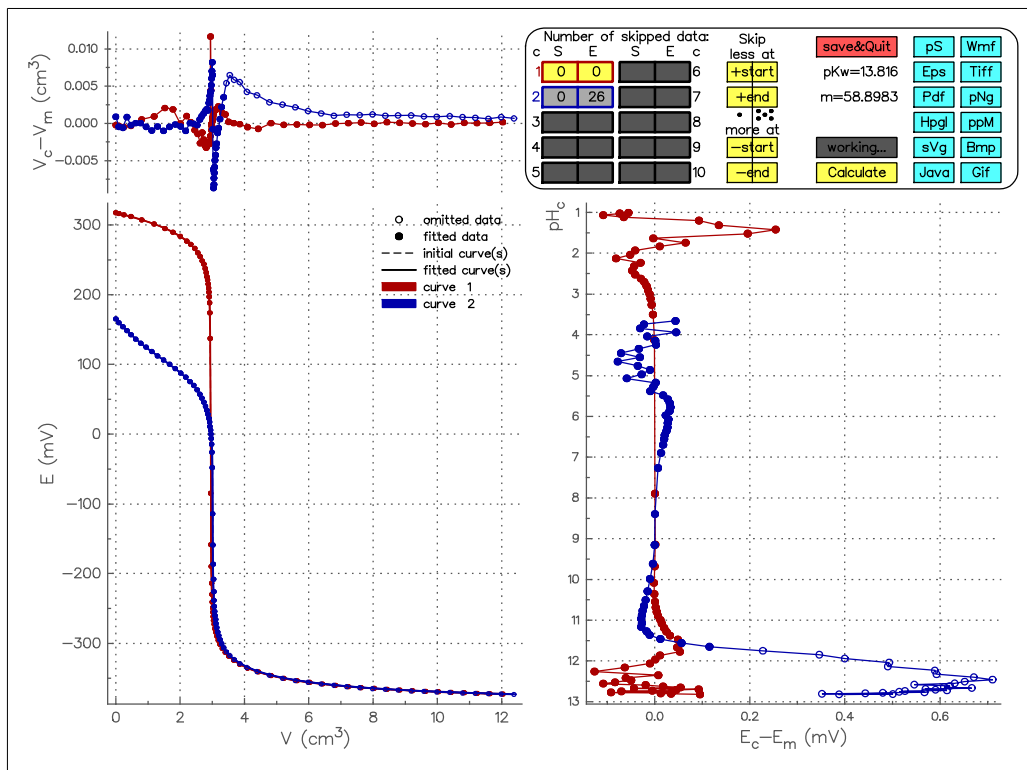
A 4.4. ábráról nyilvánvaló, hogy J_H és J_{OH} illesztése nem tudta leírni a nernst-i viselkedéstől való eltérést, az erős sav – erős bázis titrálási görbén továbbra is szisztematikus és jelentős potenciálkülönbségek vannak. A 4.5. ábra esetében ez a különbség már közelíti a potenciál kísérleti bizonytalanságát, de az illesztés során a meredekség jelentősen változott, vagyis a J_H és az m_E korrelál egymással.

A J_H és J_{OH} illesztésekor a felhasználó joggal elvárhatja, hogy a $|J_H \cdot [H^+]|$ és a $|J_{OH} \cdot \frac{K_w}{[H^+]}|$ kifejezések ne befolyásolják a nernst-i tartományt. Ezt nagyon könnyű ellenőrizni. A referencia példa esetében a végeredményhez tartozó görbéket (ld. a 2.7. ábrát) a `kh1-13e.crv` fájl tartalmazza. Ezt a fájlt megnézve a felhasználó a 7. és 8. oszlopból láthatja, hogy a $2,2 < p[H] < 11,6$ tartományban a számított és mért potenciálok eltérése kisebb a kísérleti bizonytalanságnál, vagyis 0,1 mV-nál. Ahhoz, hogy J_H és J_{OH} ne befolyásolhassa a nernst-i tartományt, a $|J_H \cdot [H^+]| < 0,1 \text{ mV}$ és a $|J_{OH} \cdot \frac{K_w}{[H^+]}| < 0,1 \text{ mV}$ relációknak kell teljesülnie. A



4.4. ábra. A kh113ej1.tid fájl futtatásának munkaablaka.

kh113ej1.tid fájl használatakor $J_H = -50,7$ mV/M és $J_{OH} = 26,0$ mV/M, amelyekkel a fenti relációk a $2,7 < p[H] < 11,4$ tartományban teljesülnek. Hiába van rögzítve a többi paraméter, a J_H és J_{OH} illesztése szükségtelenül szűkíti a Nernst-egyenlet érvényességi tartományát! Ez a tartomány szélein történő $p[H]$ -számítások eredményeit akár néhány század pH-egységgel is megváltoztathatja! A kh113ej2.tid fájl esetén hasonló számolások oda vezetnek, hogy a



4.5. ábra. A kh113ej2.tid fájl futtatásának munkaablaka.

Nernst-egyenlet a $2,6 < p[H] < 11,5$ tartományban érvényes, tehát a hatás ugyanaz: $A J_H$ és J_{OH} illesztése nem javít, hanem ront a kalibráció pontosságán!

Ezek a megfontolások csak a szerzők kísérleti adataira, így az általuk használt elektródokra vonatkoznak, de mindenképpen arra intik a felhasználót, hogy J_H és J_{OH} illesztése előtt győződjön meg arról, hogy az általa használt mérőrendszerben érvényes-e az (F.9) egyenlet.

A J_H és J_{OH} illesztésével kapcsolatban felmerülő problémák miatt a pHCali lehetővé tesz egy interpolációs módszert a $p[H]$ -értékek számolására a nernst-i viselkedéstől eltérő tartományokban. Ezt a módszert a 2.4.3. szakasz már ismertette. Nagyon fontos hangsúlyozni, hogy az interpoláció csak két feltétel teljesülése esetén működhet helyesen:

1. A kalibráció során az adatfájlban lévő első erős sav – erős bázis titrálási görbe ionerőssége és ionerősség beállító sói gyakorlatilag megegyeznek a kalibráció után vizsgálandó rendszerben alkalmazott ionerősséggel és ionerősség beállító sókkal.
2. A nem nernst-i viselkedésű tartományokban az eltérés a Nernst-egyenletről reprodukálható.

A titrálási görbék matematikai leírása

A kalibráció során erős sav – erős bázis és gyenge sav – erős bázis titrálási görbék kísérleti adatait kell értékelni. Ehhez a kísérleti titrálási görbéknek megfelelő számított adatokat kell előállítani a matematikai egyenletek paramétereinek megfelelő változtatásával úgy, hogy a mért és számított adatok közötti különbség a kísérleti bizonytalanságon belül legyen. Ez a függelék a számításokhoz használt egyenleteket vezeti le részletesen.

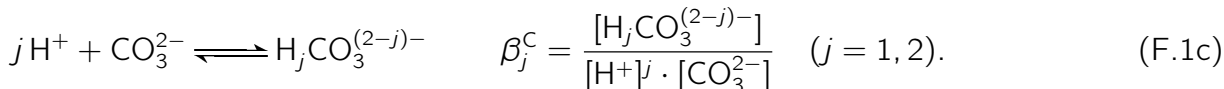
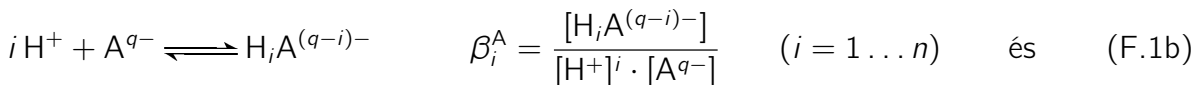
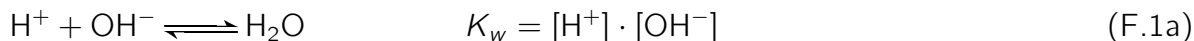
Az erős sav – erős bázis és gyenge sav – erős bázis titrálási görbék matematikailag együtt kezelhetők az alább részletezett módon (a [15] alapján).

F.1. A titrálás egy adott pontjának egyensúlyi állapota

A titrálás alatt csak olyan részecskéket kell figyelembe venni, amelyek felépíthetők a hidrogénion, a savanion, valamint a karbonátion komponensekből. A következő részecskéket¹ (és az

¹A továbbiakban az egyszerűség kedvéért ott is hidrogéniont szerepel, ahol hidroxónium iont kellene feltüntetni.

azokat jellemző egyensúlyi állandókat) kell figyelembe venni minden titrálási pontban:



A fenti egyenletekben

[X] az X részecske egyensúlyi koncentrációját,

H⁺ a hidrogéniont,

OH⁻ a hidroxidiont,

K_w a koncentrációkkal definiált vízionszorzatot (gyakoribb a vízionszorzat negatív logaritmusának, a pK_w-nek a használata),

q a teljesen deprotonált savanion negatív töltéseinek számát,

A^{q-} a gyenge sav q negatív töltésű savanionját,

H_iA^{(q-i)-} a gyenge sav anionjának i-szer protonált formáját,

n a savanion protonálható helyeinek számát,²

β_i^A a gyenge sav i-szer protonált anionjának koncentrációkkal definiált stabilitási szorzatát,

CO₃²⁻ a karbonátiont,

H_jCO₃^{(2-j)-} a hidrogén-karbonát iont (j=1), ill. a szénsavat (j=2) és

β_j^C a hidrogén-karbonát ion (j=1), ill. a szénsav (j=2) koncentrációkkal definiált stabilitási szorzatát jelöli.

²Csak az egyértelműség kedvéért: n nem feltétlenül egyenlő q-val, pl. a glicinát esetében q=1 és n=2.

Az adott titrálási pontban az összes részecske egyensúlyi koncentrációja kifejezhető az (F.1) egyenletek alapján a komponensek egyensúlyi koncentrációja ($[H^+]$, $[A^{q-}]$, $[CO_3^{2-}]$), valamint az egyensúlyi állandók ismeretében:

$$[OH^-] = K_w \cdot [H^+]^{-1} \quad (F.2a)$$

$$[H_i A^{(q-i)-}] = \beta_i^A \cdot [H^+]^i \cdot [A^{q-}] \quad (i = 1 \dots n) \quad \text{és} \quad (F.2b)$$

$$[H_j CO_3^{(2-j)-}] = \beta_j^C \cdot [H^+]^j \cdot [CO_3^{2-}] \quad (j = 1, 2). \quad (F.2c)$$

A komponensek teljes koncentrációi a V_m lúgfogyáshoz tartozó titrálási pontban (1) megadhatók a kísérleti térfogatokkal és analitikai (bemérési) koncentrációkkal, valamint (2) kifejezhetők az egyensúlyi koncentrációkkal is:

$$T_H = \frac{(r \cdot c_a + c_s) \cdot V_0 - c_b \cdot V_m}{V_0 + V_m} = \sum_{i=1}^n i \cdot [H_i A^{(q-i)-}] + \sum_{j=1}^2 j \cdot [H_j CO_3^{(2-j)-}] + [H^+] - [OH^-] \quad (F.3a)$$

$$T_A = \frac{c_a \cdot V_0}{V_0 + V_m} = [A^{q-}] + \sum_{i=1}^n [H_i A^{(q-i)-}], \quad \text{valamint} \quad (F.3b)$$

$$T_C = \frac{c_c \cdot V_m}{V_0 + V_m} = [CO_3^{2-}] + \sum_{j=1}^2 [H_j CO_3^{(2-j)-}], \quad (F.3c)$$

ahol

T_H a hidrogénion teljes koncentrációját,

T_A a gyenge sav anionjának teljes koncentrációját,

T_C a karbonátion teljes koncentrációját,

V_0 a titrálandó oldat kezdeti térfogatát,

V_m a titráló lúg hozzáadott összes térfogatát az adott titrálási pontban (röviden a fogyást),

c_b a bemérési hidroxidion koncentrációt a titráló oldatban,

c_c a karbonácion analitikai koncentrációját a titráló oldatban,

c_a a gyenge sav kezdeti analitikai koncentrációját a titrálandó oldatban,

c_s a hozzáadott erős sav kezdeti analitikai koncentrációját a titrálandó oldatban³ és

r a bemért gyenge sav protonáltsági fokát jelöli.⁴

Ha az egyensúlyi koncentrációkat az (F.2) egyenletekből behelyettesítjük az (F.3) egyenletekbe, majd $[A^{q-}]$ -t és $[CO_3^{2-}]$ -t kiemeljük, akkor a

$$T_H = \sum_{i=1}^n i \cdot \beta_i^A \cdot [H^+]^i \cdot [A^{q-}] + \sum_{j=1}^2 j \cdot \beta_j^C \cdot [H^+]^j \cdot [CO_3^{2-}] + [H^+] - K_w \cdot [H^+]^{-1} \quad (F.4a)$$

$$T_A = [A^{q-}] \cdot \left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i^A \cdot [H^+]^i \right) \quad (F.4b)$$

$$T_C = [CO_3^{2-}] \cdot \left(1 + \sum_{j=1}^2 \beta_j^C \cdot [H^+]^j \right) \quad (F.4c)$$

egyenletekhez jutunk. Ez a három egyenlet három ismeretlent tartalmaz (a három komponens egyensúlyi koncentrációját), ha ismertek az egyensúlyi állandók és a teljes koncentrációk értékei. Megfelelő numerikus módszerekkel az (F.4) egyenletekből a $[H^+]$, az $[A^{q-}]$ és a $[CO_3^{2-}]$ értékei kiszámíthatók, majd az (F.2) egyenletek segítségével bármelyik részecske egyensúlyi koncentrációja megadható.

³Más szóval az a sav koncentráció, ami *nem* a gyenge savval együtt, ahhoz kötve lett bemérve.

⁴Ez azt jelenti, hogy a gyenge sav anionjának bemérése $H_r A^{(q-r)-}$ formában történt. Pl. a KH-ftalát esetében $q=2$, de $r=1$.

F.2. A hidrogénion koncentrációjának számítása a titrálás egy adott pontjában

Kifejezve $[A^{q-}]$ értékét az (F.4b), valamint $[\text{CO}_3^{2-}]$ értékét az (F.4c) egyenletekből, majd ezeket behelyettesítve az (F.4a) egyenletbe, a kapott egyenlet egyik oldalát nullára rendezve és a $[\text{H}^+]$ -val szorozva a

$$T_A \cdot \frac{\sum_{i=1}^n i \cdot \beta_i^A \cdot [\text{H}^+]^{i+1}}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i^A \cdot [\text{H}^+]^i} + T_C \cdot \frac{\sum_{j=1}^2 j \cdot \beta_j^C \cdot [\text{H}^+]^{j+1}}{1 + \sum_{j=1}^2 \beta_j^C \cdot [\text{H}^+]^j} + [\text{H}^+]^2 - T_H \cdot [\text{H}^+] - K_w = 0 \quad (\text{F.5})$$

egyenlethez jutunk. A teljes koncentrációkat az (F.3) egyenletekből a kísérleti térfogatokkal és a bemérési koncentrációkkal helyettesítve az (F.5) egyenletet a végső formára hozhatjuk:

$$0 = \frac{c_a \cdot V_0}{V_0 + V_m} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n i \cdot \beta_i^A \cdot [\text{H}^+]^{i+1}}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i^A \cdot [\text{H}^+]^i} + \frac{c_c \cdot V_m}{V_0 + V_m} \cdot \frac{\sum_{j=1}^2 j \cdot \beta_j^C \cdot [\text{H}^+]^{j+1}}{1 + \sum_{j=1}^2 \beta_j^C \cdot [\text{H}^+]^j} +$$

$$[\text{H}^+]^2 - \frac{(r \cdot c_a + c_s) \cdot V_0 - c_b \cdot V_m}{V_0 + V_m} \cdot [\text{H}^+] - K_w. \quad (\text{F.6})$$

Az (F.6) implicit egyenlet adja meg a pontos összefüggést a titrálás egy adott pontjában a fogyás (V_m) és a hidrogénion koncentrációja ($[\text{H}^+]$) között. Az egyenlet többi paramétere (β_i^A -k, β_j^C -k, K_w , V_0 , c_a , c_s , c_b és c_c) ismeretében a fogyásból a $[\text{H}^+]$ kiszámítható.

Az (F.6) egyenlet nem alakítható át explicit formára a hidrogénion koncentrációjára nézve, ezért az egyenlet megoldásához numerikus módszereket kell használni. Viszonylag könnyen

bizonyítható, hogy az egyenletnek adott V_m érték és ismert paraméter értékek mellett egy és csak egy pozitív gyöke van a $[H^+]$ -ra nézve, amely akár a felező, akár a módosított szelő módszerrel [16] tetszőleges pontossággal meghatározható.

F.3. A titrálási görbe egy adott pontjának számítása

A kísérleti titrálási görbe vagy mért potenciálokat, vagy mért pH -kat jelent a térfogat függvényében ($E_m - V_m$ vagy $pH_m - V_m$). A számított titrálási görbe a kísérletileg meghatározott térfogatokból számítja a potenciált ($E_c - V_m$) vagy a pH -t ($pH_c - V_m$).

F.3.1. A pH és a potenciál különböző definíciói

A pH definícióját Sørensen adta meg az 1900-as évek elején, mint a hidroxidion aktivitásának negatív logaritmusát. Azonban az analitikai eljárások, így a pH -metria is koncentrációk meghatározására törekszik, ezért a definíció megszületése óta kialakult több, a gyakorlatban elterjedtebb, de egymással nem egyenértékű értelmezése is a pH jelölésnek. Ugyanígy a *potenciál* kifejezés is több értelemmel bírhat. Ez a többértelműség sok problémát okoz ma is, ezért a félreértések elkerülése végett bevezetjük a következő jelöléseket:

pH_a jelöli a hidrogénion *aktivitásának* negatív logaritmusát ($pH_a = -\lg a_{H^+}$).

$p[H]$ jelöli a hidrogénion *koncentrációjának* negatív logaritmusát ($p[H] = -\lg [H^+]$).

pH_m jelöli a pH *mért értékét*, vagyis ez a mérőműszer által mutatott érték.

pH_c jelöli a pH térfogatból és a titrálási görbét meghatározó egyéb paraméterek aktuális számértékeiből *számított értékét*, vagyis a pH_m számolt analógját.⁵

pH jelenti a fogalom általános használatát (pl. olyan szóösszetételekben, mint a pH -metria, pH -érzékeny, stb.).

E_m jelöli a *mért potenciált*, vagyis ez a mérőműszer által mutatott érték.

⁵A pH_c nem egyenlő $p[H]$ -val, amint azt az (F.11) és az (F.12) egyenletek mutatni fogják.

E_c jelöli a térfogatból és a titrálási görbét meghatározó egyéb paraméterek aktuális értékeiből számított potenciál értéket, vagyis az E_m számolt analógját,

F.3.2. A potenciál számítása

A Nernst-egyenlet alapján az elméleti elektródpotenciál (E_t) az

$$E_t = E^\ominus + \frac{\ln 10 \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \lg a_{H^+} \quad (F.7)$$

egyenlettel adható meg, ahol

$E^\ominus$ a hidrogénelektrod standard elektódpotenciálja, értéke definíciószerűen 0 V,

R az egyetemes gázállandó,

T a termodinamikai hőmérséklet,

z a hidrogénion töltése (értéke +1),

F a Faraday-állandó (értéke 96485,31 C/mol) és

a_{H^+} a hidrogénion aktivitása (definiáló egyenlete: $a_{H^+} = \gamma_{\pm} \cdot [H^+]$, ahol $\gamma_{\pm}$ az *oldat* közepes aktivitási együtthatója).

A gyakorlatban az (F.7) egyenlettel teljesen analóg módon kezelik a számított potenciálokat az

$$E_c = E' + m_E \cdot \lg [H^+] \quad (= E_c^N) \quad (F.8)$$

egyenlet alapján, ahol E' és m_E empirikus állandók, az első nevezhető formális standard potenciálnak, míg a második aktuális meredekségnek. Ahol szükséges, a számított potenciálra az E_c^N jelölés kiemeli, hogy *csak* a Nernst-egyenlet alapján történt a számítás, kiegészítő empirikus tagok nélkül (ld. az (F.9) egyenletet alább).

Az E' magában foglalja a referencia elektród potenciálját, a diffúziós potenciált és a vizsgált oldat közepes aktivitási koefficiensét is, így ezeknek a mérések során állandóknak kell lenniük.

Megfelelő referencia elektród választásával, valamint az állandó ionerősség alkalmas sóval történő beállításával ez általában elérhető. Másrészt, a kísérleti adatokból számolható m_E mutatja meg, hogy milyen mértékben ideális a használt hidrogénionra szelektív elektród. Minél inkább teljesül az $m_E = \frac{\ln 10 \cdot R \cdot T}{z \cdot F}$ egyenlőség, annál inkább „nernst-i” viselkedésű az elektród.

A gyakorlatban csak egy bizonyos pH-tartományban teljesül szigorúan E' és m_E állandósága, vagyis az egyenes arányosság E_m és $\lg [H^+]$ között. Az ettől való eltérés figyelembevétele a mai napig is [2] alapján történik, amely szerint az (F.8) egyenletet additív tagokkal kell kiegészíteni:

$$E_c = E' + m_E \cdot \lg [H^+] + J_H \cdot [H^+] + J_{OH} \cdot \frac{K_w}{[H^+]}, \quad (F.9)$$

ahol J_H és J_{OH} empirikus állandók, bár közelítő értéküket elméleti számításokkal is meg lehet becsülni [2].

Összefoglalva, az (F.6) és (F.9) egyenletek alapján a számított titrálási görbe ($E_c - V_m$) bármely pontját ki lehet számítani: $E_c = f(\text{paraméterek}, V_m)$, ahol a paraméterek a β_i^A -k, β_j^C -k, K_w , V_0 , c_a , c_s , c_b , c_c , E' , m_E , J_H és J_{OH} lehetnek.

F.3.3. A pH számítása

A pH-metriás készülékek általában nem a mért potenciált adják meg, hanem az előzetes (általában egy vagy két pufferen alapuló) kalibráció alapján számolnak egy pH_m értéket a valójában mért potenciálból és ezt tárolják és/vagy jelzik ki. Akárhogyan történik az előzetes kalibráció, a mérőműszer egy

$$pH_m = a_1 + a_2 \cdot E_m \quad (F.10)$$

típusú egyenes egyenletével számolja a pH_m értéket, ahol a_1 és a_2 a mérőműszer előzetes kalibrációja során meghatározott, a műszer által tárolt állandók, ideális esetben $a_2 = -\frac{z \cdot F}{\ln 10 \cdot R \cdot T}$.⁶

⁶Az a_1 és a_2 állandók értékeit könnyen meg lehet határozni, ha a mérés során mind az E_m -et, mind a pH_m -et tárolják.

Az (F.10) egyenlettel analóg módon kell számolni a pH_c értékét is az (F.8) behelyettesítésével:

$$pH_c = a_1 + a_2 \cdot E_c = (a_1 + a_2 \cdot E') + (a_2 \cdot m_E) \cdot \lg [H^+] = I_d + m_p \cdot \lg [H^+] \quad (= pH_c^N), \quad (F.11)$$

ahol m_p értéke ideális „nernst-i” viselkedés esetén -1 , I_d pedig egy empirikus állandó. Az előző nevezhető aktuális relatív meredekségnek, míg az utóbbit az irodalom Irving-faktornak hívja [17].⁷ Ezek a paraméterek kiszámíthatóak akkor is, ha a potenciál lett mérve: $I_d = a_1 + a_2 \cdot E'$ és $m_p = a_2 \cdot m_E$. Ahol szükséges, a számított pH -ra a pH_c^N jelölés kiemeli, hogy csak a Nernst-egyenlet alapján történt a számítás, kiegészítő empirikus tagok nélkül (ld. az (F.12) egyenletet alább).

A vizsgálható pH -tartomány a pH mérése esetén is kiterjeszthető az (F.9) egyenlettel analóg módon:

$$pH_c = I_d + m_p \cdot \lg [H^+] + J_H^p \cdot [H^+] + J_{OH}^p \cdot \frac{K_w}{[H^+]}, \quad (F.12)$$

ahol J_H^p és J_{OH}^p empirikus állandók, könnyen belátható, hogy $J_H^p = a_2 \cdot J_H$ és $J_{OH}^p = a_2 \cdot J_{OH}$.

A pH számolását matematikai formában röviden összefoglalva: az (F.6) és (F.12) egyenletek alapján a számított titrálási görbe ($pH_c - V_m$) bármely pontját ki lehet számítani:

$pH_c = f(\text{paraméterek}, V_m)$, ahol a paraméterek a β_i^A -k, β_j^C -k, K_w , V_0 , c_a , c_s , c_b , c_c , I_d , m_p , J_H^p és J_{OH}^p lehetnek.

F.4. A paraméterek értékeinek meghatározása

Egy pH -metriás mérőrendszer pontos kalibrációjának a célja két részre bontható. (1) Először a paraméterek pontos számértékeit kell meghatározni, majd (2) ezek ismeretében bármely (nem

⁷Meg kell jegyezni, hogy az Irving-faktor [17] által megadott levezetése eleve feltételezi a mérőelektród ideális „nernst-i” viselkedését ($m_p = -1$) és csak a diffúziós potenciált veszi figyelembe. Azonban a fentiekből is látható, hogy a $\gamma_{\pm}$ értéke is befolyásolja I_d értékét.

a kalibrációhoz használt!) titrálási görbe bármely pontjában a $p[H] - V_m$ értékek kiszámíthatók és bemenő adatként megadhatók az egyensúlyi rendszert értékelő további programok (pl. [18]) számára.

A fentiek alapján megadott paraméter értékekkel bármely titrálási görbe számítható. A szükséges paraméterek értékei számíthatók a

$$S(\beta_i^A, \beta_j^C, K_w, V_0, c_a, c_s, c_b, c_c, E', m_E, J_H, J_{OH}) = \sum_{k=1}^p w_k \cdot (E_{m,k} - E_{c,k})^2 \quad \text{vagy} \quad (F.13a)$$

$$S(\beta_i^A, \beta_j^C, K_w, V_0, c_a, c_s, c_b, c_c, I_d, m_p, J_H^p, J_{OH}^p) = \sum_{k=1}^p w_k \cdot (pH_{m,k} - pH_{c,k})^2 \quad (F.13b)$$

$(i = 1 \dots n, j = 1 \dots 2)$

módon definiált négyzetösszegfüggvény minimalizálásával. A fenti egyenletekben p a titrálási adatpárok száma a kalibrációhoz használt összes titrálási görbén, w_k a k -adik mért pont (E_m vagy pH_m) súlyfaktora és a k index általában a k -adik titrálási pontra utal.

Az (F.13) egyenletekkel definiált négyzetösszegfüggvény csak a mért potenciál vagy pH kísérleti hibáját tudja figyelembe venni, a térfogat hibáját nem. Ennek figyelembevételéhez a négyzetösszegfüggvény definícióját módosítani kell a következő formára:

$$S(\beta_i^A, \beta_j^C, K_w, V_0, c_a, c_s, c_b, c_c, V_{c,l}, E', m_E, J_H, J_{OH}) = \sum_{k=1}^p (w_k^y \cdot (E_{m,k} - E_{c,k})^2 + w_k^x \cdot (V_{m,k} - V_{c,k})^2) \quad \text{vagy} \quad (F.14a)$$

$$S(\beta_i^A, \beta_j^C, K_w, V_0, c_a, c_s, c_b, c_c, V_{c,l}, I_d, m_p, J_H^p, J_{OH}^p) = \sum_{k=1}^p (w_k^y \cdot (pH_{m,k} - pH_{c,k})^2 + w_k^x \cdot (V_{m,k} - V_{c,k})^2) \quad (F.14b)$$

$(i = 1 \dots n, j = 1 \dots 2, l = 1 \dots p),$

ahol V_c a számított térfogat, w^x a térfogat súlyfaktora és w^y a potenciál vagy pH súlyfaktora. Az (F.14) egyenletek lehetővé teszik, hogy ún. ortogonális illesztéssel történjen a paraméterek értékeinek számítása.

A szokásos kalibrációs eljárásokban β_j^C -k, V_0 , c_a és esetleg β_i^A -k jól ismertek, így a kalibrálás során a cél K_w , c_s , c_b , c_c (és esetleg β_i^A -k) értékeinek meghatározása. Ezek mellett E' , m_E , J_H és J_{OH} értékei határozandók meg potenciál mérése esetén, vagy I_d , m_p , J_H^p és J_{OH}^p értékei pH -mérés esetén. Ezen paraméterek ismeretében bármely E_m vagy pH_m érték átszámítható $\rho[H]$ értékre, amelyekre alkalmazhatók a kémiai egyensúlyokat leíró egyenletek.

Jelölések és definíciók

A zárójelben lévő szám megadja azt az oldalszámot, ahol a jelölés vagy definíció legfőbb használata található, vagy az adott oldal részletesebb magyarázatot tartalmaz.

Jelölések:

a_1	(113. oldal)
pH-mérő műszer által a mért potenciálból a pH számítására használt állandó.	
a_2	(113. oldal)
pH-mérő műszer által a mért potenciálból a pH számítására használt állandó.	
a_{H^+}	(112. oldal)
A hidrogénion aktivitása.	
A^{q-}	(107. oldal)
A gyenge sav q negatív töltésű savanionja.	
β_i^A	(107. oldal)
A gyenge sav i -szer protonált anionjának koncentrációkkal definiált stabilitási szorzata.	

β_j^C	(107. oldal)
A hidrogén-karbonát ion ($j=1$), ill. a szén-sav ($j=2$) koncentrációkkal definiált stabilitási szorzata.	
c_a	(109. oldal)
A gyenge sav kezdeti analitikai koncentrációja a titrálandó oldatban.	
c_b	(109. oldal)
A bemérési hidroxidion koncentráció a titráló oldatban.	
c_c	(109. oldal)
A karbonátion analitikai koncentrációja a titráló oldatban.	
CO_3^{2-}	(107. oldal)
A karbonátion.	

C_s	(109. oldal)
A hozzáadott erős sav kezdeti analitikai koncentrációja a titrálandó oldatban.	
E'	(112. oldal)
Empirikus állandó (formális standard potenciál).	
$E^\ominus$	(112. oldal)
A hidrogénelektród standard elektódpotenciálja.	
E_c	(112. oldal)
Az E_m számításokkal meghatározott analóg értékét jelenti.	
E_c^N	(112. oldal)
Az E_m számításokkal meghatározott analóg értékét jelenti, kiemelve, hogy csak a Nernst-egyenlettel történt a számítás.	
E_m	(111. oldal)
A mérőműszer által mutatott potenciál érték.	
F	(112. oldal)
A Faraday-állandó.	
$\gamma_{\pm}$	(112. oldal)
Az oldat közepes aktivitási együtthatója.	
H^+	(107. oldal)
A hidrogénion.	

$H_iA^{(q-i)-}$	(107. oldal)
A gyenge sav anionjának i -szer protonált formája.	
$H_jCO_3^{(2-j)-}$	(107. oldal)
A hidrogén-karbonát ion ($j=1$), ill. a szénsav ($j=2$).	
I_d	(114. oldal)
Empirikus állandó (Irving-faktor).	
J_H	(113. oldal)
Empirikus állandó az ún. savhiba figyelembevételére potenciál mérése esetén.	
J_{OH}	(113. oldal)
Empirikus állandó az ún. lúghiba figyelembevételére potenciál mérése esetén.	
J_H^p	(114. oldal)
Empirikus állandó az ún. savhiba figyelembevételére pH mérése esetén.	
J_{OH}^p	(114. oldal)
Empirikus állandó az ún. lúghiba figyelembevételére pH mérése esetén.	
K_w	(107. oldal)
A koncentrációkkal definiált vízionszorzat jele.	
m_E	(112. oldal)
Empirikus állandó (aktuális meredekség).	

m_p (114. oldal)
 Empirikus állandó (aktuális relatív meredekség).

n (107. oldal)
 A savanion protonálható helyeinek száma.

OH^- (107. oldal)
 A hidroxidion.

p (115. oldal)
 A titrálási adatpárok száma a kalibrációhoz használt összes titrálási görbén.

pH (111. oldal)
 A pH-fogalom általános használatát jelenti.

pH_a (111. oldal)
 A hidrogénion aktivitásának negatív logaritmus.

$p[\text{H}]$ (111. oldal)
 A hidrogénion koncentrációjának negatív logaritmus.

pH_c (111. oldal)
 A pH_m számításokkal meghatározható analóg értékét jelenti.

pH_c^N (114. oldal)
 A pH_m számításokkal meghatározott analóg értékét jelenti, kiemelve, hogy csak a Nernst-egyenlettel történt a számítás.

pH_m (111. oldal)
 A mérőműszer által mutatott pH-érték.

pK_w (107. oldal)
 A koncentrációkkal definiált vízionszorzat negatív logaritmus.

q (107. oldal)
 A teljesen deprotonált savanion negatív töltéseinek száma. Kalibrációra csak olyan vegyület használható, amelyben q értéke valóban kis szám.

R (112. oldal)
 Az egyetemes gázállandó jele.

r (109. oldal)
 A bemért gyenge sav protonáltsági foka.

S (115. oldal)
 A négyzetösszegfüggvény jele.

σ^x (27. oldal)
 A mért térfogat kísérleti bizonytalanságának jele.

σ^y (26. oldal)
 A mért potenciál (vagy pH) kísérleti bizonytalanságának jele.

T (112. oldal)
 A termodinamikai hőmérséklet jele.

T_A	(108. oldal)
A gyenge sav anionjának teljes koncentrációja.	
T_C	(108. oldal)
A karbonátion teljes koncentrációja.	
T_H	(108. oldal)
A hidrogénion teljes koncentrációja.	
V_0	(109. oldal)
A titrálandó oldat kezdeti térfogata.	
V_c	(116. oldal)
A számított térfogat.	
V_m	(109. oldal)
A titráló lúg hozzáadott összes térfogata az adott titrálási pontban.	
w	(115. oldal)
A súlyfaktor jele.	
w_R	(30. oldal)
A relatív súlyfaktor jele.	
w^x	(116. oldal)
A térfogat súlyfaktorának jele.	
w^y	(116. oldal)
A potenciál vagy pH súlyfaktorának jele.	
[X]	(107. oldal)
Az X részecske egyensúlyi koncentrációja.	

z	(112. oldal)
A hidrogénion töltése.	
Definíciók:	
ablak mód	(11. oldal)
A pHCali ablakban megnyitott, grafikus felületről indítható változata.	
adatállomány	(11. oldal)
Ld. szövegfájl.	
adatfájl	(11. oldal)
Ld. szövegfájl.	
állomány	(11. oldal)
A fájl magyarosabb szinonimája.	
fájl	(11. oldal)
A számítógép tárolójában (általában a merevlemezen) elhelyezett adatok olyan összessége, amelyekre egy névvel lehet hivatkozni.	
fájlválasztó ablak	(42. oldal)
A feladat alapnevének (ld. TASKNAME) módosítását szolgáló ablak.	
képfájl	(11. oldal)
A képernyőn és/vagy nyomtatón megjeleníthető kép adatait tartalmazó fájl.	
kezelőpanel	(48. oldal)
A munkaablak jobb felső része. Az újrailleszt-	

tésekhez az illesztés végrehajtását, valamint mérési adatok bevétele/elhagyását teszi lehetővé.	A relatív súlyfaktor az adott titrálási pont hozzájárulását határozza meg.
konzol mód (11. oldal)	RGB-szín (33. oldal)
A pHCali grafikus ablakban megnyitott, karakteres felületről indítható változata.	Egy módszer színek definiálására. A módszer minden színt három komponensre (piros, zöld és kék) bont fel és ezek intenzitását kell megadni.
munkaablak (45. oldal)	szövegfájl (11. oldal)
Az illesztés végrehajtását, valamint mérési adatok bevétele/elhagyását szolgáló ablak.	Olyan fájl, ami csak megjeleníthető karaktereket tartalmaz, vagyis a billentyűzeten megtalálható betűket, számokat és egyéb írásjeleket. Általában számadatok és egyszerűbb szövegek tárolására használhatók. Szerkesztésük ún. ASCII-editorokkal történik (pl. DOS alatt <i>edit.com</i> , Windows alatt a Jegyzettömb és Linux alatt a <i>gvim</i>), <i>szövegszerkesztőkkel (pl. Word) nem tanácsos megváltoztatni azokat.</i>
ortogonális illesztés (11. oldal)	szöveg mód (11. oldal)
A paraméterbecslő eljárások általában pontosnak tekintik a független változó értékeit és minden hibát a függő változó értékeihez rendelnek hozzá. Ezzel szemben az ortogonális illesztő eljárások mindkét változó hibáit képesek kezelni, ha mind a függő, mind a független változó kísérleti bizonytalansága adott.	A pHCali teljes képernyős, karakteres felületről indítható változata.
paramétermódosító ablak (43. oldal)	TASKNAME (20. oldal)
A paraméterek kezdeti értékének és illesztési státuszának módosítását szolgáló ablak.	Az aktuális feladathoz a felhasználó által választott alapnév.
PROGNAME (62. oldal)	
A használt futtatható fájl neve.	
relatív súlyfaktor (30. oldal)	

Irodalomjegyzék

- [1] Gran, G., *Determination of the Equivalence Point in Potentiometric Titrations*, Analyst, **77**, 661, 1952.
- [2] Rosotti, F. J. C. and Rosotti, H. S., *The determination of stability constants*, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1961.
- [3] Biedermann, G. and Sillén, L. G., , Arkiv Kemi, **5**, 425, 1953.
- [4] Rosotti, F. J. C. and Rosotti, H. S., *Equilibrium Studies of Polyanions: I. Isopolyvanadates in Acid Media.*, Acta. Chem. Scand., **10**, 957, 1956.
- [5] de Levie R., *Principles of Quantitative chemical Analysis*, McGraw-Hill Companies, Inc., 1998.
- [6] Ingman F., Still E., *Graphic method for the determination of titration end-points*, Talanta, **13**, 1431, 1966.
- [7] Johansson A., *Automatic titration by stepwise addition of equal volumes of titrant*, Analyst, **95**, 535, 1970.
- [8] Midgley D., McCallum C., *Improved linear titration plots for weak-acid titrations*, Talanta, **21**, 723, 1974.

- [9] Schwartz L. M., *Advances in acid-base Gran plot technology*, J. Chem. Educ., **64**, 947, 1987.
- [10] GNU Compiler Collection
Honlap: <http://gcc.gnu.org/>
- [11] Boggs P. T., Byrd R. H., Rogers J. E., Schnabel R. B., *User's Reference Guide for ODR-PACK Version 2.01 Software for Weighted Orthogonal Distance Regression*, National Institute of Standards and Technology, NISTIR 4834, 1992.
Honlap: <http://www.boulder.nist.gov/mcsd/Staff/JRogers/odrpac.html> vagy
<http://www.netlib.org/>
- [12] Page C. G., *Professional Programmer's Guide to Fortran 77*, University of Leicester, UK, 2001.
Honlap: <http://www.star.le.ac.uk/~cgp/fortran.html> vagy
<http://www.fortran.com/>
- [13] Chievers I. D., Sleightholme J., *Interactive Fortran 77*, University of London Computer Centre, UK, 1984.
Honlap: <http://www.kcl.ac.uk/kis/support/cit/fortran/f77book.pdf> vagy
<http://www.fortran.com/>
- [14] Michels H., *DISLIN, the scientific data plotting software*
Honlap: <http://www.mps.mpg.de/dislin/>
- [15] Nagypál I., Beck, M., *Chemistry of Complex Equilibria* Ellis-Horwood, Chicester, **1990**, 4. fejezet, 136. oldal.

- [16] Press W. H., Flannery B. P., Teukolsky S. A., Vetterling W. T., *Numerical Recipes in Pascal, The Art of Scientific Computing.*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
Honlap: <http://www.nr.com/>
- [17] Irving, H. M., Miles, M. G and Pettit, L. D., *A Study of Some Problems in Determining Stoichiometric Proton Dissociation Constants of Complexes by Potentiometric Titrations Using A Glass Electrode*, Anal. Chim. Acta, **38**, 475, 1967.
- [18] Zékány L., Nagypál I., Peintler G., *PSEQUAD for Chemical Equilibria*, Update 5.01, 2001.
- [19] IUPAC-Academic Software, *Stability Constants Database* Release 2, Otley, 1996.