จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนวิจัยรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานผลการวิจัย

การศึกษาการรับ-จ่ายโปรตอนของสารประกอบโนเวลอะมิโนแอซิด

โดย

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตุลาคม 2538

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณฝ่ายวิจัยจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่มอบทุนวิจัยรัชดาภิเษกสมโภชเพื่องานวิจัยครั้งนี้ ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้การสนับสนุนด้านสถานที่ และขอขอบคุณ รศ.ดร. อนันตสิน เตชะกำพุช ประธานกรรมการพิจารณาทุนวิจัยรัชดาภิเษกสมโภชที่ได้เสนอแนะและให้ข้อคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ในเรื่องของทุนวิจัย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชื่อโครงการ การศึกษาการรับ-จ่ายโปรตรอนของสารประกอบโนเวลอะมิโนแอซิด
ชื่อผู้วิจัย รศ.ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์
เดือนและปีที่ทำวิจัยเสร็จ ตุลาคม 2538

บทคัดย่อ

ค่าคงที่สมดุลระหว่างสปีชีส์ต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการรับและจ่ายโปรตอนของสารประกอบแอล-4-ไฮดรอกซีโพรลีน กรดแอล-ไพเพอโคลิก สารประกอบแอล-2-(เทอร์เชียรี-บิลทิล)ไกลซีน ในสารละลาย 0.1 M โปแตสเซียมไนเตรต และ สารประกอบเอ็น-ที-บ๊อค-แอล-3-(2-แนพทิล)อะลานีน สารประกอบเอ็น-ที-บ๊อค-แอล-โฮโมฟีนิล-อะมีน สารประกอบไพโรล-2-คาร์บอกไซลิคแอซิด ในสารละลาย 0.01 M เตตระเมททิลแอมโมเนียมคลอไรด์ในเมทานอล โดยวิธีโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน ณ. อุณหภูมิ $25 \pm 0.1\ ^{\circ}C$ ค่าเทอร์โมไดนามิกส์ของสารประกอบแอล-4-ไฮดรอกซีโพรลีนในสารละลาย 0.1 M โปแตสเซียมไนเตรต หาได้โดยการประเมินจากค่าคงที่สมดุลเคมี ณ.อุณหภูมิที่แตกต่างกัน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Project Title	A Study of Protonation and Deprotonation of the Novel Amino Acids
Name of the Investigator	Assoc.Prof. Dr. Vithaya Ruangpornvisuti
Year	October 1995

Abstract

Protonation and deprotonation constants of L-4-hydroxyproline, L-pipecolic acid and L-2-(t-butyl)glycine in 0.1 M potassium nitrate solution and N-t-Boc-L-3-(2-naphthyl) alanine, N-t-Boc-L-homophenyl-amine and pyrrole-2-carboxylic acid in 0.01 M tetramethylammoniumchloride in methanol were determined by potentiometric titration method at $25 \pm 0.1\ ^{\circ}C$. Thermodynamics terms of L-4-hydroxyproline in 0.1 M potassium nitrate were evaluated from the equilibrium constants at various temperatures.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ii
บทคัดย่อภาษาไทย	iii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iv
สารบัญ	v
รายการตารางประกอบ	vii
รายการรูปภาพประกอบ	ix
บทที่ 1 : บทนำ	
1.1 โครงสร้างของสารประกอบอะมิโนแอซิด	1
1.2 สมดุลเคมีของสารละลายอะมิโนแอซิด	3
1.3 ธรรมชาติของลิแกนด์	4
1.4 สารละลายแบ็คกราวด์อิเล็กโทรไลต์	5
1.5 โครงสร้างของสารประกอบโนเวลอะมิโนแอซิด	5
บทที่ 2 : ทฤษฎี	
2.1 ค่าคงที่สมดุลเคมี	8
2.1.1 ค่าคงที่สมดุลเคมีแบบขั้น	8
2.1.2 ค่าคงที่สมดุลเคมีแบบสะสม	8
2.2 เทอร์โมไดนามิกส์ของสมดุลเคมี	9
2.2.1 ค่าพลังงานอิสระ	9
2.2.2 ค่าเอ็นทัลปี	10
2.2.3 ค่าเอ็นโทรปี	11
2.3 การกระจายตัวของสปีชีส์และค่าคงที่สมดุลเคมี	11
บทที่ 3 : การทดลอง	
3.1 เครื่องมือการทดลอง	14
3.2 สารเคมี	15
3.3 การเตรียมสารละลาย	15
3.4 การไทเทรชัน	16
3.5 ผลการทดสอบการละลาย	17

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4 : ผลการทดลอง
4.1 การทดลองในระบบสารละลายน้ำ 18
4.2 การทดลองในระบบสารละลายเมทานอล 23
บทที่ 5 : ผลการวิจัยและการอภิปรายผล 29
บทที่ 6 : ข้อสรุป 37
ข้อเสนอแนะสำหรับงานภายหน้า 42
เอกสารอ้างอิง 43
ภาคผนวก โปรแกรม Superquad 44
ประวัติและผลงานของผู้ทำวิจัย 72

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการตารางประกอบ

ตารางที่ หน้า

2.1 แสดงค่าคงที่สมดุลเคมีการรวมตัวกับโปรตอนของสารประกอบ EDTA ในรูปแบบที่แตกตัวเป็นไอออนประจุลบ (Y^{4-}) ในสารละลาย 0.1 KNO_3 ณ.อุณหภูมิ 20 °C 12

4.1 แสดงช่วงการไทเทรชันที่อุณหภูมิ 293 °K 18

4.2 แสดงช่วงการไทเทรชันที่อุณหภูมิ 298 °K 18

4.3 แสดงช่วงการไทเทรชันที่อุณหภูมิ 303 °K 18

4.4 แสดงช่วงของการไทเทรชันของสารประกอบ L-pipecolic acid ณ.อุณหภูมิ 298 °K 19

4.5 แสดงช่วงของการไทเทรชันของสารประกอบ N-t-Boc-L-3(2-naphthyl)alanine ณ.อุณหภูมิ 298 °K 23

4.6 แสดงช่วงของการไทเทรชันของสารประกอบ N-t-Boc-L-homophenylalanine ณ.อุณหภูมิ 298 °K 23

4.7 แสดงช่วงของการไทเทรชันของสารประกอบ pyrrole-2-carboxylic acid ณ.อุณหภูมิ 298 °K 24

5.1 แสดงค่าคงที่ของการเกิดสมดุลของสารประกอบ L-4-hydroxyproline ค่าคงที่ของการแตกตัวของน้ำและค่า E° ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ.ที่อุณหภูมิต่าง ๆ 28

5.2 แสดงผลการคำนวณค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ณ.อุณหภูมิ 298 °K 30

5.3 แสดงค่าคงที่ของการเกิดสมดุลของสารประกอบ L-pipecolic acid และ L-2-(t-butyl)glycine ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ.ที่อุณหภูมิ 298 °K 30

5.4 แสดงค่าคงที่ของการเกิดสมดุลของสารประกอบ N-t-Boc-L-3(2-naphthyl) alanine, N-t-Boc-L-homophenylalanine และ pyrrole-2-carboxylic acid ในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl ณ.ที่อุณหภูมิ 298 °K 33

6.1 แสดงค่าคงที่ของการเกิดสมดุลของสารประกอบโนเวลอะมิโนแอซิด ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ.ที่อุณหภูมิ 298 °K 37

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ หน้า

6.2 แสดงค่าคงที่ของการเกิดสมดุลของสารประกอบโนเวลอะมิโนแอซิด ในสารละลายเมทานอล 0.01 M Me_4NCl ณ.ที่อุณหภูมิ 298 °K 37

6.3 แสดงค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ณ.อุณหภูมิ 298 °K 41

6.4 แสดงสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบโนเวลอะมิโนแอซิดที่เกิดขึ้นในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ภายใต้ค่าพีเอชของสารละลายที่แตกต่างกัน 41

6.5 แสดงสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบโนเวลอะมิโนแอซิดที่เกิดขึ้นในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl / MeOH ภายใต้ค่าพีเอชของสารละลายที่แตกต่างกัน 42

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการรูปภาพประกอบ

รูปที่ หน้า

1.1 แสดงตำแหน่งโปรตอนกรดบนสารประกอบอะมิโนแอซิด (ก) และตำแหน่งโปรตอนที่สามารถเกาะติดกับไนโตรเจน (ข) เมื่อ R เป็นไฮโดรเจนหรือกลุ่มอัลคิล 2

1.2 แสดงโครงสร้างของสารประกอบไกลซีนภายใต้สารละลายน้ำหรือสารละลายที่มีโปรตอน 2

1.3 แสดงโครงสร้างของอะมิโนแอซิดที่เกิดขึ้นในสารละลายโปรตอน 3

1.4 แสดงโครงสร้าง (ก) สารประกอบคราวน์อีเธอร์ (ข) สารประกอบอะมีน และ (ค) สารประกอบไธโออีเธอร์ 4

2.1 แสดงพลอตระหว่าง ln K กับ 1/T 10

2.2 แสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบ EDTA ที่เกิดขึ้นในในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ. อุณหภูมิ 20 °C 13

3.1 แสดงการจัดวางและการเชื่อมต่อของเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง 14

4.1 แสดงไทเทรชันเคอร์บระหว่างสารละลาย L-4-hydroxyproline กับสารละลาย NaOH ในสารละลาย 0.1 KNO_3 ในน้ำ ณ. อุณหภูมิ 25 °C ภายใต้ความเข้มข้นเริ่มต้นของลิแกนด์และกรดไฮโดรคลอริก (L:H) ที่แตกต่างกัน 20

4.2 แสดงไทเทรชันเคอร์บระหว่างสารละลาย L-pipecolic acid กับสารละลาย NaOH ในสารละลาย 0.1 KNO_3 ในน้ำ ณ. อุณหภูมิ 25 °C ภายใต้ความเข้มข้นเริ่มต้นของลิแกนด์และกรดไฮโดรคลอริก (L:H) ที่แตกต่างกัน 21

4.3 แสดงไทเทรชันเคอร์บระหว่างสารละลาย L-2-(t-butyl)glycine กับสารละลาย NaOH ในสารละลาย 0.1 KNO_3 ในน้ำ ณ. อุณหภูมิ 25 °C ภายใต้ความเข้มข้นเริ่มต้นของลิแกนด์และกรดไฮโดรคลอริก (L:H) ที่แตกต่างกัน 22

4.4 แสดงไทเทรชันเคอร์บระหว่างสารละลาย N-t-Boc-L-3(2-naphthyl)alanine กับสารละลาย 0.025 M Me_4NOH ในสารละลาย 0.01 M Me_4NOH ใน MeOH ณ. อุณหภูมิ 25 °C ภายใต้ความเข้มข้นเริ่มต้นของลิแกนด์ และกรดไฮโดรคลอริก (L:H) ที่แตกต่างกัน 25

4.5 แสดงไทเทรชันเคอร์บระหว่างสารละลาย N-t-Boc-L-homophenylalanine กับสารละลาย 0.025 M Me_4NOH ในสารละลาย 0.01 M Me_4NOH ใน MeOH ณ. อุณหภูมิ 25 °C ภายใต้ความเข้มข้นเริ่มต้นของลิแกนด์ และกรดไฮโดรคลอริก (L:H) ที่แตกต่างกัน 26

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่	หน้า
4.6 แสดงไทเทรชันเคอร์บระหว่างสารละลาย pyrrole-2-carboxylic acid กับสารละลาย 0.025 M Me_4NOH ในสารละลาย 0.01 M Me_4NOH ใน MeOH ณ. อุณหภูมิ 25 °C ภายใต้ความเข้มข้นเริ่มต้นของลิแกนด์ และกรดไฮโดรคลอริก (L:H) ที่แตกต่างกัน	27
5.1 แสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบ L-4-hydroxyproline ที่เกิดขึ้นในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ. อุณหภูมิ 25 °C โดยมีความเข้มข้นของสารประกอบลิแกนด์ 1.9 X 10^{-3} M	29
5.2 แสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบ L-pipecolic acid ที่เกิดขึ้นในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ. อุณหภูมิ 25 °C โดยมีความเข้มข้นของสารประกอบลิแกนด์ 2.87 X 10^{-3} M	31
5.3 แสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบ L-2-(t-butyl)glycine ที่เกิดขึ้นในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ.อุณหภูมิ 25 °C โดยมีความเข้มข้นของสารประกอบลิแกนด์ 1.80 X 10^{-3} M	32
5.4 แสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบ N-t-Boc-L-3 (2-naphthyl)alanine ที่เกิดขึ้นในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl ใน MeOH ณ. อุณหภูมิ 25 °C โดยมีความเข้มข้นของสารประกอบลิแกนด์ 1.423 X 10^{-3} M	34
5.5 แสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบ N-t-Boc-L-homophenylalanine ที่เกิดขึ้นในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl ใน MeOH ณ. อุณหภูมิ 25 °C โดยมีความเข้มข้นของสารประกอบลิแกนด์ 5.86 X 10^{-4} M	35
5.6 แสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบ pyrrole-2-carboxylic ที่เกิดขึ้นในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl ใน MeOH ณ. อุณหภูมิ 25 °C โดยมีความเข้มข้นของสารประกอบลิแกนด์ 5.86 X 10^{-4} M	36
6.1 แสดงปฏิกิริยาการรับ-จ่ายโปรตอนของสารประกอบ L-4-hydroxyproline ซึ่งสอดคล้องกับค่าคงที่สมดุลดังแสดงในตารางที่ 6.1	38
6.2 แสดงปฏิกิริยาการรับ-จ่ายโปรตอนของสารประกอบ L-pipecolic acid ซึ่งสอดคล้องกับค่าคงที่สมดุลดังแสดงในตารางที่ 6.1	38
6.3 แสดงปฏิกิริยาการรับ-จ่ายโปรตอนของสารประกอบ L-2-(t-butyl)glycine ซึ่งสอดคล้องกับค่าคงที่สมดุลดังแสดงในตารางที่ 6.1	39

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ หน้า

6.4 แสดงปฏิกิริยาการรับ-จ่ายโปรตอนของสารประกอบ N-t-Boc-L-3-(2-naphthyl)alanine ซึ่งสอดคล้องกับค่าคงที่สมดุลดังแสดงในตารางที่ 6.2 39

6.5 แสดงปฏิกิริยาการรับ-จ่ายโปรตอนของสารประกอบ pyrrole-2-carboxylic ซึ่งสอดคล้องกับค่าคงที่สมดุลดังแสดงในตารางที่ 6.2 40

6.5 แสดงปฏิกิริยาการรับ-จ่ายโปรตอนของสารประกอบ N-t-Boc-L-homophenylalanine ซึ่งสอดคล้องกับค่าคงที่สมดุลดังแสดงในตารางที่ 6.2 40

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1
บทนำ

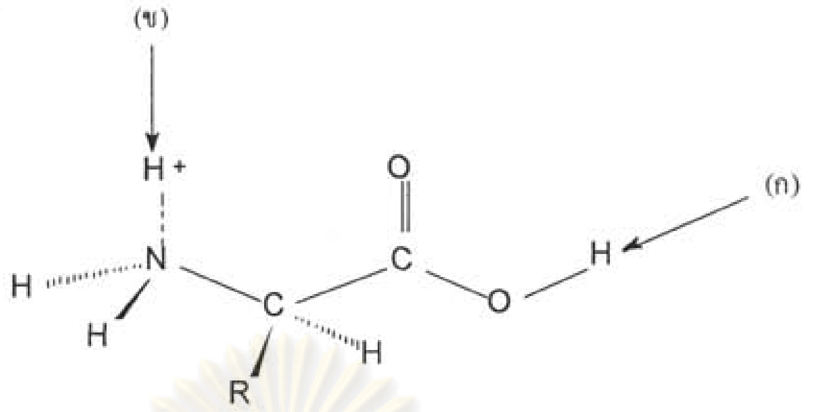
สารประกอบโนเวลอะมิโนแอซิด (novel amino acid) เป็นสารประกอบอะมิโนแอซิดชนิดใหม่โดยมากได้จากการสังเคราะห์ สารประกอบอะมิโนแอซิดที่เป็นสารประกอบธรรมชาติส่วนหนึ่งเป็นส่วนประกอบของโปรตีนซึ่งเป็นส่วนสำคัญของสิ่งมีชีวิต สารประกอบอะมิโนแอซิดอีกจำนวนมากเป็นสารประกอบสังเคราะห์ซึ่งสารประกอบเหล่านี้เป็นชนิดที่ละลายได้ในน้ำ และไม่ละลายน้ำ ดังนั้นการศึกษาการเกิดสมดุลเคมีเกี่ยวกับการรับและจ่ายโปรตอนจึงเป็นการศึกษาในระบบสารละลายที่สารประกอบอะมิโนแอซิดเหล่านี้สามารถละลายได้ในสารละลายนั้นๆ การศึกษาการเกิดสมดุลเคมีเกี่ยวกับการรับและจ่ายโปรตอนในสารละลายน้ำของสารประกอบอะมิโนแอซิด และ การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารประกอบอะมิโนแอซิดกับโลหะหลายชนิดได้มีการศึกษาวิจัยอย่างกว้างขวางภายใต้เทคนิคและวิธีต่าง ๆ (1 - 11) อย่างไรก็ตามสารประกอบอะมิโนแอซิดในสารละลายอื่นที่ไม่ใช่สารละลายในน้ำนั้นยังไม่พบว่าการศึกษาใด ๆ สาเหตุอาจเนื่องมาจากสารประกอบอะมิโนแอซิดที่ไม่ละลายน้ำไม่เป็นประโยชน์ต่อระบบสิ่งมีชีวิตมากนัก แต่เป็นประโยชน์ในทางวิชาการและงานประยุกต์อื่น ๆ เช่น งานทางด้านเคมีสิ่งแวดล้อม เป็นต้น

1.1 โครงสร้างของสารประกอบอะมิโนแอซิด

สารประกอบโนเวลอะมิโนแอซิดประกอบด้วยหมู่อะมิโน $-NH_2$ หรือ -NH อยู่ในโมเลกุล ซึ่งหมู่อะมิโนสามารถอยู่เป็นส่วนของวงแหวนของโมเลกุลได้ สารประกอบที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบเช่นนี้ทำให้โปรตอนสามารถเกาะติดกับโมเลกุลตรงตำแหน่งไนโตรเจน เนื่องจากไนโตรเจนเป็นอะตอมที่มีอิเล็กตรอนคู่อิสระ (electron pair) ดังนั้นโปรตอนในสารละลายกรดของสารประกอบโนเวลอะมิโนแอซิดจึงสามารถเกาะติดกับสารประกอบโนเวลอะมิโนแอซิดตรงตำแหน่งอะตอมของไนโตรเจนของหมู่อะมิโน ในทำนองกลับกันโปรตอนซึ่งทำหน้าที่เป็นกรด (acid proton หรือโปรตอนของหมู่ -COOH) สามารถแตกตัวออกจากสารประกอบอะมิโนแอซิด และเปลี่ยนเป็นโครงสร้างที่มีประจุลบตรงตำแหน่งอะตอมออกซิเจน ($-COO^-$) ด้วยเหตุนี้โมเลกุลของอะมิโนแอซิดจึงเป็นสารประกอบที่สามารถรับและจ่ายโปรตอนในสารละลายได้ ดังนั้นโครงสร้างของสารประกอบอะมิโนแอซิดจึงขึ้นกับจำนวนโปรตอนในสารละลาย หรือขึ้นกับค่าพีเอช (pH) ของสารละลาย สำหรับในสารละลายที่แตกตัวให้โปรตอนพบว่าโปรตอนที่เกี่ยวข้องกับการแตกตัวและการรวมตัวกับสารประกอบอะมิโนแอซิดนั้นสามารถทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบสวิตเตอร์ไอออน (Zwitter ion) (12)

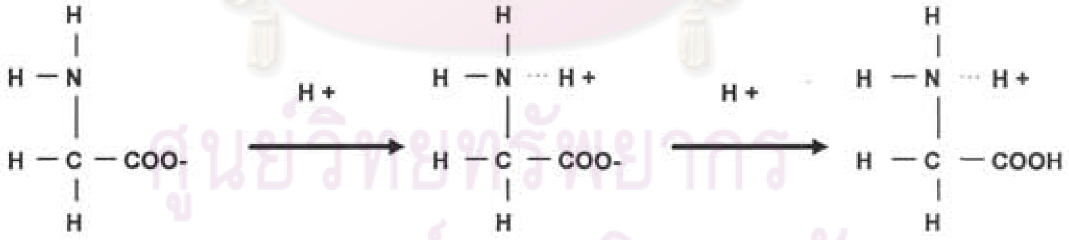
ลักษณะโครงสร้างของสารประกอบอะมิโนแอซิดประกอบด้วยหมู่อะมิโน และ หมู่คาร์บอกซาลิกซึ่งเป็นส่วนแสดงความเป็นกรดของโมเลกุล ดังนั้นในสารละลายน้ำหรือสารละลายที่สามารถแตกตัวให้โปรตอน จึงพบว่าโปรตอนสามารถรวมตัวและเกาะติดกับอะตอมของไนโตรเจนในหมู่อะมิโนของสารประกอบอะมิโนแอซิด และโปรตอนกรดบนสารประกอบอะมิโนแอซิดสามารถแตกตัวให้โปรตอนอิสระได้ สำหรับตำแหน่งการรับ-จ่ายโปรตอนบนสารประกอบอะมิโนแอซิดดังกล่าวได้แสดงไว้ในรูปที่ 1.1

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 1.1 แสดงตำแหน่งโปรตอนกรดบนสารประกอบอะมิโนแอซิด(ก) และตำแหน่งที่โปรตอนสามารถเกาะติดกับไนโตรเจน (ข) เมื่อ R เป็นไฮโดรเจนหรือกลุ่มอัลคิล

โมเลกุลของสารประกอบอะมิโนแอซิดที่ง่ายที่สุดคือ สารประกอบไกลซีน (glycine) ซึ่ง R ในรูปที่ 1.1 เป็นอะตอมของไฮโดรเจน ในสารละลายน้ำของสารประกอบไกลซีน ณ. ที่ค่าพีเอช (pH) ประมาณ 7 หรือสารละลายที่เป็นกลางนั้นพบว่าการเกิดสวิตเตอร์ไอออนขณะสมดุลเป็นดังรูปที่ 1.2

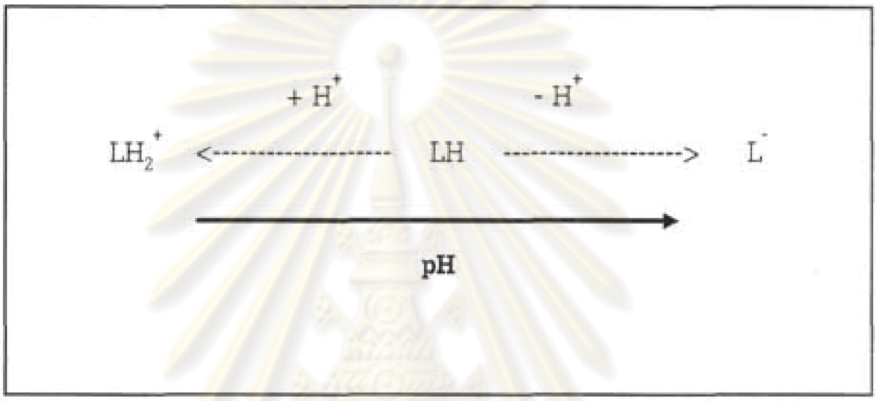


รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างของสารประกอบไกลซีนภายใต้สารละลายน้ำหรือสารละลายที่มีโปรตอน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.2 สมดุลเคมีของสารประกอบอะมิโนแอซิด

โครงสร้างของอะมิโนแอซิดในสารละลายน้ำหรือสารละลายที่มีโปรตอนขึ้นกับจำนวนโปรตอนในสารละลาย หรือ ขึ้นกับความเข้มข้นของโปรตอนโดยมักแสดงในรูปของค่าพีเอช โครงสร้างของการรวมตัวกับโปรตอนของอะมิโนแอซิดเมื่อ LH แทนโมเลกุลของอะมิโนแอซิด ดังนั้นโครงสร้างของอะมิโนแอซิดที่เกิดขึ้นในสารละลายโปรตอนจึงเป็นดังรูปที่แสดงไว้ในรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 แสดงโครงสร้างของอะมิโนแอซิดที่เกิดขึ้นในสารละลายโปรตอน

โครงสร้างของอะมิโนแอซิดที่เกิดขึ้นในสารละลายโปรตอนดังแสดงในรูปที่ 1.3 เป็นข้อยืนยันการเกิด โครงสร้างของอะมิโนแอซิดอย่างน้อย 3 แบบ คือ โครงสร้างของการจ่ายโปรตอน L^- , โครงสร้างแบบสวิตเตอร์ไอออน LH และ โครงสร้างของการรับโปรตอน LH_2^+ การเกิดสมดุลเคมีของโครงสร้างของ สารประกอบอะมิโนแอซิดในสารละลายโปรตอนจึงสามารถเขียนเป็นค่าคงที่ของการสมดุลได้ดังนี้

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

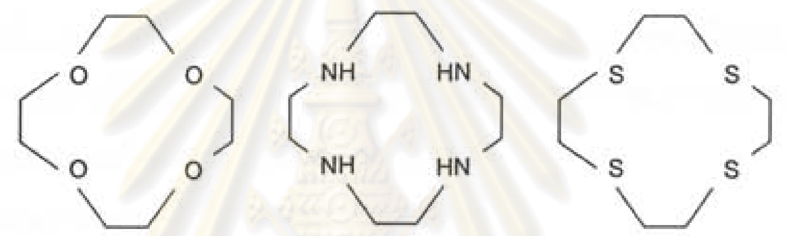
$$L^- + H^+ \xrightarrow{K_1} LH$$

$$LH^- + H^+ \xrightarrow{K_2} LH_2^+$$

เมื่อ K_1 และ K_2 เป็นค่าคงที่สมดุลแบบขั้น (stepwise equilibrium constant) ของการเกิดสปีชีส์ LH และ LH_2^+ ตามลำดับ

1.3 ธรรมชาติของลิแกนด์

ลิแกนด์เป็นสารประกอบอะตอมที่มีอิเล็กตรอนคู่ (electron pair) หรือเรียกว่าอะตอมดอนเนอร์ (donner atom) อะตอมประเภทนี้ได้แก่ ไนโตรเจน ออกซิเจน และ ซัลเฟอร์ เป็นต้น ดังนั้นลิแกนด์จึงเป็นสารประกอบที่สามารถรวมตัวได้กับโปรตอน หรือสามารถรวมตัวกับแคทไอออนเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน สารประกอบประเภทนี้ได้แก่ สารประกอบคราวน์อีเธอร์ (crown ether) สารประกอบอะมีน (amine) สารประกอบไทโอ อีเธอร์ (thio ether) และสารประกอบอะมิโนแอซิด เป็นต้น สำหรับตัวอย่างโครงสร้างของสารประกอบลิแกนด์ชนิดต่าง ๆ ได้แสดงไว้ในรูปที่ 1.4



รูปที่ 1.4 แสดงโครงสร้าง (ก) สารประกอบคราวน์อีเธอร์ (ข) สารประกอบอะมีน และ (ค) สารประกอบไธโออีเธอร์

สารประกอบลิแกนด์ที่เป็นสารประกอบคีเลต (Chelating agent) สารประกอบชนิดนี้ประกอบด้วยอะตอมไนโตรเจนเป็นส่วนใหญ่ สารประกอบคีเลตที่มีอะตอมไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบซึ่งได้แก่ สารประกอบ NTA (nitrilotriacetic acid) สารประกอบ EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) สารประกอบ N-(2-aminoethyl)ethylenediamine และ สารประกอบ en (ethylenediamine) เป็นต้น

สารประกอบคีเลตเป็นสารประกอบที่ประกอบด้วยอะตอมดอนเนอร์อย่างน้อยสองอะตอมในโมเลกุล สำหรับอะตอมดอนเนอร์เป็นอะตอมที่มีค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตี (electronegativity) สูง ซึ่งเป็นอะตอมของธาตุในกลุ่มต่าง ๆ ดังนี้ กลุ่ม V อันได้แก่ อะตอมไนโตรเจน (N) ฟอสฟอรัส (P) อาร์เซนิก (As) และแอนติโมนี (Sb) กลุ่ม VI อันได้แก่ อะตอมออกซิเจน (O) ซัลเฟอร์ (S) เซเลเนียม (Se) และเทลลูเรียม (Tl) สารประกอบคีเลตจึงเป็นสารประกอบที่สามารถรวมตัวกับแคทไอออน เกิดสารประกอบเชิงซ้อนชนิดต่าง ๆ และสามารถดูดกลืนแสงวิสิเบิล หรือแสงอัลตร้าไวโอเลต (UV-VIS) เป็นส่วนใหญ่ (13)

1.4 สารละลายแบ็คกราวด์อิเล็กโทรไลต์

การศึกษาสมดุลเคมีในสารละลายของสารประกอบลิแกนด์ หรือสารประกอบเชิงซ้อนต่าง ๆ ทั้งในสารละลายน้ำและสารละลายเอทานอล ต้องมีการควบคุมความแรงของไอออน (ionic strength) ของสารละลายเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาคงที่ของสมดุลเคมี สารละลายที่เป็นตัวควบคุมความแรงของไอออนดังกล่าวต้องเป็นสารที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาการเกิดสมดุล ดังนั้นสารละลายเช่นนี้จึงถูกเรียกว่า สารละลายเฉื่อย (Inert background solution) หรือสารละลายแบ็คกราวด์อิเล็กโทรไลต์ (Background electrolyte) (14) ซึ่งสารละลายดังกล่าวแบ่งออกได้เป็น สารละลายแบ็คกราวด์อิเล็กโทรไลต์ในระบบสารละลายน้ำ และสารละลายแบ็คกราวด์อิเล็กโทรไลต์ในระบบสารละลายที่ไม่ใช่น้ำในที่นี้หมายถึงสารละลายเอทานอล สารละลายดังกล่าวได้แก่

- สารละลายน้ำของสารประกอบเกลือโซเดียมของเปอร์คลอเรต (perchlorate) และไนเตรต (nitrate)
- สารละลายน้ำของสารประกอบเกลือโปแตสเซียมของไนเตรต (nitrate) และคลอไรด์ (chloride)

สารละลายแบ็คกราวด์อิเล็กโทรไลต์ในระบบสารละลายที่ไม่ใช่น้ำในได้แก่ สารละลายของสารประกอบต่อไปนี้

- สารประกอบเตตระเมทิลไนเทรต (tetramethyl nitrate)
- สารประกอบเตตระเมทิลคลอไรด์ (tetramethyl chloride)
- สารประกอบเตตระเมทิลเปอร์คลอเรต (tetramethyl perchlorate)
- สารประกอบเตตระเอทิลไนเทรต (tetraethyl nitrate)
- สารประกอบเตตระเอทิลคลอไรด์ (tetraethyl chloride)
- สารประกอบเตตระเอทิลเปอร์คลอเรต (tetraethyl perchlorate)

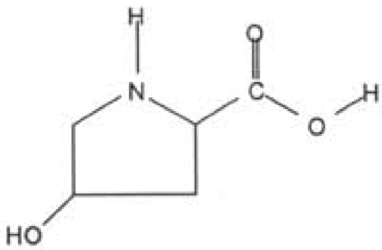
1.5 โครงสร้างของสารประกอบโนเวลอะมิโนแอซิด

ศูนย์วิทยทรัพยากร

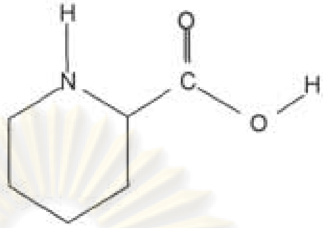
สารประกอบโนเวลอะมิโนแอซิดสำหรับการทดลองในงานวิจัยครั้งนี้ ประกอบด้วยอะมิโนแอซิดจำนวน 6 สารประกอบ ซึ่งมีโครงสร้างดังต่อไปนี้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

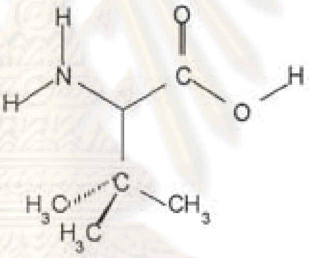
1. สารประกอบ L-4-hydroxyproline



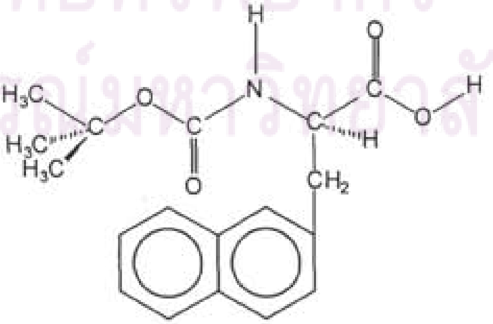
2. สารประกอบ L-pipecolic acid



3. สารประกอบ L-2-(t-butyl)glycine

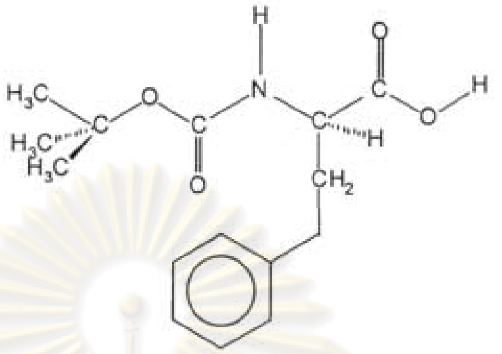


4. สารประกอบ N-t-Boc-L-3-(2-naphthyl)alanine

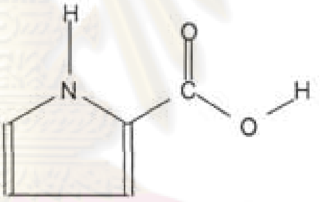


ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5. สารประกอบ N-t-Boc-L-homophenylalanine



6. สารประกอบ pyrrole-2-carboxylic acid



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 ค่าคงที่สมดุลเคมี

2.1.1 ค่าคงที่สมดุลเคมีแบบขั้น (Stepwise equilibrium constant)

สมดุลเคมีพื้นฐานที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบลิแกนด์หมายถึงสมดุลเคมีของการเกิดสารประกอบรวมตัวกับโปรตอนในสารละลาย ดังนั้นค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบระหว่างลิแกนด์, L กับโปรตอน , H จึงสามารถเขียนเป็นสูตรทั่วไปดังสมการ (2.1)

$$K_i = \frac{[LH_i]}{[LH_{i-1}][H]} \qquad (2.1)$$

เมื่อ K_i เป็นค่าคงที่สมดุลเคมีของการเกิดสารประกอบโดยการรวมตัวกับโปรตอนเพิ่มขึ้น 1 โปรตอน ทำให้จำนวนสปีชีส์ที่เกิดขึ้นเท่ากับจำนวนสูงสุดของจำนวนโปรตอนที่รวมตัวกับลิแกนด์ ดังนั้นการรวมตัวระหว่างลิแกนด์กับโปรตอนสูงสุดเท่ากับ 4 สามารถเขียนเป็นสมดุลเคมีดังสมการที่ (2.2) ถึง (2.5)

$$L + H^+ \xrightarrow{K_1} LH^+ \qquad (2.2)$$

$$LH^+ + H^+ \xrightarrow{K_2} LH_2^{+2} \qquad (2.3)$$

$$LH_2^{+2} + H^+ \xrightarrow{K_3} LH_3^{+3} \qquad (2.4)$$

$$LH^+ + H^+ \xrightarrow{K_4} LH_4^{+4} \qquad (2.5)$$

2.1.2 ค่าคงที่สมดุลแบบสะสม (Cummulative equilibrium constant)

ค่าคงที่สมดุลในการคำนวณโดยโปรแกรม Superquad เป็นค่าคงที่สมดุลแบบสะสมหรือค่าคงที่สมดุลแบบรวบยอด (Overall equilibrium constant) ซึ่งสามารถเขียนเป็นสูตรดังสมการ (2.6)

$$\beta_i = \frac{[LH_i]}{[L]\,[H]^i} \qquad (2.6)$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เมื่อ β_i เป็นค่าคงที่สมดุลเคมีของสารประกอบที่เกิดจากการรวมตัวระหว่างลิแกนด์กับโปรตอนจำนวน i โปรตอน จำนวนสปีชีส์ที่เกิดจากการรวมตัวระหว่างลิแกนด์กับโปรตอนนั้นมีจำนวนเท่ากับจำนวนสูงสุดของโปรตอนที่รวมตัวกับลิแกนด์ ดังนั้นการรวมตัวระหว่างลิแกนด์กับโปรตอนสูงสุดเท่ากับ 4 สามารถเขียนเป็นสมดุลเคมีดังสมการที่ (2.7) ถึง (2.10)

$$L + H^{+} \xrightarrow{\beta_1} LH^{+} \qquad (2.7)$$

$$L + 2H^{+} \xrightarrow{\beta_2} LH_2^{+2} \qquad (2.8)$$

$$L + 3H^{+} \xrightarrow{\beta_3} LH_3^{+3} \qquad (2.9)$$

$$L + 4H^{+} \xrightarrow{\beta_4} LH_4^{+4} \qquad (2.10)$$

2.2 เทอร์โมไดนามิกส์ของสมดุลเคมี

สมบัติทางกายภาพที่เกี่ยวข้องกับการเกิดสมดุลเคมีได้แก่ ค่าคงที่สมดุลเคมี ซึ่ง ณ. ที่อุณหภูมิต่าง ๆ สามารถนำไปคำนวณเพื่อหาค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสมดุลเคมี ซึ่งได้แก่ ค่าพลังงานอิสระของกิบบ์ (Gibb's free energy : ΔG) ค่าเอ็นทัลปี (enthalpy : ΔH) และ ค่าเอ็นโทรปี (entropy : ΔS) ค่าเทอร์โมไดนามิกส์เหล่านี้เป็นเทอมที่อธิบายสมดุลเคมีภายใต้ความดันคงที่ (ความดัน 1 บรรยากาศ) ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังนี้

2.2.1 ค่าพลังงานอิสระของกิบบ์

$$\Delta G = - R\,T\,\ln K \qquad (2.12)$$

เมื่อ R เป็นค่าคงที่ของก๊าซ (gas constant)

K เป็นค่าคงที่สมดุลเคมี ซึ่งหน่วยของค่า K ขึ้นกับการเกิดสมดุลเคมี ดังเช่น

$$A + B \xrightarrow{K} C + D \qquad (2.13)$$

$$A + B \xrightarrow{K'} C \qquad (2.14)$$

K จึงเป็นค่าคงที่สมดุลเคมีที่ไม่มีหน่วย ส่วน K' เป็นค่าคงที่สมดุลเคมีที่มีหน่วยเป็น $mol\ l^{-1}$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2.2 ค่าเอ็นทัลปี

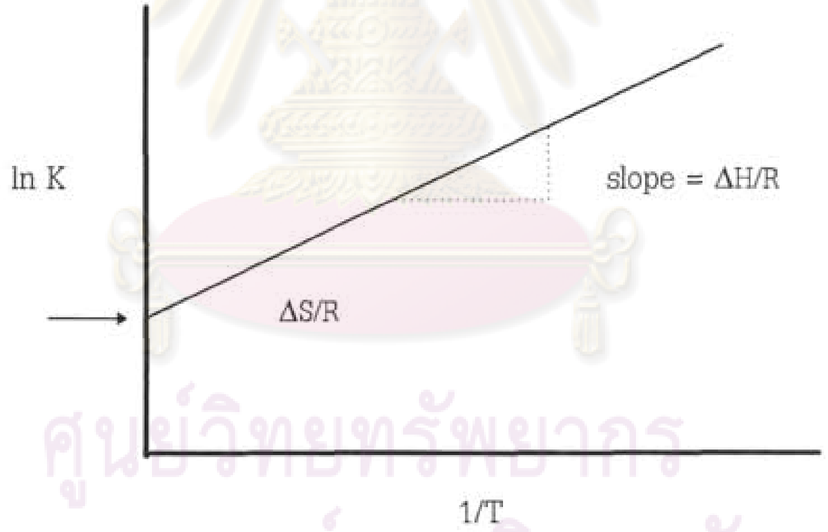
การเปลี่ยนแปลงพลังงานความร้อนสามารถคำนวณได้จากสมการ (2.15)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2.15}$$

หากรวมสมการ (2.12) และ (2.15) ทำให้ได้สมการใหม่ดังนี้

$$\ln K = \Delta S/R - \Delta H/RT \tag{2.16}$$

กรณีที่ค่า ΔS และ ΔH เป็นค่าคงที่ที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ดังนั้นพลอตระหว่างค่า lnK กับ 1/T จึงเป็นกราฟเส้นตรงโดยมีค่าอินเตอร์เซ็พต์ (intercept) เท่ากับ ΔS/R และค่าความชันของกราฟเส้นตรงเท่ากับ - ΔH/R ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงพลอตระหว่าง ln K กับ 1/T

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2.3 ค่าเอ็นโทรปี

การเปลี่ยนแปลงค่าเอ็นโทรปี สามารถคำนวณได้จากสมการ (2.17)

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \tag{2.17}$$

ค่าเอ็นโทรปีสามารถหาได้จากค่าอินเตอร์เซ็พต์ของกราฟเส้นตรงที่พลอตระหว่าง ln K กับ 1/T

2.3 การกระจายตัวของสปีซีส์และค่าคงที่สมดุลเคมี

สารประกอบลิแกนด์ที่มีความสามารถในการรับและจ่ายโปรตอนในสารละลายน้ำอย่างเด่นชัดได้แก่ สารประกอบ EDTA (H_4Y) ดังนั้นค่าคงที่สมดุลเคมีของการรวมตัวกับโปรตอนของสารประกอบ EDTA ในรูปที่แตกตัวเป็นไอออนประจุลบ (Y^{4-}) และสมการการเกิดสมดุลแบบขั้นสามารถเขียนอธิบายตามทฤษฎีได้ดังนี้

$$Y^{4-} + H^{+} \xrightarrow{k_1} HY^{3-} \tag{2.18}$$

$$HY^{3-} + H^{+} \xrightarrow{k_2} H_2Y^{2-} \tag{2.19}$$

$$H_2Y^{2-} + H^{+} \xrightarrow{k_3} H_3Y^{-} \tag{2.20}$$

$$H_3Y^{-} + H^{+} \xrightarrow{k_4} H_4Y \tag{2.21}$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เมื่อ

$$k_1 = \frac{[HY^{3-}]}{[Y^{4-}][H^{+}]} \tag{2.22}$$

$$k_2 = \frac{[H_2Y^{2-}]}{[HY^{3-}][H^{+}]} \tag{2.23}$$

$$k_2 = \frac{[H_3Y^-]}{[H_2Y^{2-}][H^+]} \tag{2.24}$$

$$k_2 = \frac{[H_4Y]}{[H_3Y^-][H^+]} \tag{2.25}$$

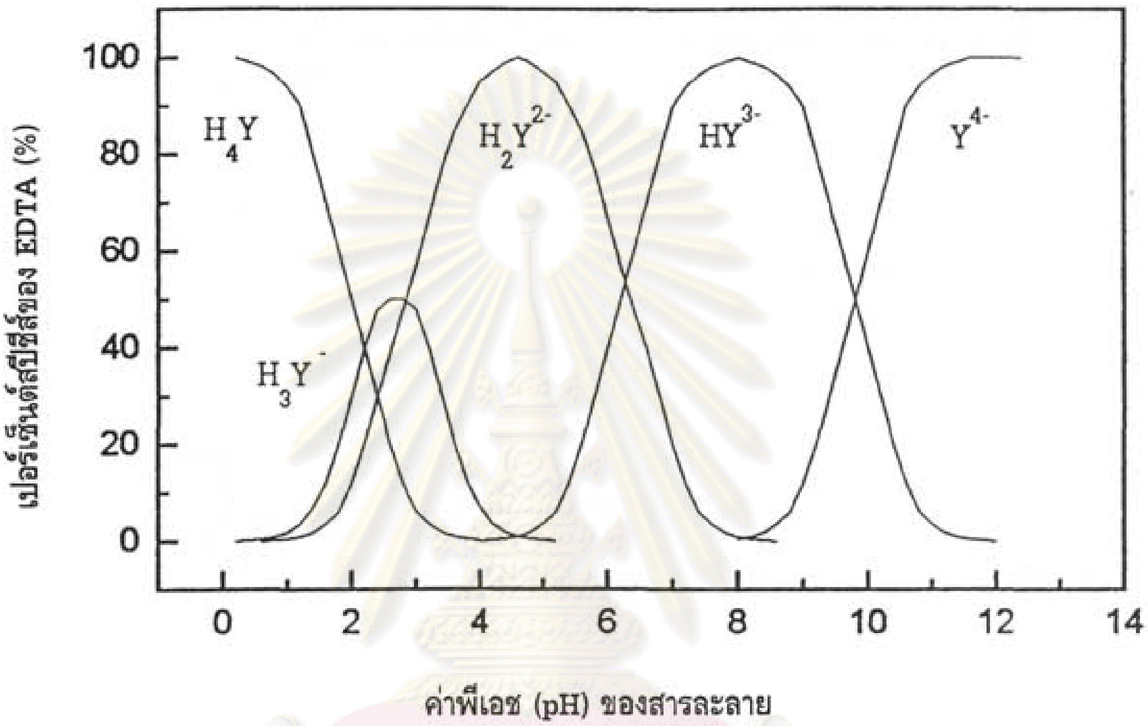
ค่าคงที่สมดุลดังกล่าวในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ. อุณหภูมิ 20 °C ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงค่าคงที่สมดุลเคมีการรวมตัวกับโปรตอนตอนของสารประกอบ EDTA ในรูปแบบที่แตกตัวเป็นไอออนประจุลบ (Y^{4-}) ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ. อุณหภูมิ 20 °C

ค่าคงที่ของปฏิกริยา	ค่า log K
k_1 : Y^{4} + H^+ ---> HY^{3-}	10.34
k_2 : HY^{3-} + H^+ ---> H_2Y^{2-}	6.24
k_3 : H_2Y^{2-} + H^+ ---> H_3Y^-	2.75
k_4 : H_3Y^- + H^+ ---> H_4Y	2.07

การกระจายตัวของสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบ EDTA (Y) ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ.อุณหภูมิ 20 °C ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.2

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.2 แสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบ EDTA (HY) ที่เกิดขึ้นในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ. อุณหภูมิ 20 °C

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

การทดลอง

3.1. **เครื่องมือการทดลอง**

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองเป็นดังนี้

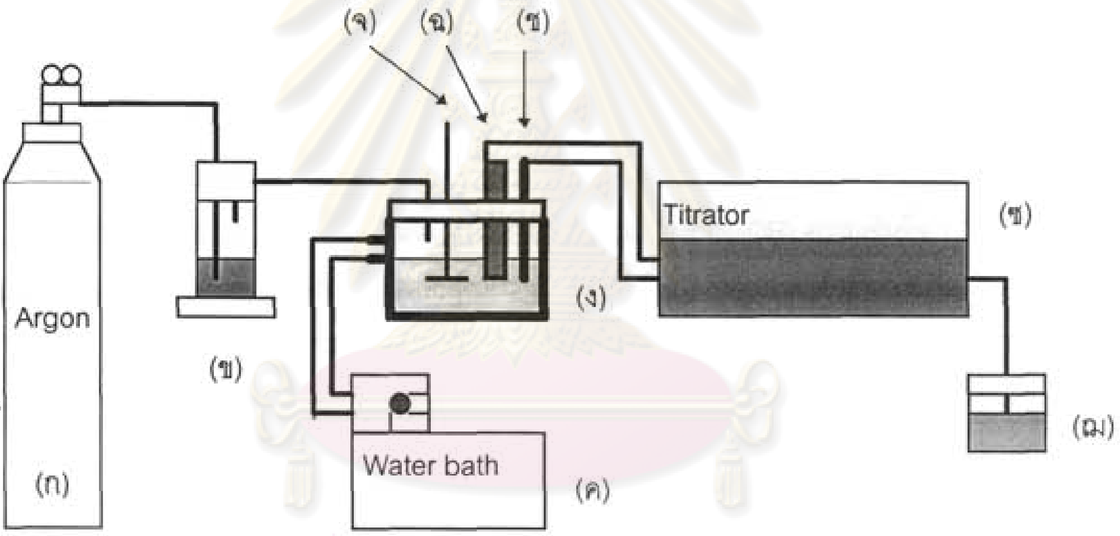
3.1.1. เครื่องไทเทรตอัตโนมัติ (Automatic titrator) ยี่ห้อ ORION model 906

3.1.2. ขั้วไฟฟ้าวัดค่าพีเอชยี่ห้อ Mettler

3.1.3. อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ

3.1.4. อุปกรณ์ชุดดักก๊าซ (gas bottle)

การจัดวางเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลองได้แสดงดังในรูปที่ 3.1



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 3.1 แสดงการจัดวางและการเชื่อมต่อของเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง

(ก) ถังก๊าซอาร์กอน

(ข) อุปกรณ์ชุดดักก๊าซ

(ค) อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ

(ง) บีคเกอร์สำหรับการไทเทรชันชนิดควบคุมอุณหภูมิ

(จ) เครื่องกวน (stirror)

(ฉ) ขั้วไฟฟ้าวัดค่าพีเอช (pH electrode)

(ช) หัวฉีดพ่น (dispensor)

(ซ) เครื่องไทเทรตอัตโนมัติ

(ฌ) ขวดบรรจุไทแทรนต์

3.2. **สารเคมี**

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองเป็นดังนี้

3.2.1. สารประกอบอะมิโนแอซิด

สารประกอบอะมิโนแอซิดที่ใช้ในการทดลองเป็นของบริษัท ซิกมา (Sigma)

3.2.1.1. สารประกอบ L-4-hydroxyproline

3.2.1.2. สารประกอบ L-pipecolic acid

3.2.1.3. สารประกอบ L-2-(t-butyl)glycine

3.2.1.4. สารประกอบ N-t-Boc-L-3-(2-naphthyl)alanine

3.2.1.5. สารประกอบ N-t-Boc-L-homophenylalanine

3.2.1.6. สารประกอบ pyrrole-2-carboxylic acid

3.2.2. สารประกอบเมทานอล (CH_3OH)

3.2.3. สารประกอบเอทานอล (C_2H_5OH)

3.2.4. สารประกอบ Tetramethylammoniumchloride (Me_4NCl)

3.2.5. สารประกอบ Tetramethylammoniumhydroxide (Me_4NOH)

3.2.6. กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ชนิดเข้มข้น

3.2.7. สารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 1.0 M

3.2.8. สารละลายมาตรฐานกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ความเข้มข้น 1.0 M

3.2.9. สารละลายโปแตสเซียมไนเตรต (KNO_3) ความเข้มข้น 0.1 M

3.2.10. ก๊าซอาร์กอน

3.2.11. ก๊าซไนโตรเจน

3.3. การเตรียมสารละลาย

การเตรียมสารละลายสำหรับใช้ในการทดลองโดยวิธีโพเทนซิโอเมตริกไทเทรตชันเป็นดังนี้

3.3.1. ระบบสารละลายน้ำ (Aqueous solotuion)

3.3.1.1. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ความเข้มข้น 0.1 M KNO_3

3.3.1.2. สารละลาย 0.1 HCl ในสารละลาย 0.1 M KNO_3

3.3.1.3. สารละลาย 0.1 NaOH ในสารละลาย 0.1 M KNO_3

3.3.1.4. สารละลายมาตรฐาน 0.1 KHP ในสารละลาย 0.1 M KNO_3

3.3.1.5. สารละลายโนเวลอะมิโนแอซิดในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ความเข้มข้นระหว่าง 0.05 ถึง 0.1 M (สารประกอบอะมิโนแอซิดที่ละลายน้ำ)

3.3.2. ระบบสารละลายเมทานอล (Non aqueous solotuion)

3.3.2.1. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) เข้มข้น 0.01 M Me_4NCl

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.3.2.2. สารละลาย 0.025 M HCl ในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl

3.3.2.3. สารละลาย 0.025 M Me_4NOH ในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl

3.3.2.4. สารละลายมาตรฐาน 0.1 KHP ในสารละลาย 0.1 M KNO_3

3.3.2.5. สารละลายโนเวลอะมิโนแอซิดในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl ความเข้มข้นระหว่าง 0.05 ถึง 0.1 M (สารประกอบอะมิโนแอซิดที่ละลายเมทานอล)

3.4. การไทเทรชัน

3.4.1. ระบบสารละลายน้ำ

3.4.1.1. การไทเทรชันระหว่าง 0.1 M NaOH ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 กับสารละลาย 0.1 M KHP ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 เพื่อหาความเข้มข้นของสารละลาย NaOH ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ซึ่งเป็นขั้นตอนการทำสแตนดาร์ดไดเซชัน (standardization)

3.4.1.2. การไทเทรชันกรด-เบส ระหว่างไทแทรนต์ 0.1 M NaOH ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 กับสารละลายกรด HCl ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 เพื่อหาค่า E° ซึ่งเป็นขั้นตอนการคาลิเบรชัน (calibration) ขั้วไฟฟ้าสำหรับวัดค่าพีเอช (pH electrod หรือ combind electrode) และค่า log K_W เพื่อใช้เป็นค่าพื้นฐานในการคำนวณ

3.4.1.3. การไทเทรชันระหว่างไทแทรนต์ (NaOH ในสารละลาย 0.1 M KNO_3) กับสารละลายอะมิโนแอซิดและกรดไฮโดรคลอริก (HCl ในสารละลาย 0.1 M KNO_3) เพื่อนำข้อมูลจากการไทเทรชันไปใช้ในการประเมินผลด้วยคอมพิวเตอร์โดยโปรแกรม Superquad

ศูนย์วิทยทรัพยากร

3.4.2. ระบบสารละลายเมทานอล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4.2.1. การไทเทรชันระหว่าง 0.025 M Me_4NOH ในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl กับสารละลาย 0.1 M KHP ในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl เพื่อหาความเข้มข้นของสารละลาย Me_4NOH ในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl ซึ่งเป็นขั้นตอนการทำสแตนดาร์ดไดเซชัน

3.4.2.2. การไทเทรชันกรด-เบสระหว่างไทแทรนต์ 0.025 M Me_4NOH ในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl กับสารละลายกรด HCl ในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl เพื่อหาค่า E° ซึ่งเป็นขั้นตอนการคาลิเบรชันของขั้วไฟฟ้าสำหรับวัดพีเอช และค่า log K_{MeOH} เพื่อใช้เป็นค่าพื้นฐานในการคำนวณ

3.4.2.3. การไทเทรชันระหว่างไทแทรนต์ (Me_4NOH ในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl) กับสารละลายอะมิโนแอซิดและกรดไฮโดรคลอริก (HCl ในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl) เพื่อนำข้อมูลจากการไทเทรชันไปใช้ในการประเมินผลด้วยคอมพิวเตอร์โดยโปรแกรม Superquad

3.5. **ผลการ**ทดสอบการละลาย

การทดสอบการละลายของสารประกอบอะมิโนแอซิดจำนวน 6 สารประกอบพบว่าตัวทำละลายที่เหมาะสมกับสารประกอบอะมิโนแอซิดดังกล่าวเป็นดังนี้

อะมิโนแอซิดที่ละลายได้ดีในน้ำ คือ

- สารประกอบ L-4-hydroxyproline
- สารประกอบ L-pipecolic acid
- สารประกอบ L-2-(t-butyl)glycine

อะมิโนแอซิดที่ละลายได้ดีในเมทานอล คือ

- สารประกอบ N-t-Boc-L-3-(2-naphthyl)alanine
- สารประกอบ N-t-Boc-L-homophenylalanine
- สารประกอบ pyrrole-2-carboxylic acid

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการทดลอง

4.1 การทดลองในระบบสารละลายน้ำ

การทดลองโดยวิธีโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชันของสารประกอบ L-4-hydroxyproline ณ. อุณหภูมิ 293, 298 และ 303 °K ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.1, 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 แสดงช่วงของการไทเทรชันของสารประกอบ L-4-hydroxyproline ณ. อุณหภูมิ 293 °K

ไทเทรชัน	ความเข้มข้นตั้งต้น (mM)		ช่วง pH	จำนวนข้อมูล
	Ligand	HCl		
1	-	3.635	2.77 - 11.96	50
2	3.721	3.366	2.53 - 11.16	50
3	7.177	3.246	2.64 - 11.17	70

ตารางที่ 4.2 แสดงช่วงของการไทเทรชันของสารประกอบ L-4-hydroxyproline ณ. อุณหภูมิ 298 °K

ไทเทรชัน	ความเข้มข้นตั้งต้น (mM)		ช่วง pH	จำนวนข้อมูล
	Ligand	HCl		
1	-	3.635	2.44 - 11.31	50
2	1.896	3.429	2.45 - 11.30	50
3	3.721	3.366	2.52 - 10.99	50

ตารางที่ 4.3 แสดงช่วงของการไทเทรชันของสารประกอบ L-4-hydroxyproline ณ. อุณหภูมิ 303 °K

ไทเทรชัน	ความเข้มข้นตั้งต้น (mM)		ช่วง pH	จำนวนข้อมูล
	Ligand	HCl		
1	-	3.635	2.47 - 11.30	50
2	3.721	3.366	2.58 - 10.85	50
3	7.177	3.246	2.67 - 9.78	50

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การทดลองโดยวิธีโพเทนชิโอเมทริกไทเทรชันของสารประกอบ L-pipecolic acid ณ.ที่อุณหภูมิ 298 °K ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงช่วงของการไทเทรชันของสารประกอบ L-pipecolic acid ณ. ที่อุณหภูมิ 298 °K

ไทเทรชัน	ความเข้มข้นตั้งต้น (mM)		ช่วง pH	จำนวนข้อมูล
	Ligand	HCl		
1	2.867	3.366	2.60 - 11.23	50
2	5.529	3.246	2.76 - 10.92	50

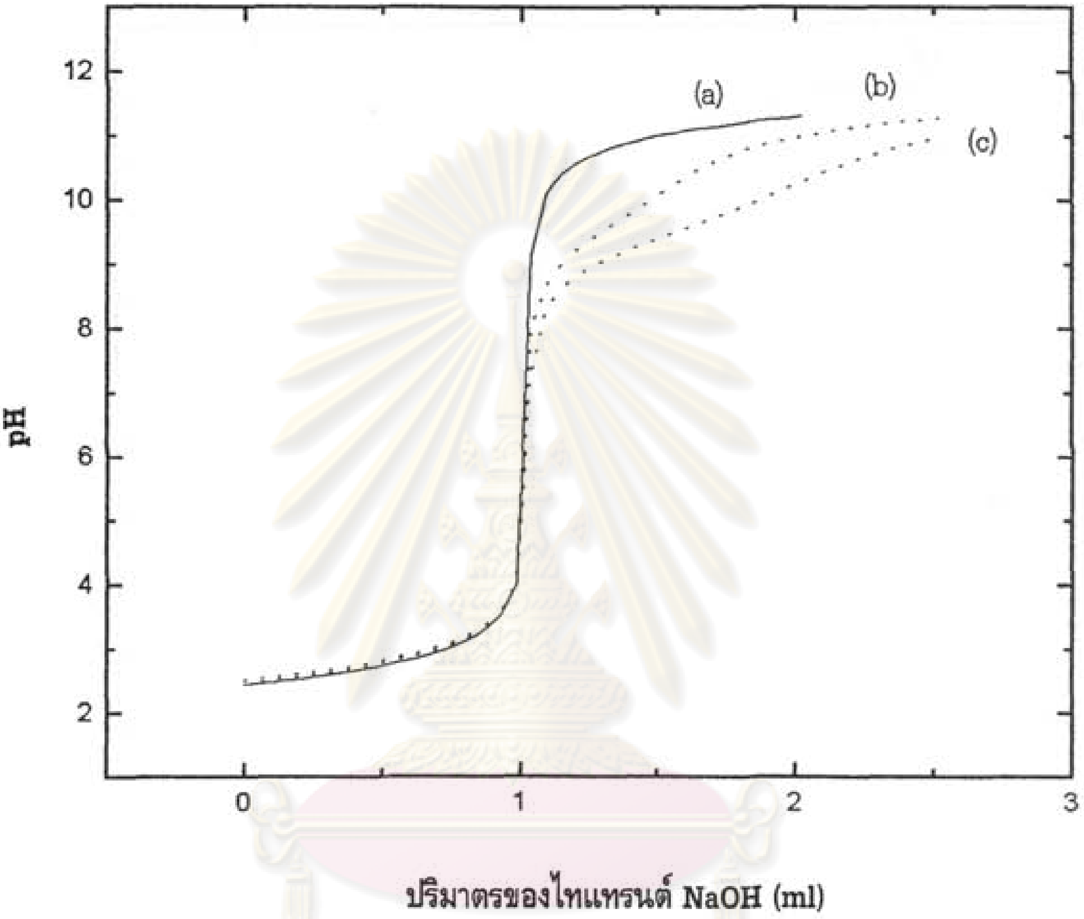
การทดลองโดยวิธีโพเทนชิโอเมทริกไทเทรชันของสารประกอบ L-2-(t-butyl)glycine ณ. ที่อุณหภูมิ 298 °K ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 แสดงช่วงของการไทเทรชันของสารประกอบ L-2-(t-butyl)glycine ณ. ที่อุณหภูมิ 298 °K

ไทเทรชัน	ความเข้มข้นตั้งต้น (mM)		ช่วง pH	จำนวนข้อมูล
	Ligand	HCl		
1	0.929	3.366	2.45 - 11.28	47
2	1.790	3.246	2.48 - 11.23	50

ไทเทรชันเคอร์บของสารประกอบ L-4-droxyproline, L-pipecolic acid และ L-2-(t-butyl)glycine ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ณ. อุณหภูมิ 25 °C (298 °K) ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.1, 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



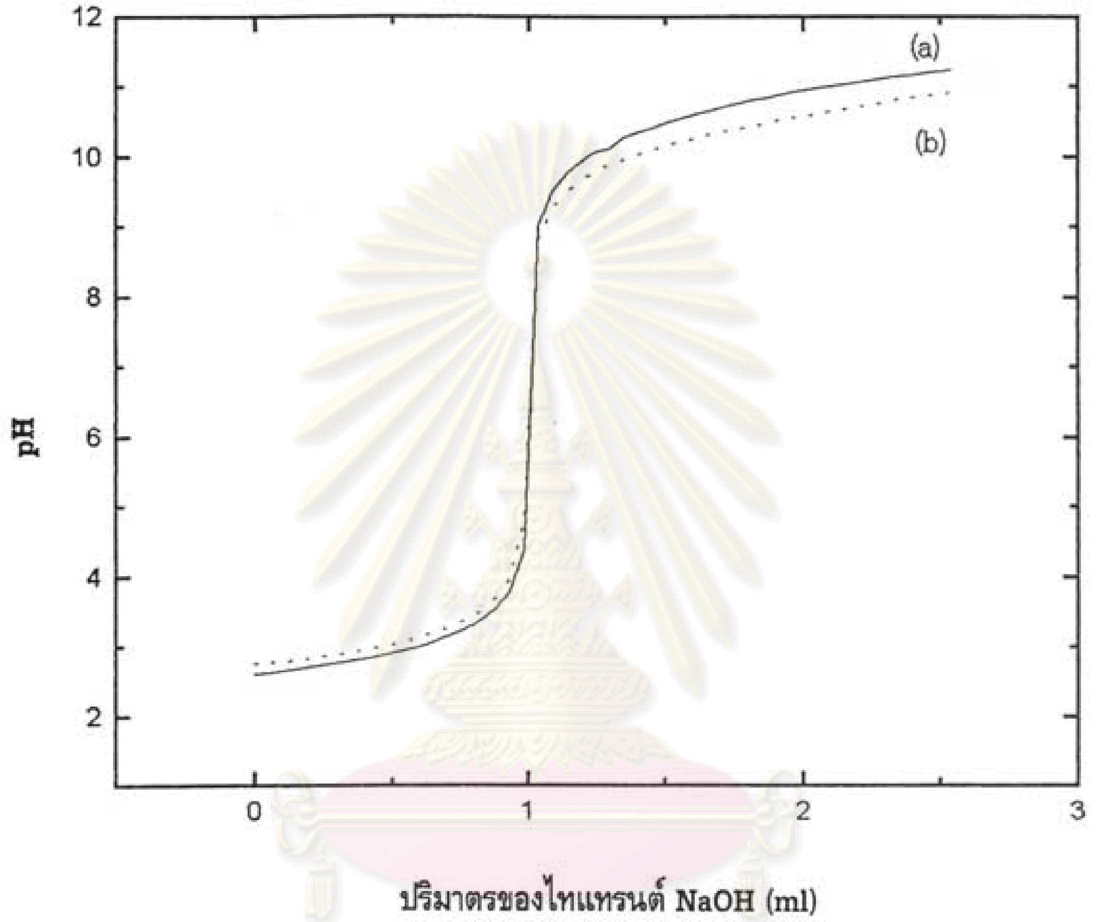
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 4.1 แสดงไทเทรชันเคอร์บระหว่างสารละลาย L-4-hydroxyproline กับสารละลาย NaOH ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ในน้ำ ณ. อุณหภูมิ 25 °C ภายใต้ความเข้มข้นเริ่มต้นของลิแกนด์และกรดไฮโดรคลอริก (L:H) ที่แตกต่างกัน

(a) 0.0 M : 3.64 X 10^{-3} M,

(b) 1.90 X 10^{-3} M : 3.43 X 10^{-3} M,

(c) 3.72 X 10^{-3} M : 3.37 X 10^{-3} M.

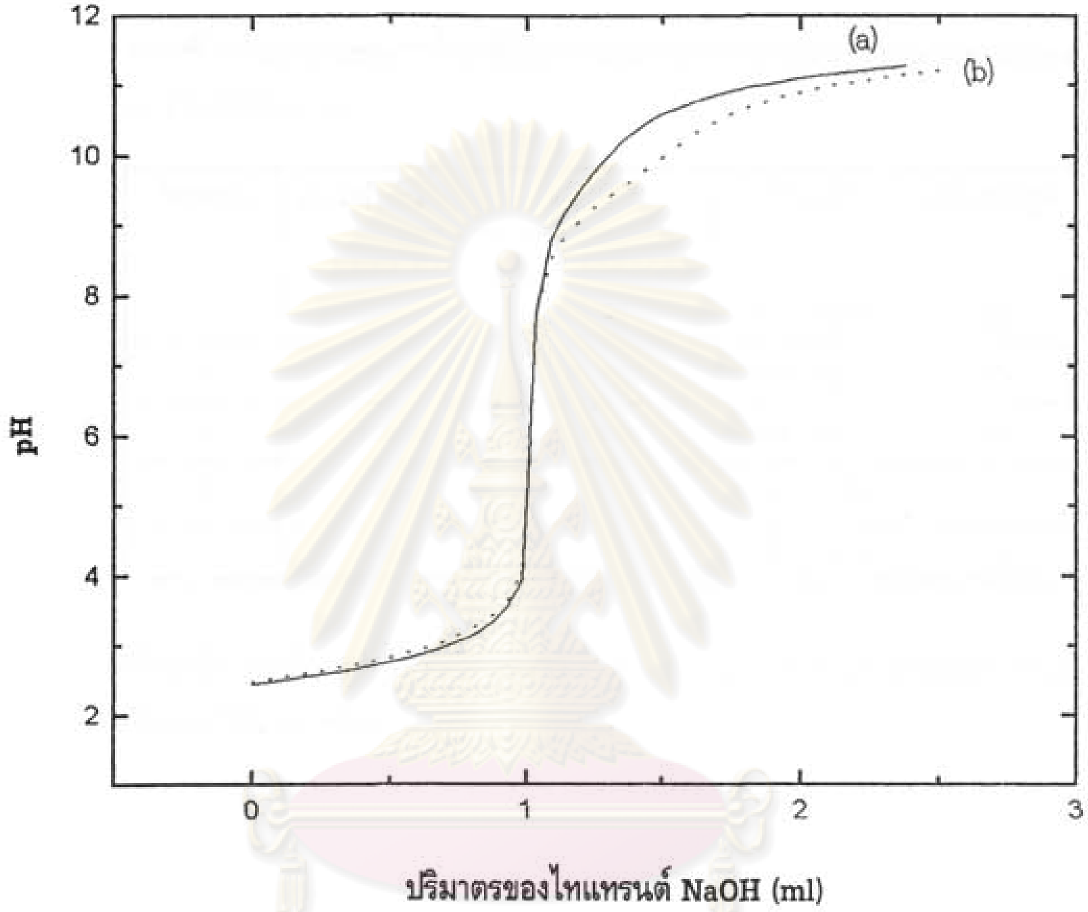


ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 4.2 แสดงไทเทรชันเคอร์บระหว่างสารละลาย L-pipecolic acid กับสารละลาย NaOH ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ในน้ำ ณ. อุณหภูมิ 25 °C ภายใต้ความเข้มข้นเริ่มต้นของลิแกนด์และกรดไฮโดรคลอริก (L:H) ที่แตกต่างกัน

(a) 2.87 X 10^{-3} M : 3.37 X 10^{-3} M

(b) 5.53 X 10^{-3} M : 3.25 X 10^{-3} M.



รูปที่ 4.3 แสดงไทเทรชันเคอร์บระหว่างสารละลาย L-2-(t-butyl)glycine กับสารละลาย NaOH ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ในน้ำ ณ. อุณหภูมิ 25 °C ภายใต้ความเข้มข้นเริ่มต้นของลิแกนด์และกรดไฮโดรคลอริก (L:H) ที่แตกต่างกัน

(a) 9.29×10^{-4} M : 3.37×10^{-3} M

(b) 1.79×10^{-3} M : 3.25×10^{-3} M.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.2 การทดลองในระบบสารละลายเมทานอล

การทดลองโดยวิธีโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชันของสารประกอบ N-t-Boc-L-3-(2-naphthyl)alanine ณ. อุณหภูมิ 298 °K ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 แสดงช่วงของการไทเทรชันของสารประกอบ N-t-Boc-L-3-(2-naphthyl)alanine ณ. อุณหภูมิ 298 °K

ไทเทรชัน	ความเข้มข้นตั้งต้น (mM)		ช่วง pH	จำนวนข้อมูล
	Ligand	HCl		
1	-	0.549	3.71 - 12.94	48
2	0.724	0.242	6.46 - 12.33	55
3	1.434	0.240	3.84 - 12.79	84
4	1.449	-	6.42 - 12.93	79
5	2.842	-	6.45 - 12.23	123

การทดลองโดยวิธีโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชันของสารประกอบ N-t-Boc-L-homophenylalanine ณ.อุณหภูมิ 298 °K ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 แสดงช่วงของการไทเทรชันของสารประกอบ N-t-Boc-L-homophenylalanine ณ. อุณหภูมิ 298 °K

ไทเทรชัน	ความเข้มข้นตั้งต้น (mM)		ช่วง pH	จำนวนข้อมูล
	Ligand	HCl		
1	0.586	-	7.21 - 13.51	50
2	0.586	0.277	4.33 - 13.50	60
3	1.160	-	7.05 - 12.92	55

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

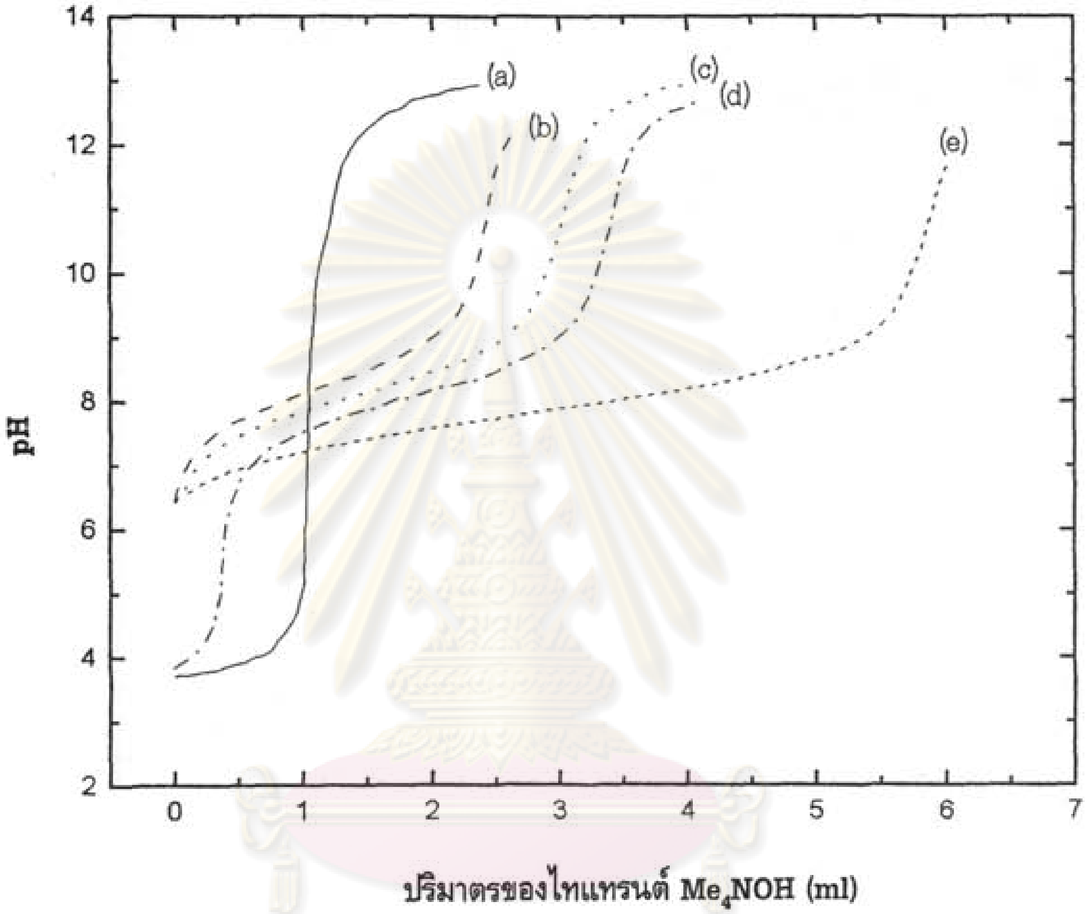
การทดลองโดยวิธีโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชันของสารประกอบ pyrrole-2-carboxylic acid ณ. อุณหภูมิ 298 °K ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 แสดงช่วงของการไทเทรชันของสารประกอบ pyrrole-2-carboxylic acid ณ. อุณหภูมิ 298 °K

ไทเทรชัน	ความเข้มข้นตั้งต้น (mM)		ช่วง pH	จำนวนข้อมูล
	Ligand	HCl		
1	0.975	0.117	3.71 - 12.51	78
2	1.923	0.192	3.44 - 12.49	114
3	2.868	0.115	3.85 - 12.53	160

ไทเทรชันเคอร์บของสารประกอบ N-t-Boc-L-3-(2-naphthyl)alanine , N-t-Boc-L-homophenyl-amine และ pyrrole-2-carboxylic acid ในสารละลายเมทานอล 0.01 M Me_4NCl ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ณ. อุณหภูมิ 25 °C (298 °K) ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.4, 4.5 และ 4.6 ตามลำดับ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 4.4 แสดงไทเทรชันเคอร์ประหว่างสารละลาย N-t-Boc-L-3(2-naphthyl)alanine กับสารละลาย 0.025 M Me_4NOH ในสารละลาย 0.01 M Me_4NOH ใน MeOH ณ. อุณหภูมิ 25 °C ภายใต้ความเข้มข้นเริ่มต้นของลิแกนด์และกรดไฮโดรคลอริก (L:H) ที่แตกต่างกัน

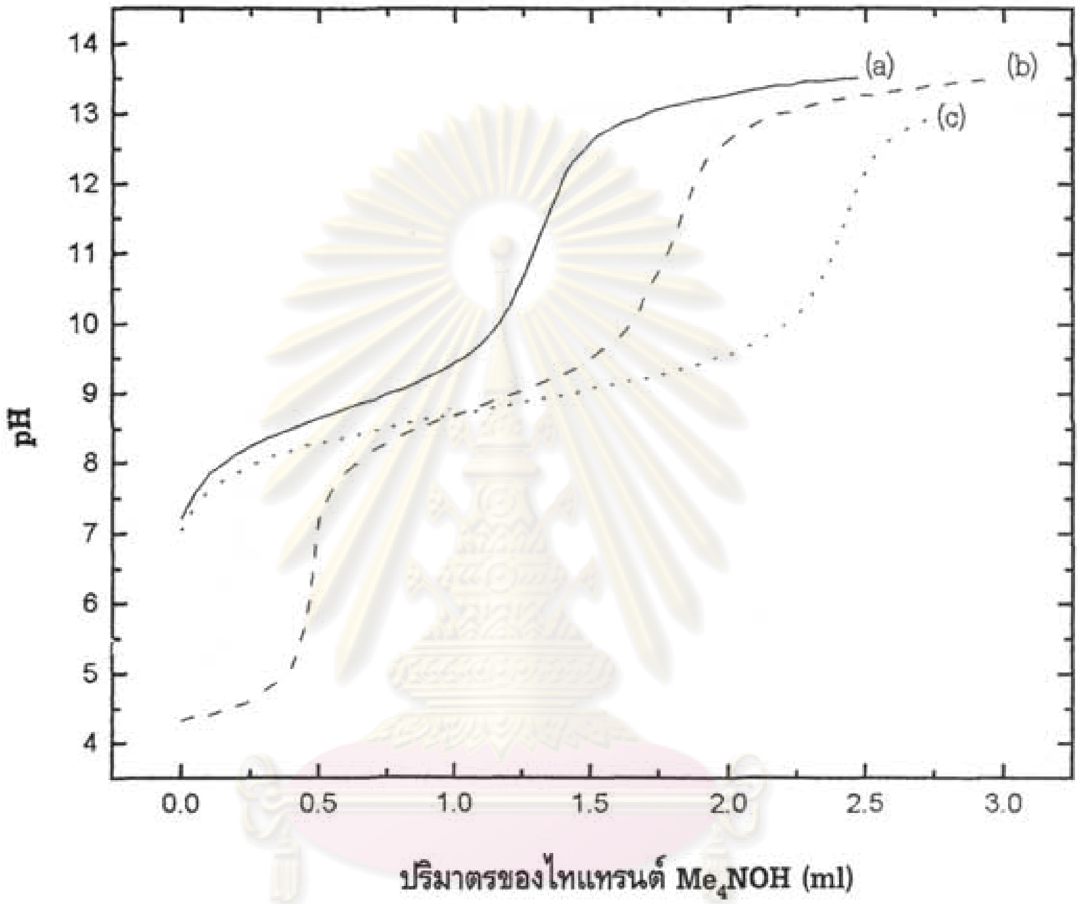
(a) 0.0 M : 5.49 X 10^{-4} M,

(b) 7.24 X 10^{-4} M : 2.42 X 10^{-4} M,

(c) 1.43 X 10^{-3} M : 2.40 X 10^{-4} M,

(d) 1.44 X 10^{-3} M : 0.0 M,

(e) 2.84 X 10^{-3} M : 0.0 M.



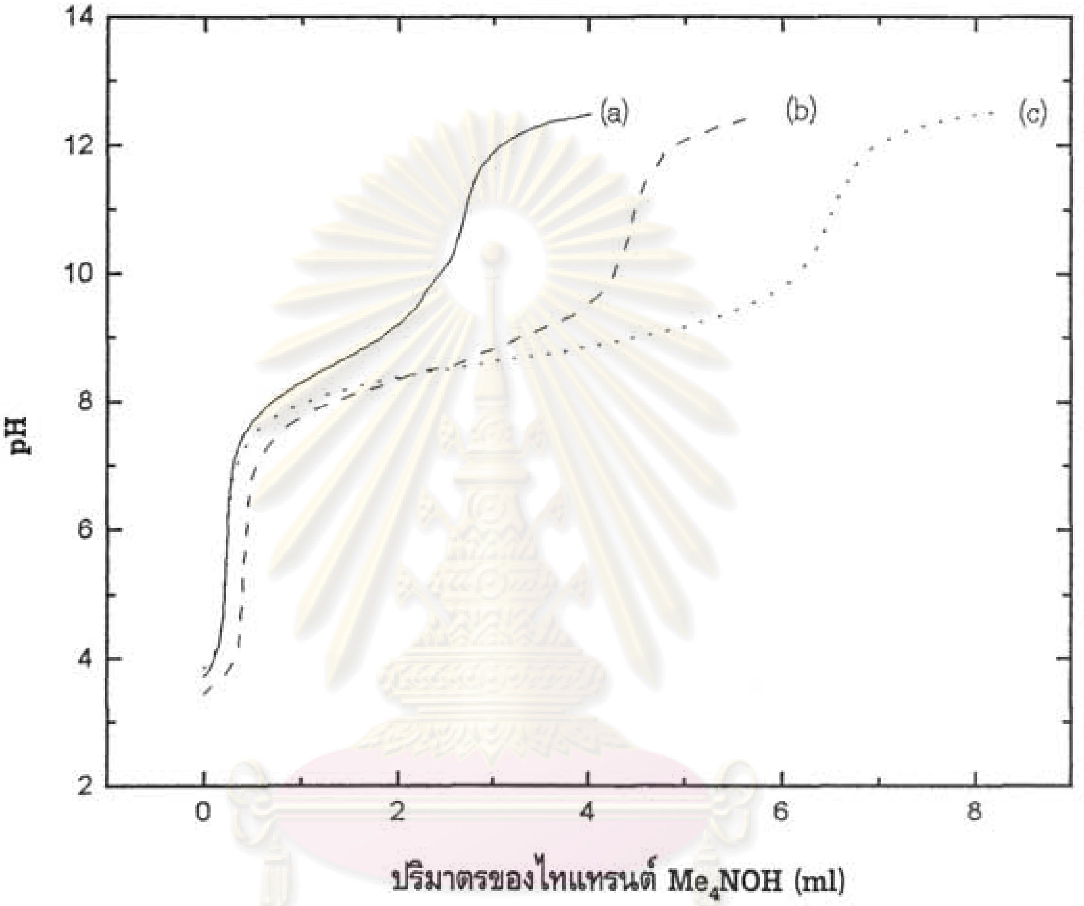
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 4.5 แสดงไทเทรชันเคอร์ฟระหว่างสารละลาย N-t-Boc-L-homophenylalanine กับสารละลาย 0.025 M Me_4NOH ในสารละลาย 0.01 M Me_4NOH ใน MeOH ณ. อุณหภูมิ 25 °C ภายใต้ความเข้มข้นเริ่มต้นของลิแกนด์และกรดไฮโดรคลอริก (L:H) ที่แตกต่างกัน

(a) 5.86×10^{-4} M : 0.0 M,

(b) 5.86×10^{-4} M : 2.77×10^{-4} M,

(c) 1.16×10^{-3} M : 0.0 M.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 4.6 แสดงไทเทรชันเคอร์บระหว่างสารละลาย pyrrole-2-carboxylic acid กับสารละลาย 0.025 M Me_4NOH ในสารละลาย 0.01 M Me_4NOH ใน MeOH ณ. อุณหภูมิ 25 °C ภายใต้ความเข้มข้นเริ่มต้นของลิแกนด์และกรดไฮโดรคลอริก (L:H) ที่แตกต่างกัน

(a) 9.75×10^{-4} M : 1.17×10^{-4} M,

(b) 1.92×10^{-4} M : 1.92×10^{-4} M,

(c) 2.87×10^{-3} M : 1.15×10^{-4} M.

บทที่ 5
ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

ผลการวิจัยเพื่อหาค่าคงที่ของการเกิดสมดุลของสารประกอบ L-4-Hydroxyproline ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ.ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ที่ได้จากการประเมินผลโดยโปรแกรม Superquad ได้แสดงไว้ในตารางที่ 5.1

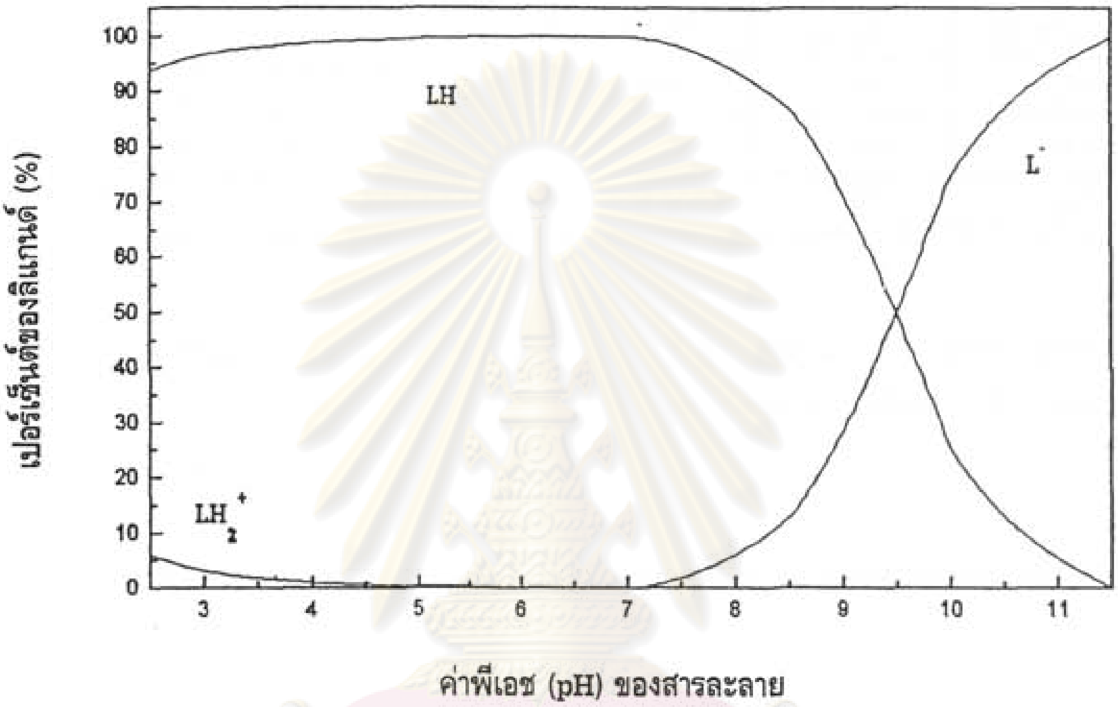
ตารางที่ 5.1 แสดงค่าคงที่ของการเกิดสมดุลของสารประกอบ L-4-Hydroxyproline ค่าคงที่ของการแตกตัวของน้ำและ ค่า E° ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ.ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิ ($^{\circ}K$)	$\log K^{LH}$	$\log K^{LH_2^+}$	$\log K_w$	E° (mv)
293	9.72 ± 0.005	1.78 ± 0.03	-13.99 ± 0.02	391 ± 0.7
298	9.57 ± 0.01	1.36 ± 0.05	-13.82 ± 0.002	400 ± 0.1
303	9.47 ± 0.005	1.90 ± 0.02	-13.62 ± 0.01	408 ± 0.5

เนื่องจากค่าคงที่ของการเกิดสมดุลของสารประกอบ L-4-Hydroxyproline ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ.ที่อุณหภูมิ 298 $^{\circ}K$ สอดคล้องกับการกระจายตัวโครงสร้างของสารประกอบ L-4-Hydroxyproline ภายใต้การเปลี่ยนแปลง pH สำหรับการกระจายตัวโครงสร้างของสารประกอบ L-4-Hydroxyproline ที่มีความเข้มข้น 1.9 X 10^{-3} M ได้แสดงไว้ในรูปที่ 5.1

ค่าคงที่ของการเกิดสมดุลของสารประกอบ L-4-Hydroxyproline ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ. ที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันสามอุณหภูมิ ภายใต้การประมาณค่าว่าค่าคงที่ของการเกิดสมดุลแบบความเข้มข้นเป็นค่าใกล้เคียงกับค่าคงที่ของการเกิดสมดุลแบบเทอร์โมไดนามิกส์ ดังนั้นทำให้สามารถประเมินเพื่อหาค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ได้ซึ่งค่าเหล่านี้คือ ค่าเอนทัลปี (enthalpy, ΔH) , ค่าพลังงานอิสระ (free energy, ΔG) และ ค่าเอนโทรปี (entropy, ΔS) ที่อุณหภูมิ 298 $^{\circ}K$ ดังแสดงในตารางที่ 5.2

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5.1 แสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบ L-4-hydroxyproline ที่เกิดขึ้นในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ. อุณหภูมิ 25 °C โดยมีความเข้มข้นของสารประกอบลิแกนด์ 1.9×10^{-3} M

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 5.2 แสดงผลการคำนวณค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ณ. อุณหภูมิ 298 °K

ปฏิกริยา	ΔH° (kJ mol^{-1})	ΔG° (kJ mol^{-1})	ΔS° ($JK^{-1}mol^{-1}$)
L^{-} + H^{+} -----> LH	- 47.6	- 54.6	23.5
LH + H^{+} -----> LH_2^{+}	20.4	- 7.8	94.5
H_2O -----> H^{+} + OH^{-}	62.9	78.8	- 53.3

สำหรับค่าคงที่ของการเกิดสมดุลของสารประกอบ L-pipecolic acid และ L-2-(t-butyl)glycine ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ. ที่อุณหภูมิ 298 °K ที่ได้จากการประเมินผลโดยโปรแกรม Superquad ได้แสดงไว้ในตารางที่ 5.3

ตารางที่ 5.3 แสดงค่าคงที่ของการเกิดสมดุลของสารประกอบ L-pipecolic acid และ L-2-(t-butyl)glycine ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ. ที่อุณหภูมิ 298 °K

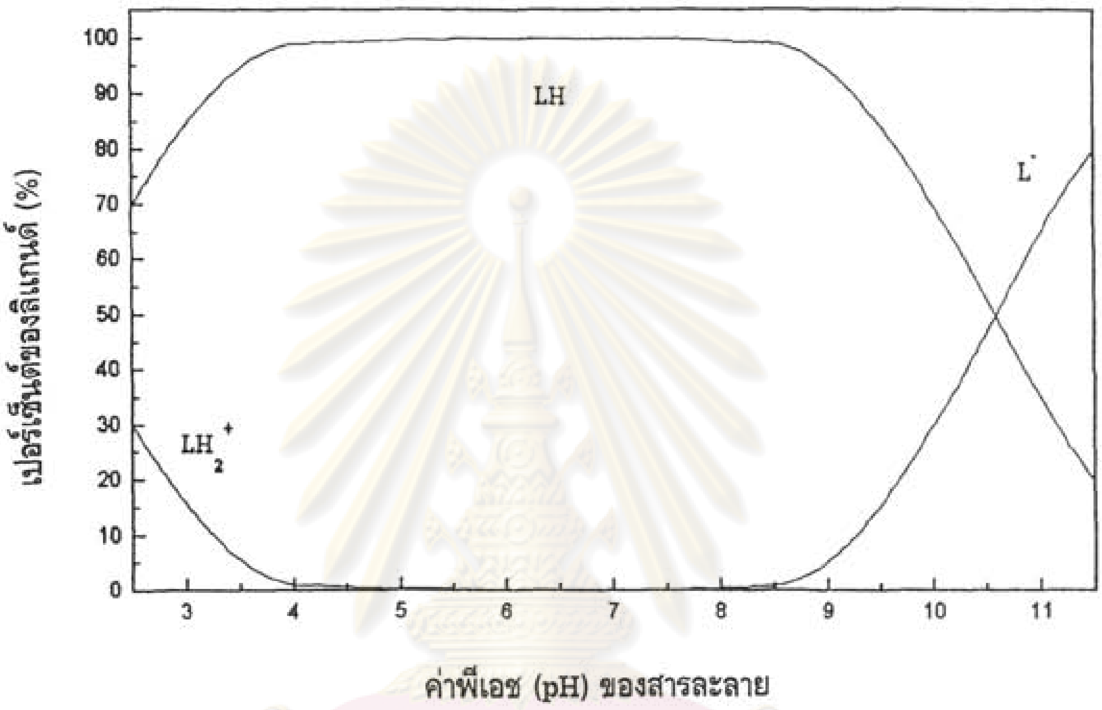
สารประกอบลิแกนด์	$\log K^{LH}$	$\log K^{LH_2^{+}}$
L-pipecolic acid	10.65 ± 0.003	2.23 ± 0.01
L-2-(t-butyl)glycine	9.46 ± 0.01	2.43 ± 0.05

สำหรับค่าคงที่การแตกตัวของน้ำในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ. ที่อุณหภูมิ 298 °K ที่ได้จากการประเมินผลโดยโปรแกรม Superquad มีค่าเท่ากับ $\log K_W$ = -13.85 เป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าในงานวิจัย (16) และ (17)

การกระจายตัวโครงสร้างของสารประกอบ L-pipecolic acid ที่มีความเข้มข้น 2.87 X 10^{-3} M ภายใต้การเปลี่ยนแปลง pH ได้แสดงไว้ในรูปที่ 5.2 และการกระจายตัวโครงสร้างของสารประกอบ L-2-(t-butyl)glycine ที่มีความเข้มข้น 1.80 X 10^{-3} M ภายใต้การเปลี่ยนแปลง pH ได้แสดงไว้ในรูปที่ 5.3

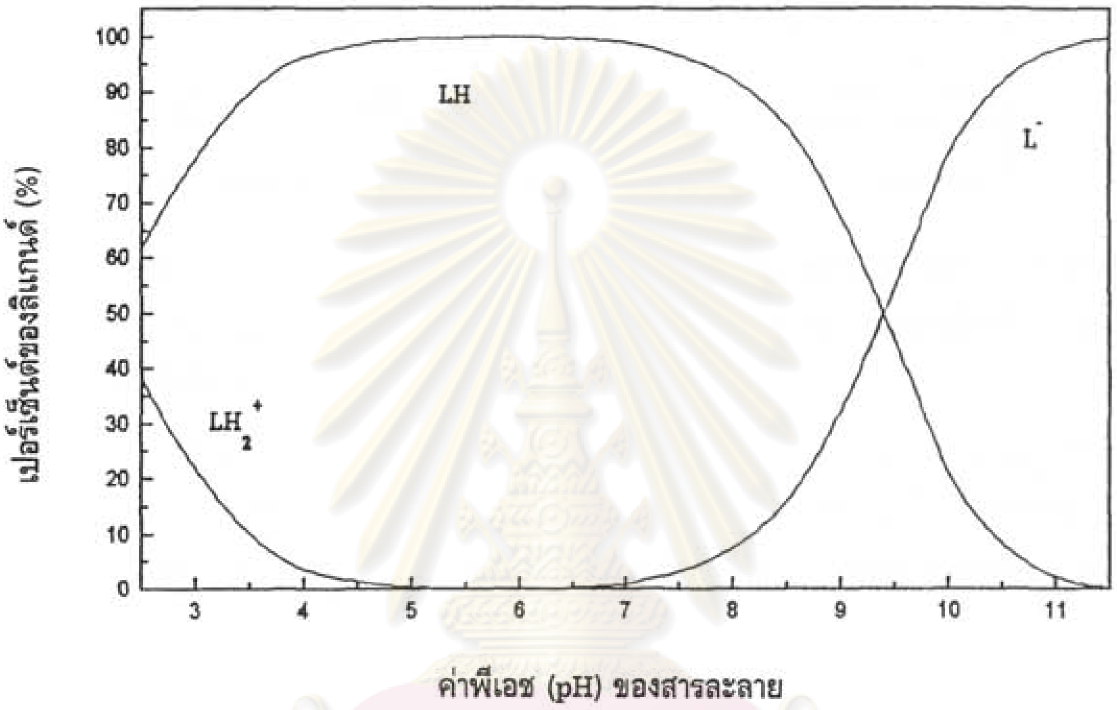
ค่าคงที่ของการเกิดสมดุลของสารประกอบ N-t-Boc-L-3-(2-naphthyl)alanine, N-t-Boc-L-homophenylalanine และ pyrrole-2-carboxylic acid ในสารละลายเมทานอล 0.01 M Me_4NCl ณ. ที่อุณหภูมิ 298 °K คำนวณโดยโปรแกรม Superquad ได้แสดงไว้ในตารางที่ 5.4

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5.2 แสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบ L-pipecolic acid ที่เกิดขึ้นในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ. อุณหภูมิ 25 °C โดยมีความเข้มข้นของสารประกอบลิแกนด์ 2.87 X 10^{-3} M

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5.3 แสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบ L-2-(t-butyl)glycine ที่เกิดขึ้นในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ.อุณหภูมิ 25 $^{\circ}C$ โดยมีความเข้มข้นของสารประกอบลิแกนด์ 1.80 X 10^{-3} M

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 5.4 แสดงค่าคงที่ของการเกิดสมดุลของสาร N-t-Boc-L-3-(2-naphthyl)alanine, N-t-Boc-L-homophenylalanine และ pyrrole-2-carboxylic acid ในสารละลายเมทานอล 0.01 M Me_4NCl ณ. ที่อุณหภูมิ 298 °K

สารประกอบลิแกนด์	$\log K^{LH}$	$\log K^{LH_2^+}$
N-t-Boc-L-3-(2-naphthyl)alanine	8.00 ± 0.02	-
N-t-Boc-L-homophenylalanine	8.83 ± 0.01	4.12 ± 0.05
pyrrole-2-carboxylic acid	8.78 ± 0.01	-

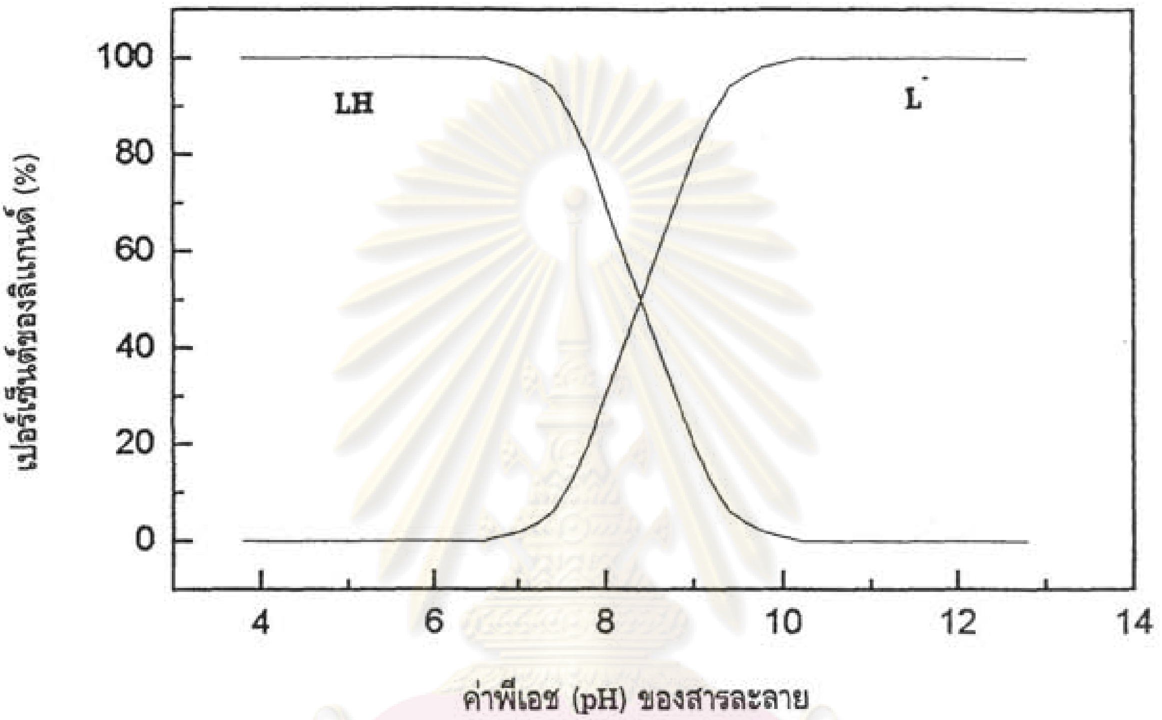
ค่าคงที่ของการแตกตัวของเมทานอลในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl ณ. ที่อุณหภูมิ 298 °K มีค่าลอการิทึมเท่ากับ $\log K_{MeOH}$ = -16.22 เป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าการแตกตัวของเมทานอลบริสุทธิ์ ณ. ที่อุณหภูมิ 298 °K ซึ่งมีค่าเท่ากับ $\log K_{MeOH}$ = -16.70 (18)

การกระจายตัวของสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบ N-t-Boc-L-3-(2-naphthyl)alanine ที่เกิดขึ้นในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl ในเมทานอล ณ. อุณหภูมิ 25 °C ได้แสดงในรูปที่ 5.4 สปีชีส์ที่เกิดขึ้นคือรูปแบบที่ไม่แตกตัว (LH) ซึ่งปรากฏอยู่ในสารละลายที่ pH น้อยกว่า 9.5 และรูปแบบที่แตกตัว (L^-) พบว่าอยู่ในสารละลายที่ pH มากกว่า 7.0 โดยที่ pH ประมาณ 8.8 สามารถพบสปีชีส์ทั้งสองในสัดส่วนที่เท่ากัน

สปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบ N-t-Boc-L-homophenylalanine ในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl ในเมทานอล ณ. อุณหภูมิ 25 °C พบว่าเกิดสปีชีส์ L^-, LH และ LH_2^+ ดังสดงในรูปที่ 5.5 โดยที่สปีชีส์ LH_2^+ เกิดขึ้นในสารละลายที่มี pH ต่ำกว่า 5.5 ส่วนสปีชีส์ LH มีจำนวนสูงสุดระหว่าง pH 5.5 - 7.5 อย่างไรก็ตาม ณ. ที่ pH มากกว่า 10 พบว่าเกิดสปีชีส์ L^- เพียงอย่างเดียว

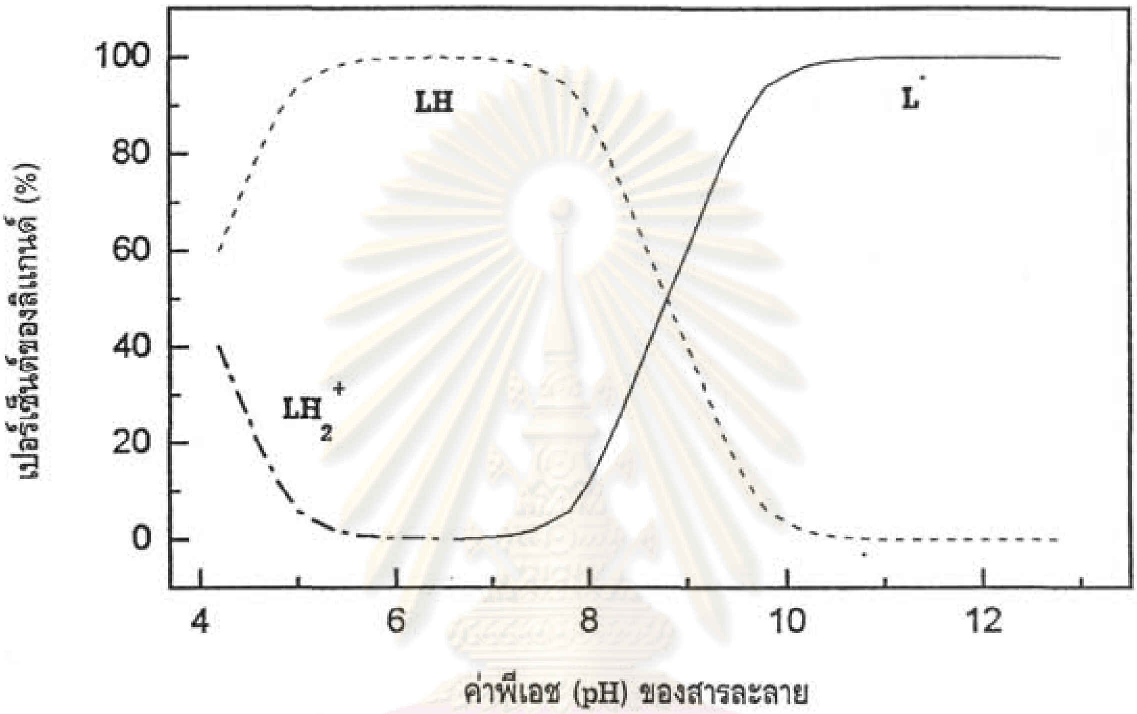
สำหรับการกระจายตัวของสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบ pyrrole-2-carboxylic acid ที่เกิดขึ้นในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl ในเมทานอล ณ. อุณหภูมิ 25 °C ได้แสดงในรูปที่ 5.6 สรุปได้ว่าไม่มีโปรตอนเกาะติดโมเลกุลของสารประกอบ pyrrole-2-carboxylic acid โดยที่โปรตอนที่เป็นกรดเท่านั้นที่สามารถแตกตัวออกจากโมเลกุลได้อย่างสมบูรณ์ที่ pH มากกว่า 10.0 ซึ่งนับว่าสารประกอบ pyrrole-2-carboxylic acid เป็นกรดที่อ่อนมาก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



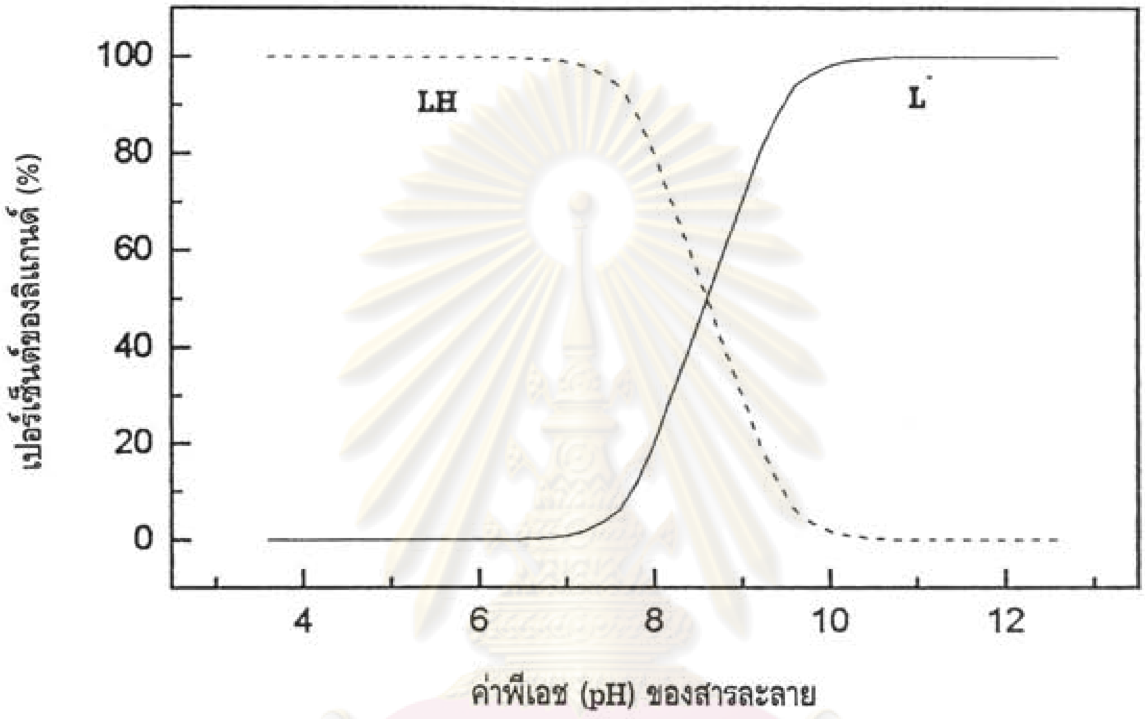
รูปที่ 5.4 แสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบ N-t-Boc-L-3-(2-naphthyl)alanine ที่เกิดขึ้นในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl ใน MeOH ณ. อุณหภูมิ 25 °C โดยมีความเข้มข้นของสารประกอบลิแกนด์ 1.423 X 10^{-3} M

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5.5 แสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบ N-t-Boc-L-homophenylalanine ที่เกิดขึ้นในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl ใน MeOH ณ. อุณหภูมิ 25 °C โดยมีความเข้มข้นของสารประกอบลิแกนด์ 5.86 X 10^{-4} M

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5.6 แสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบ pyrrole-2-carboxylic ที่เกิดขึ้นในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl ใน MeOH ณ. อุณหภูมิ 25 °C โดยมีความเข้มข้นของสารประกอบลิแกนด์ 5.86 X 10^{-4} M

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 6
ข้อสรุป

การวิจัยเพื่อหาค่าคงที่ของการเกิดสมดุลของสารประกอบโนเวลอะมิโนแอซิดจากการทดสอบการละลายของสารประกอบโนเวลอะมิโนแอซิดจำนวน 6 สารประกอบ จึงนำไปสู่การทดลองระบบสารละลายน้ำและสารละลายเมทานอลดังนี้

การหาค่าคงที่ของการเกิดสมดุลของสารประกอบ L-4-hydroxyproline, L-pipecolic acid และ L-2-(t-butyl)glycine ทดลองในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ. ที่อุณหภูมิ 298 $^{\circ}$K ส่วนการหาค่าคงที่ของการเกิดสมดุลของสารประกอบ N-t-Boc-L-3-(2-naphthyl)alanine, N-t-Boc-L-homophenylalanine และ pyrrole-2-carboxylic acid ทดลองในสารละลายเมทานอล 0.01 M Me_4NCl ณ. ที่อุณหภูมิ 298 $^{\circ}$K ซึ่งค่าคงที่ของการเกิดสมดุลของสารประกอบดังกล่าวสรุปไว้ในตารางที่ 6.1 และ 6.2

ตารางที่ 6.1 แสดงค่าคงที่ของการเกิดสมดุลของสารประกอบโนเวลอะมิโนแอซิดในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ณ. ที่อุณหภูมิ 298 $^{\circ}$K

สารประกอบลิแกนด์	log K^{LH}	log $K^{LH_2^+}$
L-4-hydroxyproline	9.57 ± 0.01	1.36 ± 0.05
L-pipecolic acid	10.65 ± 0.003	2.23 ± 0.01
L-2-(t-butyl)glycine	9.46 ± 0.01	2.43 ± 0.05

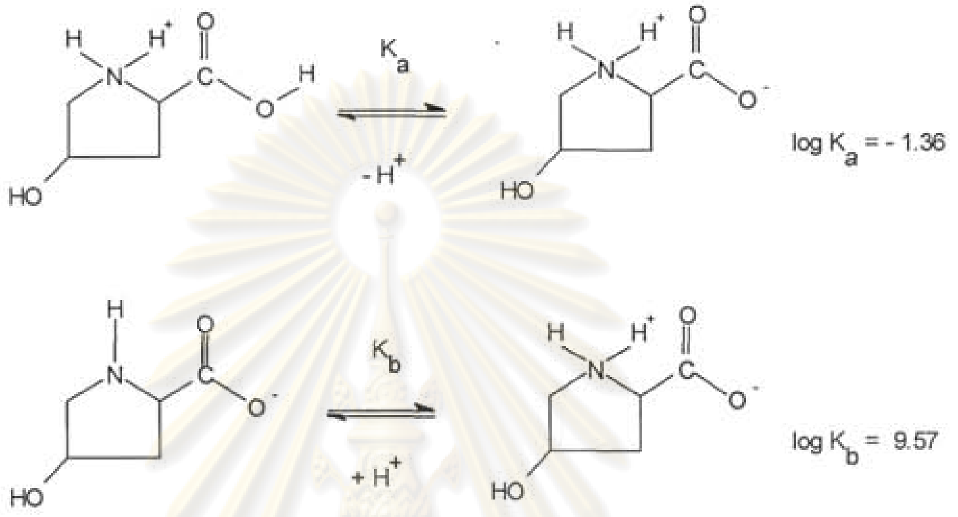
ตารางที่ 6.2 แสดงค่าคงที่ของการเกิดสมดุลของสารประกอบโนเวลอะมิโนแอซิดในสารละลายเมทานอล 0.01 M Me_4NCl ณ. ที่อุณหภูมิ 298 $^{\circ}$K

สารประกอบลิแกนด์	log K^{LH}	log $K^{LH_2^+}$
N-t-Boc-L-3-(2-naphthyl)alanine	8.00 ± 0.02	-
N-t-Boc-L-homophenylalanine	8.83 ± 0.01	4.12 ± 0.05
pyrrole-2-carboxylic acid	8.78 ± 0.01	-

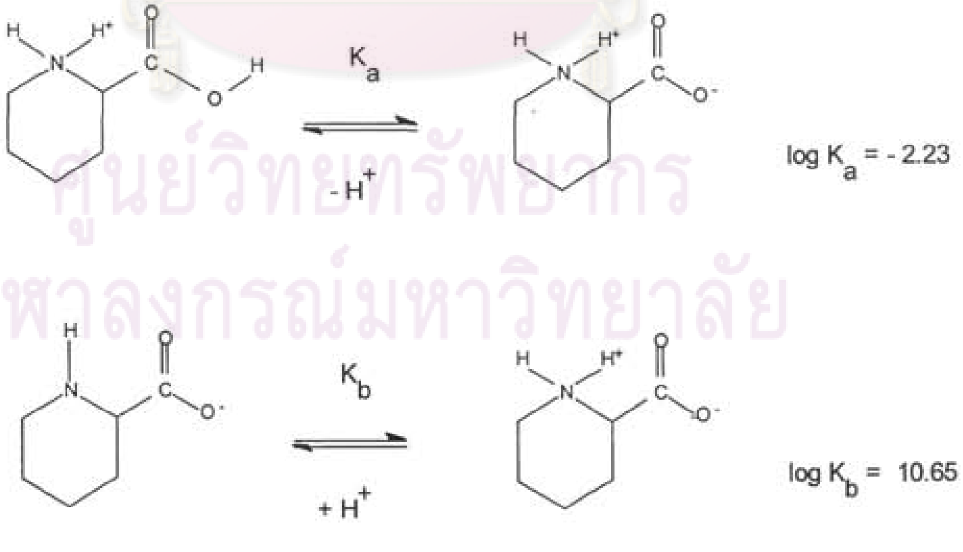
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ค่าคงที่ของการเกิดสมดุลการรับ-จ่ายโปรตอนของสารประกอบ L-4-hydroxyproline, L-pipecolic acid และ L-2-(t-butyl)glycine ดังแสดงในตารางที่ 6.1 ประกอบด้วยค่าคงที่สมดุลจำนวนสองค่าซึ่งสอดคล้อง

กับการเกิดโครงสร้างแบบสวิตเตอร์ไอออนในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย ซึ่งเป็นพฤติกรรมเช่นเดียวกับสารประกอบอะมิโนแอซิดที่พบในธรรมชาติหรือระบบสิ่งมีชีวิต โดยสามารถอธิบายการเกิดปฏิกิริยาการรับ-จ่ายโปรตอนของแต่ละสารประกอบดังแสดงในรูปที่ 6.1, 6.2 และ 6.3

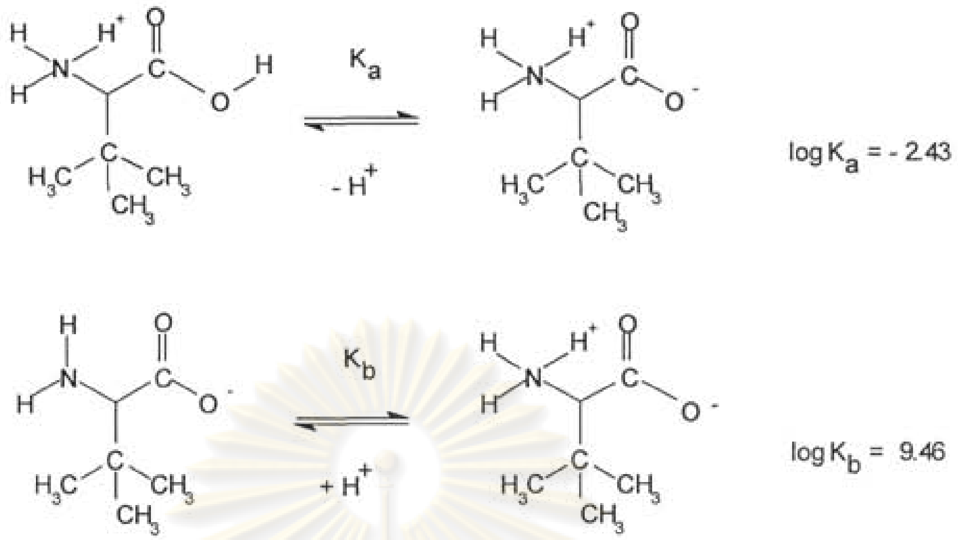


รูปที่ 6.1 แสดงปฏิกิริยาการรับ-จ่ายโปรตอนของสารประกอบ L-4-hydroxyproline ซึ่งสอดคล้องกับค่าคงที่สมดุลดังแสดงในตารางที่ 6.1



รูปที่ 6.2 แสดงปฏิกิริยาการรับ-จ่ายโปรตอนของสารประกอบ L-pipecolic acid ซึ่งสอดคล้องกับค่าคงที่สมดุลดังแสดงในตารางที่ 6.1

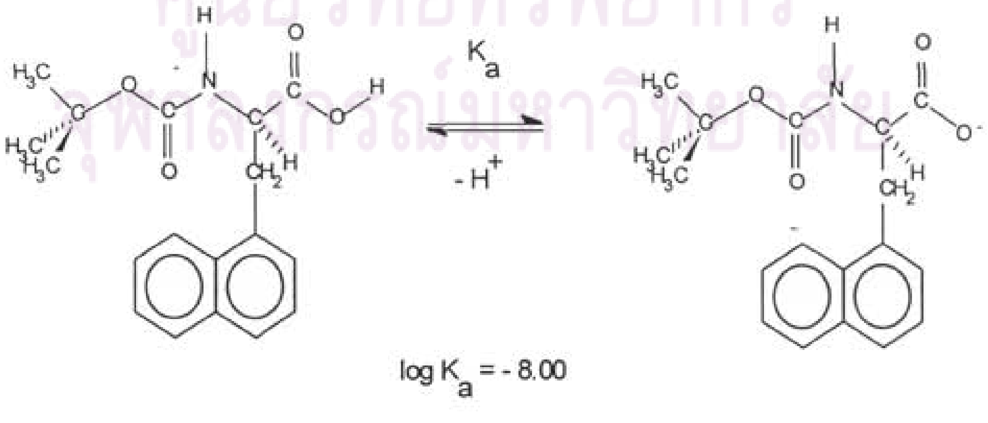
ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



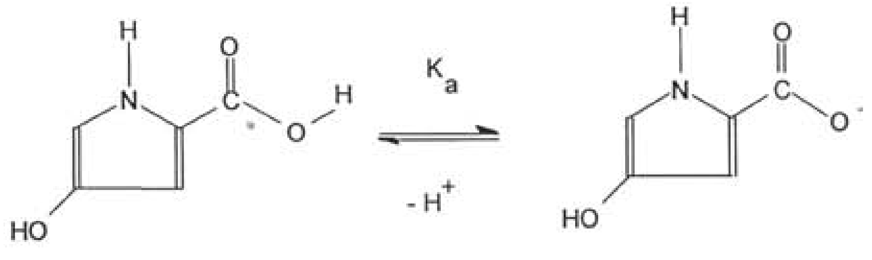
รูปที่ 6.3 แสดงปฏิกิริยาการรับ-จ่ายโปรตอนของสารประกอบ L-2-(t-butyl)glycine ซึ่งสอดคล้องกับค่าคงที่สมดุลดังแสดงในตารางที่ 6.1

ค่าคงที่ของการเกิดสมดุลในตารางที่ 6.2 แสดงการจ่ายโปรตอนของสารประกอบ N-t-Boc-L-3-(2-naphthyl) alanine และ pyrrole-2-carboxylic acid โดยสามารถอธิบายการเกิดปฏิกิริยาการจ่ายโปรตอนดังแสดงในรูปที่ 6.4 และ 6.5 ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าคงที่สมดุลเพียงค่าเดียวที่สอดคล้องกับการสูญเสียโปรตอนที่หมู่คาร์บอกซิลิก โดยไม่สามารถเกิดเป็นโครงสร้างแบบสวิตเตอร์ไอออน ซึ่งแตกต่างไปจากสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย ส่วนค่าคงที่ของการเกิดสมดุลในตารางที่ 6.2 แสดงการรับ-จ่ายโปรตอนของสารประกอบ N-t-Boc-L-homophenylalanine โดยสามารถอธิบายการเกิดปฏิกิริยาการรับ-จ่ายโปรตอนดังแสดงในรูปที่ 6.6

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

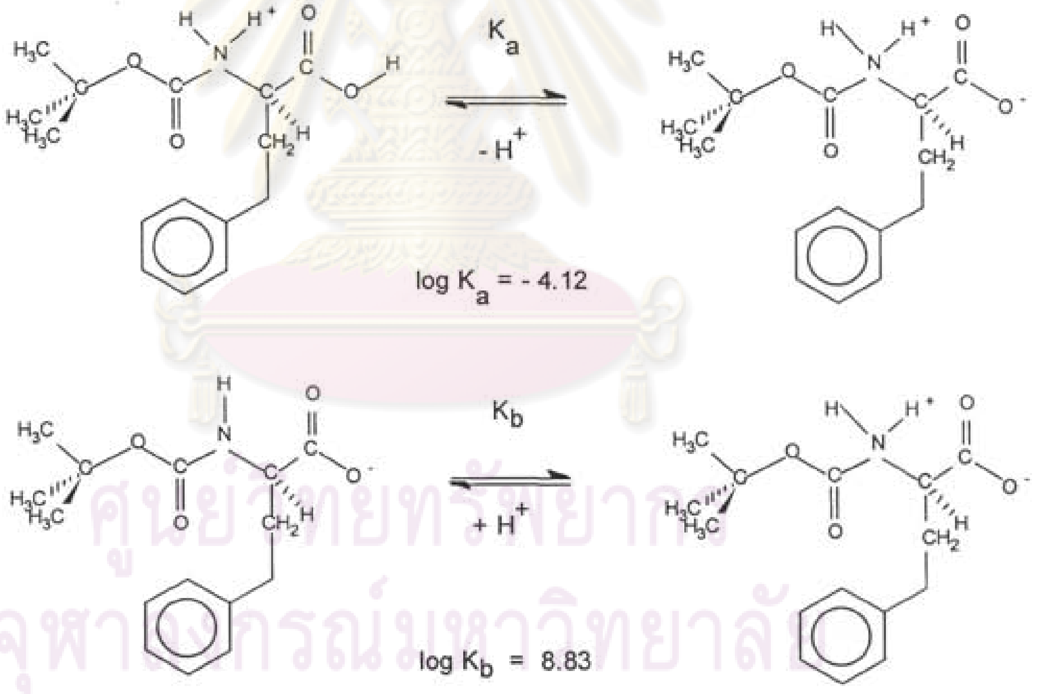


รูปที่ 6.4 แสดงปฏิกิริยาการจ่ายโปรตอนของสารประกอบ N-t-Boc-L-3-(2-naphthyl)alanine ซึ่งสอดคล้องกับค่าคงที่สมดุลดังแสดงในตารางที่ 6.2



log K_a = - 8.78

รูปที่ 6.5 แสดงปฏิกิริยาการจ่ายโปรตอนของสารประกอบ pyrrole-2-carboxylic acid ซึ่งสอดคล้องกับค่าคงที่สมดุลดังแสดงในตารางที่ 6.2



รูปที่ 6.6 แสดงปฏิกิริยาการจ่ายโปรตอนของสารประกอบ N-t-Boc-L-homophenylalanine ซึ่งสอดคล้องกับค่าคงที่สมดุลดังแสดงในตารางที่ 6.2

สำหรับค่าคงที่การเกิดสมดุลของสารประกอบ L-4-hydroxyproline ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ได้ทำการทดลองภายใต้อุณหภูมิแตกต่างกันสามอุณหภูมิคือ 293, 298 และ 303 $^{\circ}$K พบว่าค่า log K^{LH} มี

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ค่าเท่ากับ 9.72, 9.57 และ 9.47 ตามลำดับ ส่วนค่า log $K^{LH_2^+}$ มีค่าเท่ากับ 1.78, 1.36 และ 1.90 ตามลำดับ ซึ่งค่าคงที่ของการเกิดสมดุลที่อุณหภูมิแตกต่าง ๆ กันหลายค่าเหล่านี้สามารถนำไปคำนวณเพื่อหาค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ของการรับ-จ่ายโปรตอนที่อุณหภูมิ 298 °K ดังแสดงในตารางที่ 6.3

ตารางที่ 6.3 แสดงค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ณ. อุณหภูมิ 298 °K

ปฏิกิริยา	ΔH° (kJ mol^{-1})	ΔG° (kJ mol^{-1})	ΔS° ($JK^{-1}mol^{-1}$)
K^{LH} : $L^- + H^+ \dashrightarrow LH$	- 47.6	- 54.6	23.5
$K^{LH_2^+}$: $LH + H^+ \dashrightarrow LH_2^+$	20.4	- 7.8	94.5

ค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยาการเกิดสมดุลของสารประกอบ L-4-hydroxyproline ในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ดังแสดงในตารางที่ 6.3 เป็นค่าที่หาได้จากการทดลองโดยวิธีโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน ซึ่งแสดงค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ (ΔG°) ณ. อุณหภูมิ 298 °K เป็นค่าติดลบซึ่งมีความหมายว่าปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถเกิดขึ้นได้จริง สำหรับปฏิกิริยารวมตัวของสารประกอบลิแกนด์รูปแบบ L^- กับโปรตอนสามารถเกิดขึ้นได้ดีโดยสังเกตุได้จากค่าเอ็นโทรปี (ΔS°) เป็นค่าบวกทั้งคู่ ซึ่งสอดคล้องกับค่าคงที่สมดุลของการรวมตัวระหว่างสารประกอบลิแกนด์รูปแบบ L^- กับโปรตอนตัวแรก (K^{LH} = 3.72 X 10^9) และตัวที่สอง (K^{LH} = 2.29 X 10^1) ซึ่งมีค่าสูงกว่าหนึ่งมาก ๆ ทั้งคู่

สำหรับสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบโนเวลอะมิโนแอซิดที่เกิดขึ้นในสารละลาย 0.1 M KNO_3 และ ในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl / MeOH ภายใต้ค่าพีเอชของสารละลายที่แตกต่างกันได้แสดงไว้ในตารางที่ 6.4 และ 6.5 ตามลำดับ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 6.4 แสดงสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบโนเวลอะมิโนแอซิดที่เกิดขึ้นในสารละลาย 0.1 M KNO_3 ภายใต้ค่าพีเอชของสารละลายที่แตกต่างกัน

สารประกอบลิแกนด์	สปีชีส์ (ช่วงค่าพีเอช : pH)
L-4-hydroxyproline	L^- (pH>7.5), LH และ LH_2^+ (pH<4.5)
L-pipecolic acid	L^- (pH>8.5), LH และ LH_2^+ (pH<4.0)
L-2-(t-butyl)glycine	L^- (pH>7.0), LH และ LH_2^+ (pH<5.0)

ตารางที่ 6.5 แสดงสปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบโนเวลอะมิโนแอซิดที่เกิดขึ้นในสารละลาย 0.01 M Me_4NCl / MeOH ภายใต้ค่าพีเอชของสารละลายที่แตกต่างกัน

สารประกอบลิแกนด์	สปีชีส์ (ช่วงค่าพีเอช : pH)
N-t-Boc-L-3-(2-naphthyl)alanine	L^- (pH>7.5) และ LH (pH<9.5)
N-t-Boc-L-homophenylalanine	L^- (pH>8.0), LH (4.0<pH<10.0) และ LH_2^+ (pH<5.5)
pyrrole-2-carboxylic acid	L^- (pH>7.5) และ LH (pH<9.5)

ข้อเสนอแนะสำหรับงานภายหน้า

ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยที่ควรทำต่อคือ การหาค่าเทอร์โมไดนามิกส์ของการเกิดสมดุลเคมีของสารประกอบอะมิโนแอซิดที่เหลือทั้งหมด ซึ่งเป็นการหาค่าเทอร์โมไดนามิกส์โดยวิธีโพเทนชิโอเมตริก ไทเทรชันเช่นเดียวกับการหาค่าของระบบสารประกอบ L-4-hydroxyproline และงานวิจัยภายหน้าที่น่าสนใจเป็นอย่างมากได้แก่ การศึกษาและหาค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารประกอบอะมิโนแอซิดเหล่านี้กับแคทไอออนอื่น ๆ ซึ่งได้แก่ ไอออนของโลหะทรานซิชัน โลหะอัลคาไลน์ อัลคาไลน์เอิร์ธ และแรเอิร์ธ ข้อมูลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ต่อการศึกษาการสะกัดโลหะต่าง ๆ ที่เป็นมลพิษออกจากระบบสิ่งแวดล้อม โดยอาศัยคุณสมบัติการเลือกจับแบบเจาะจงของสารประกอบลิแกนด์ที่มีต่อโลหะ และเทคนิคการเคลื่อนที่ของสารผ่านเนื้อเยื่อหรือผ่านระหว่างสารละลายน้ำและสารละลายอื่น ๆ ที่ไม่ใช่น้ำ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

1. W.L. Koltun, M. Fried and F.R.N. Gurd, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 233(1960).
2. P. Feige, D. Mocker, R. Dreyer and R. Nunze, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3269(1973).
3. G. Broodes and L.D. Petti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2106(1975).
4. A. Kaneda and A.E. Martell, *J. Coord.*, **4**, 137(1975).
5. H. Sigel, *Inorg. Chem.*, **14**, 1535(1975).
6. I. Nagypal and A. Gergely, J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, **11**, 1104(1977).
7. W.S. Kittle and B.M. Rode, *Inor. Chim. Acta*, **55**, 21(1981).
8. W.S. Kittle and B.M. Rode, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* , **66**, 105(1982).
9. P. Gockel, H. Vahrenkamp and A. D. Zuberbuhler, *Helv. Chi. Acta*, **76**, 511(1993).
10. H.-Z Cai and Th. A. Kaden, *Helv. Chi. Acta*, **76**, 557(1993).
11. T. Gajda, B. Henry and J-J. Delpuech, *J. Chem. Soc. Perkin Trans* , **2**, 157(1994).
12. C. Stumpf, Outlines of Biochemistry, 4th ed., Chpt. 4, Wiley and Son, N.Y., 1976.
13. A.H. Holliday, Principles and applications of metal chelation, Oxford University Press, Great Britain, 1977.
14. F.R. Hartley, C.Burgess and R. Alcock, Solution Equilibria, Ellis Harwood Limited, Great Britain, 1980.
15. P. Gans, A. Sabatini and A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* , 1195(1985).
16. V. Ruangpornvisuti , *Bull. Sing. N. I. Chem.*, **18**, 131(1990).
17. V. Ruangpornvisuti, *J.Sci.Soc. Thailand*, **17**, 151(1991).
18. V. Ruangpornvisuti, R.S. Magee, and F. Arnaud-Neu, *J. Sci. Res. Chula. Univ.*, **18(2)**, 89 (1993).

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก

โปรแกรม SUPERQUAD

โปรแกรม SUPERQUAD เป็นโปรแกรมภาษา FORTRAN ดังแสดงรายการโปรแกรมดังต่อไปนี้

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

```
      PROGRAMME SUPERQUAD
      DIMENSION LETTER(18),NAMTYP(3,10),JTYP(60),KEMIC(4,12)
     1,    JCUR(60),JREA(60),IFC(50,2),JTP(50),NEMFV(50),NKCV(50)
     2,    JS(18),JPOT(18),KEY(18),NMBEV(50),JCOUL(50),JCOL(60)
     3,    JNMB(50,4),JFP(50,4),KCONS(20,2),MKC(50,18),JQR(4,18)
     4,    MODEL(2,75),JCX(2)
      DOUBLE PRECISION EMF(800),RES(800),WS(1200),SIGMAE(50,2)
     1,    TITRE(600),FREEC(600,4),VINIT(50),SIG(50),EZERO(50,2)
     2,    RTJ(50,2),TOTMM(50,4),ADDC(50,4),PARF(60),PARI(60),SD(60)
     3,    DX(60),C(60),U(60),B(60,60),PARAM(60),X(60),RTJC(2)
     4,    BETA(18),CS(18),CI(18),BETAC(18),POTC(18),BEST(18)
     5,    PQR(4,18),SIGMAV(50),CX(4),HX(4),DC(4),DM(4,4)
      DOUBLE PRECISION TOL,ACCM,DLNAM,AL10,ZER,ONE,TWO,TEN
     1,    DQ,DS,HALF,Q,QC,QUARTR,SIGMA,SS,SSP,TENTH,THREEQ
     2,    TR,UMIN,VW,YZ,Z,P9,FRACT,EPSMCH,RELAC
      COMMON TOL,ACCM,DLNAM,AL10,ZER,ONE,TWO,TEN,NK,NKV,NSP,KVSP,MODE
     1,       NCONS,NPAR,NE,NTC,NMBE0,MAXIT,IPRIN,JINP,JOUT,IFAIL,JACK
      DATA LETTER(1),LETTER(2),LETTER(3),LETTER(4),LETTER(5),LETTER(6)
     1, LETTER(7),LETTER(8),LETTER(9),LETTER(10),LETTER(11),LETTER(12)
     2,LETTER(13),LETTER(14),LETTER(15),LETTER(16),LETTER(17),LETTER(18)
     3  /'A','B','C','D','E','F','G','H','I','J','K','L','M'
     4,  'N','O','P','Q','R'/
      DATA NAMTYP(1,1),NAMTYP(1,2),NAMTYP(1,3),NAMTYP(1,4),NAMTYP(1,5)
     1,    NAMTYP(1,6),NAMTYP(1,7),NAMTYP(1,8),NAMTYP(1,9),NAMTYP(1,10)
     2,    NAMTYP(2,1),NAMTYP(2,2),NAMTYP(2,3),NAMTYP(2,4),NAMTYP(2,5)
     3,    NAMTYP(2,6),NAMTYP(2,7),NAMTYP(2,8),NAMTYP(2,9),NAMTYP(2,10)
     4,    NAMTYP(3,1),NAMTYP(3,2),NAMTYP(3,3),NAMTYP(3,4),NAMTYP(3,5)
     5,    NAMTYP(3,6),NAMTYP(3,7),NAMTYP(3,8),NAMTYP(3,9),NAMTYP(3,10)
     6    /'T','O','T',' ','M','M','O','L','E','S','A','D','D','E','D'
     7,     ' ','C','O','N','C','E','Z','E','R','S',' ',' ',' ',' ',' '/
      DATA  HALF,  QUARTR, THREEQ, TENTH ,  P9
     1     /5.D-01,2.5D-01,7.5D-01,1.D-01, 0.9D00/
      DATA MAXEMF,MAXTP,MAXPC,MAXV,MAXTC,MAXCON,MAXK,MAXCX
     1    / 800,   600,  401,  60,  50,    20,   18,    4/
      DATA MAXWS,MAXEL,MAXMOD
     1    / 1200,  2,    75/
      JINP=5
      JOUT=6
      ACCM=1.D-75
C ***************** WARNING ****************************************
C * USERS SHOULD SET THE THREE QUANTITIES ABOVE                     *
C * JINP INPUT CHANNEL NUMBER.   JOUT OUTPUT CHANNEL NUMBER.        *
C * ACCM THE SMALLEST NUMBER SUCH THAT 10/ACCM DOES NOT OVERFLOW.*
C ******************************************************************
C
C NON-STANDARD SUBROUTINE TO KILL ERROR MESSAGES CAUSED BY UNDERFLOW
C =================================================================
C     CALL ERRSET(208,0,-1,1)
      ZER=0.D00
      ONE=1.D00
      TWO=2.D00
      TEN=1.D01
      EPSMCH=ONE
      DO 10 J=1,50
      Q=ONE+EPSMCH/TWO
      IF (Q .EQ. ONE) GOTO 20
   10 EPSMCH=EPSMCH/TWO
   20 RELAC=DSQRT(EPSMCH)
      DLNAM=DLOG(ACCM)
      TOL=1.D-04
      AL10=DLOG(TEN)
   30 CALL DINS  (KEMIC,TITRE,JTP,NEMFV,NMBEV,VINIT,BEST,JPOT
     1,     EMF,WS,KCONS,TOTMM,ADDC,EZERO,JNMB,JFP,JQR,SIGMAE
     2,     SIGMAV,KEY,NAME,JCOUL,IFC,RTJ,LETTER,NAMTYP
     3,     JCUR,JTYP,JREA,JCOL,RELAC,MAXEMF,MAXTP
     4,     MAXPC,MAXTC,MAXCON,MAXK,MAXCX,MAXEL,MAXV,MAXWS)
      NMODEL=0
C ENTRY POINT FOR NEW MODEL GENERATED BY REJECTION OF -VE BETA
C CHECK IF MODEL GENERATED HAS BEEN PREVIOUSLY REFINED.
C TRYMOD WILL EXIT WITH IND=1 IF THE MODEL IS A NEW ONE OR IND=1
C IF THE MODEL HAS ALREADY BEEN REFINED
   40 CALL TRYMOD  (IND,NMODEL,MODEL,JCOL,KEY,NK,NKV,NSP
     1,             NPAR,KVSP,JOUT,MAXV,MAXK,MAXMOD)
      GOTO  (50,580),IND
   50 JACK=3
C RECOVER PREVIOUS BEST BETAS
      DO 70 K=1,NK
      IF  (KEY(K)) 70,60,60
   60 BETA(K)=BEST(K)
   70 CONTINUE
```

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

```
      CALL REFB (NK,NMBE0,NTC,JNMB,JQR,KEY,MKC,NKCV,MAXCX,MAXK,MAXTC)
      GOTO 90
   80 MODE=-1
C THE DERIVATIVES OF THE POTENTIAL WITH RESPECT TO VOLUME ARE
C CALCULATED FROM A THEORETICAL TITRATION CURVE OBTAINED USING THE
C REFINED BETS VALUES. THE WEIGHTS ARE RECALCULATED WITH THESE DERIVS.
      CALL WCALC (WS,TITRE,FREEC,NMBEV,NEMFV,NKCV,JCOUL,VINIT,
     1            JTP,SIGMAV,SIGMAE,IFC,RTJ,JNMB,ADDC,TOTMM,MKC,
     2            CI,KEY,PQR,JQR,BETAC,POTC,CX,DC,HX,DM,RTJC,JCX,
     3            BETA,JPOT,RELAC,MAXWS,MAXTP,MAXTC,MAXK,MAXCX,MAXEL)
      IF (IFAIL .EQ. 8) GOTO 530
   90 CALL SNTPS (PARAM,BETA,TOTMM,ADDC,EZERO,JTYP,JCUR,JREA
     1,           JCOL,KEY,LETTER,MAXV,MAXTC,MAXK,MAXCX,MAXEL)
      DO 100 I=1,KVSP
      PARF(I)=PARAM(I)
  100 PARI(I)=PARAM(I)
C PARI STORES THE INTIAL PARAMETER ESTIMATES, PARF TEMPORARY VALUES
      Q=ZER
      QC=ONE
      NCICL=0
      IFAIL=1
      IF (IPRIN .GE. 4) WRITE (*,110)
      IF (IPRIN .GE. 4) WRITE (JOUT,110)
  110 FORMAT (1H1)
      GOTO 130
C BEGINNING OF MARQUART REFINEMENT, MAIN LOOP
C B AND C WILL FORM THE NORMAL EQUATIONS MATRIX AND GRADIENT VECTOR
  120 CALL PTSNS (PARF,BETA,TOTMM,ADDC,EZERO,KEY,JTYP,JCUR,JCOL,JREA
     1,           LETTER,MAXV,MAXTC,MAXK,MAXCX,MAXEL)
  130 DO 140 J=1,NPAR
      C(J)=ZER
      DO 140 K=J,NPAR
  140 B(J,K)=ZER
      CALL FUNV (SS,JTP,BETA,JPOT,BETAC,POTC,VINIT,TITRE,TOTMM
     1,   ADDC,EZERO,RTJ,EMF,WS,RES,PQR,NKCV,MKC,FREEC,CI,CX,HX,DC,DM
     2,   KEY,SIG,JCOUL,JTYP,JCUR,JCOL,JREA,B,C,JQR,IFC,JNMB,RTJC,JCX
     3,   NEMFV,NMBEV,RELAC,MAXEMF,MAXWS,MAXTP,MAXV,MAXTC,MAXK,MAXCX
     4,   MAXEL)
      IF (IFAIL .NE. 1) GOTO 530
      DO 150 J=1,NPAR
  150 U(J)=B(J,J)
C ENTRY POINT FOR SUBSIDIARY LOOP. Q IS THE MARQUART PARAMETER (M.P.)
C AND U STORES THE DIAGONAL ELEMENTS OF THE NORMAL EQUATIONS MATRIX
  160 DO 170 J=1,NPAR
      DX(J)=C(J)
  170 B(J,J)=U(J)*(Q+ONE)
      CALL FACT(B,DX,SD,IFAIL,4,MAXV,NPAR)
      IF (IFAIL .EQ. 4) GOTO 530
C DX NOW HOLDS THE PARAMETER SHIFTS. VW WILL BE THE DOT PRODUCT
C BETWEEN SHIFT AND GRADIENT VECTORS. IT SHOULD BE POSITIVE
      VW=ZER
      DO 180 J=1,NPAR
  180 VW=VW+C(J)*DX(J)
      IF (VW .GT. ZER) GOTO 190
      IFAIL=5
      GOTO 530
  190 IF (Q .EQ. ZER) GOTO 210
      DO 200 J=1,NPAR
      X(J)=C(J)
  200 B(J,J)=U(J)
      CALL FACT(B,X,SD,IFAIL,4,MAXV,NPAR)
      IF (IFAIL .EQ. 4) GOTO 530
  210 CALL INVERT(B,SD,MAXV,NPAR)
      SIGMA=DSQRT(SS/DBLE(FLOAT(NE-NPAR)))
      DO 240 I=1,KVSP
      IF (I .GT. NKV) GOTO 220
      K=I
      GOTO 230
  220 J=I-NKV
      K=JCOL(J)
  230 PARAM(I)=PARF(I)*(DX(K)+ONE)
      DX(I)=DX(K)
  240 SD(I)=DSQRT(DABS(B(K,K)))*SIGMA
      KRASH=1
      DQ=ZER
      DO 250 J=1,NPAR
  250 DQ=DQ+DX(J)*DX(J)*U(J)
      DQ=VW+Q*DQ
C DQ IS A PREDICTION OF THE REDUCTION IN THE SUM OF SQUARES
C BASED ON A LINEAR HYPOTHESIS. N.B. WHEN Q=0 DQ=VW
```

```
      IF (-DQ .LE. TOL) GOTO 260
      IFAIL=3
      GOTO 530
  260 CALL PTSNS (PARAM,BETA,TOTMM,ADDC,EZERO,KEY,JTYP,JCUR,JCOL,JREA
     1,           LETTER,MAXV,MAXTC,MAXK,MAXCX,MAXEL)
      JACK=2
      CALL FUNV (SSP,JTP,BETA,JPOT,BETAC,POTC,VINIT,TITRE,TOTMM
     1,    ADDC,EZERO,RTJ,EMF,WS,RES,PQR,NKCV,MKC,FREEC,CI,CX,HX,DC,DM
     2,    KEY,SIG,JCOUL,JTYP,JCUR,JCOL,JREA,B,C,JQR,IFC,JNMB,RTJC,JCX
     3,    NEMFV,NMBEV,RELAC,MAXEMF,MAXWS,MAXTP,MAXV,MAXTC,MAXK,MAXCX
     4,    MAXEL)
      JACK=1
      IF (IFAIL .EQ. 1) GOTO 310
C THE CALCULATION OF FREE CONCENTRATIONS HAS FAILED, PRESUMABLY
C BECAUSE OF THE PRESENCE OF NEGATIVE BETA(S). THE PARAMETER SHIFTS ARE
C ADJUSTED SO AS TO REDUCE THE OFFENDING PARAMETER BY A FACTOR OF 10
      KRASH=KRASH+1
      IFAIL=1
      FRACT=ONE
      DO 280 K=1,NPAR
      IF (FRACT*DX(K) .GT. (-ONE)) GOTO 280
      FRACT=-P9/DX(K)
      DO 270 J=1,NPAR
  270 DX(J)=FRACT*DX(J)
  280 CONTINUE
      DO 300 K=1,KVSP
      IF (K .GT. NKV) GOTO 290
      J=K
      GOTO 300
  290 I=K-NKV
      J=JCOL(I)
  300 PARAM(K)=PARF(K)*(DX(J)+ONE)
      IF (KRASH .LT. 10) GOTO 260
      IFAIL=9
      GOTO 530
  310 DS=SS-SSP
C DS IS THE DIFFERENCE BETWEEN THE OLD AND NEW SUM OF SQUARES
C NOW TEST FOR CONVERGENCE WITH TWO CRITERIA. (1) SHIFTS SHOULD BE
C LESS THAN 10 PERCENT OF THE STANDARD DEVIATION ON THE PARAMETERS
      IEXIT=0
      DO 320 J=1,NPAR
      IF (DABS(DX(J)/SD(J)) .GT. TENTH) IEXIT=1
  320 CONTINUE
C TO AVOID PREMATURE CONVERGENCE WHEN S.D. S ARE LARGE 2ND CRITERION
      IF (DABS(DS/SS) .GT. TOL) IEXIT=1
      IF (IEXIT .EQ. 0) GOTO 360
      IF (DS .GE. DQ*QUARTR) GOTO 350
C THE REDUCTION IN SUM OF SQUARES IS LESS THEN 1/4 OF THE PREDICTED
C VALUE SO THE M.P. IS INCREASED BY A FACTOR BETWEEN 2 AND 10
      YZ=HALF
      Z=VW+VW-DS
      IF (Z .GT. ZER) YZ=VW/Z
      IF (YZ .GT. HALF) YZ=HALF
      IF (YZ .LT. TENTH) YZ=TENTH
      IF (Q .NE. ZER) GOTO 340
      YZ=YZ+YZ
      TR=ZER
      DO 330 J=1,NPAR
  330 TR=TR+B(J,J)*U(J)
      Q=ONE/TR
      QC=Q
C QC IS THE CUT-OFF VALUE OF THE M.P. BELOW WHICH IT WILL BE SET TO ZERO
  340 Q=Q/YZ
      IF (DS) 160,160,360
  350 IF (DS .LE. DQ*THREEQ) GOTO 360
C THE REDUCTION IN THE SUM OF SQUARES IS MORE THAN 3/4 OF THE
C PREDICTED VALUE SO THE M.P. IS HALVED OR SET TO ZERO
C THUS FOR 1/4 < REDUCTION < 3/4 THE M.P. IS LEFT UNCHANGED
      Q=Q/TWO
      IF (Q .LT. QC) Q=ZER
  360 NCICL=NCICL+1
      IF (IPRIN .LT. 4) GOTO 410
C MONITOR THE ITERATION
      WRITE (*,370) NCICL,SIGMA,SS
      WRITE (JOUT,370) NCICL,SIGMA,SS
  370 FORMAT (/10H ITERATION,I4,8H  SIGMA=,F10.5,
     1         20H    SUM OF SQUARES =,1PE12.4)
      IF (Q .NE. ZER) WRITE (JOUT,380) Q
  380 FORMAT (38H MARQUART PARAMETER FOR NEXT ITERATION,1PE12.4/)
      WRITE (*,390)
```

```
      WRITE (JOUT,390)
  390 FORMAT (/9X,10H PARAMETER,16X,11H OLD VALUE ,2X,
     1       32H REL SHIFT  NEW VALUE  REL ERROR)
  400 FORMAT (11X,6H BETA ,A1,F23.4,1HE,I3,F11.4,F10.4,1HE,I3,F10.4)
  410 K=1
      DO 460 J=1,NK
      JOLD=JPOT(J)
      IF (KEY(J) .NE. 1) GOTO 460
  420 Z=DLOG(DABS(PARAM(K)))
      IF (Z .GE. ZER) GOTO 430
      PARAM(K)=PARAM(K)*TEN
      JPOT(J)=JPOT(J)-1
      GOTO 420
  430 IF (Z .LT. AL10) GOTO 440
      PARAM(K)=PARAM(K)/TEN
      JPOT(J)=JPOT(J)+1
      GOTO 420
  440 IF (IPRIN .LT. 4) GOTO 450
      WRITE (*,400) LETTER(J),PARF(K),JOLD,DX(K),PARAM(K)
     1,                 JPOT(J),SD(K)
      WRITE (JOUT,400) LETTER(J),PARF(K),JOLD,DX(K),PARAM(K)
     1,                 JPOT(J),SD(K)
  450 K=K+1
  460 CONTINUE
      IF (K .GT. NPAR .OR. IPRIN .LT. 4) GOTO 510
      DO 500 J=K,KVSP
      JPAR=J-NKV
      KIND=JTYP(JPAR)
      JTC=JCUR(JPAR)
      JR=JREA(JPAR)
      IF (KIND .EQ. 3) GOTO 470
      MBE=JNMB(JTC,JR)
      GOTO 480
  470 MBE=IFC(JTC,JR)
  480 WRITE (JOUT,490) JTC,(NAMTYP(KIND,L),L=1,10),(KEMIC(MBE,L),L=1,12)
     1,                 PARF(J),DX(J),PARAM(J),SD(J)
      WRITE (*,490) JTC,(NAMTYP(KIND,L),L=1,10),(KEMIC(MBE,L),L=1,12)
     1,                 PARF(J),DX(J),PARAM(J),SD(J)
  490 FORMAT (7H CURVE ,I2,1X,10A1,1X,12A1,1PE12.4,F11.4,E14.4,F10.4)
  500 CONTINUE
C END OF THE REFINEMENT MONITOR
  510 DO 520 J=1,KVSP
  520 PARF(J)=PARAM(J)
      IF (IEXIT .EQ. 0) GOTO 530
      IF (NCICL .LE. MAXIT) GOTO 120
      IFAIL=2
C END OF THE REFINEMENT, AND BEGINNING OF RESULTS PRINT-OUT
  530 CALL CHECK (IFAIL,NAME,MAXIT,JOUT,NCICL)
      IF (IFAIL .GT. 3) GOTO 580
      CALL CHISQ (SIGMA,RES,MAXEMF)
      CALL DOUS (SIGMA,IND,KEY,BETA,JPOT,PARAM,SD,JQR,PARI
     1,  B,LETTER,NAMTYP,KEMIC,IFC,JNMB,JCUR,JREA,JTYP
     2,  MAXTC,MAXEL,MAXV,MAXK,MAXCX)
C ON IND=2 A BETA IS TO BE REJECTED.
      GOTO (540,40),IND
C THE WEIGHTS ARE RECALCULATED IF MODE IS GREATER THAN ONE
  540 IF (MODE .GT. 1) GOTO 580
      CALL STANS (NAME,JTP,RES,EMF,SIGMA,NEMFV,NMBEV,JQR,PQR,TOTMM
     1,  ADDC,VINIT,TITRE,BETA,JPOT,BETAC,POTC,MKC,CI,JFP
     2,  FREEC,JCOUL,JS,CS,SIG,IFC,JNMB,LETTER,KEMIC,NKCV
     3,  MAXEMF,MAXTP,MAXTC,MAXK,MAXCX,MAXEL)
      IF (MODE .LT. 0) GOTO 580
      IF (NMODEL .EQ. 1) GOTO 550
      IF (SSP .GE. UMIN) GOTO 580
C UPDATE THE BEST MODEL - THE ONE WITH THE LOWEST SUM OF SQUARES AND
C ALL BETAS WITH ERRORS LESS THAN 33 PERCENT
  550 UMIN=SSP
      DO 570 K=1,NK
      IF (KEY(K)) 570,570,560
  560 BEST(K)=BETA(K)
  570 CONTINUE
C READ THE REFINEMENT KEYS FOR THE BETAS IN A NEW MODEL
C IF ALL ARE ZERO NSYS WILL BE READ TO SEE IF A NEW SYSTEM FOLLOWS
  580 READ (JINP,590) (JS(I),I=1,NK)
  590 FORMAT (18I2)
      NEWSYS=1
      DO 600 I=1,NK
      IF (JS(I) .NE. 0) NEWSYS=2
  600 CONTINUE
      GOTO (630,610),NEWSYS
```

```
  610 DO 620 I=1,NK
  620 KEY(I)=JS(I)
      GOTO 40
  630 READ (JINP,640) NSYS
  640 FORMAT (I5)
      IF (NSYS) 30,650,30
  650 IF (MODE .GT. 1) GOTO 80
      STOP
      END

      SUBROUTINE CCCS (BETA,POT,PQR,CX,HX,NKMAX,NXMAX,NK,NX,DLNAM,CI)
      DOUBLE PRECISION BETA(NKMAX),POT(NKMAX),CI(NKMAX)
     1,    PQR(NXMAX,NKMAX),CX(NXMAX),HX(NXMAX),W,DLNAM,ZER
      DATA ZER /0.D00/
C CONVERTS THE FREE CONCENTRATIONS, CX, TO SPECIES CONCENTRATIONS, CI
C THE FORMATION CONSTANTS ARE STORED AS MANTISSA (BETA) AND EXPONENT
C (POT) THUS ALLOWING CONSTANTS AND CONCENTRATIONS TO BE NEGATIVE
      DO 10 IX=1,NX
   10 HX(IX)=DLOG(CX(IX))
      DO 40 IK=1,NK
      W=POT(IK)
      DO 20 IX=1,NX
   20 W=W+HX(IX)*PQR(IX,IK)
      IF (W .GT. DLNAM) GOTO 30
      CI(IK)=ZER
      GOTO 40
   30 W=DEXP(W)
      CI(IK)=W*BETA(IK)
   40 CONTINUE
      RETURN
      END

      SUBROUTINE CCFR (NX,NK,IFAIL,CX,TC,HX,EPS,DM,DX,BETA,POT,CI
     1,              PQR,RELAC,TOL,NKMAX,NXMAX,ACCM,DLNAM)
      DOUBLE PRECISION PQR(NXMAX,NKMAX),DIAG(4)
     1,    CX(NXMAX),TC(NXMAX),HX(NXMAX),EPS(NXMAX),DX(NXMAX)
     2,    DM(NXMAX,NXMAX),BETA(NKMAX),CI(NKMAX),POT(NKMAX)
     3,    ACCM,DLNAM,HALF,ONE,SUM,SUMP,RELAC,W,ZER,FRACT,TOLSUM,TOL,P9
C CALCULATION OF THE FREE CONCENTRATIONS (CX) BY NEWTONS METHOD,
C USING RESIDUALS ON THE TOTAL CONCENTRATION OF ALL REACTANTS (TC).
C INITIAL ESTIMATED ARE SUPPLIED BY FUNV
      DATA ZER,ONE,HALF,P9/0.D00,1.D00,0.5D00,0.9D00/
      ITMAX=100
      NITER=0
      TOLSUM=ZER
      DO 10 IX=1,NX
   10 TOLSUM=TOLSUM+TC(IX)*TC(IX)
      IF (TOLSUM .EQ. ZER) TOLSUM=RELAC
      TOLSUM=TOLSUM*RELAC*RELAC
      DO 20 IX=1,NX
      IF (TC(IX)*TC(IX) .LT. TOLSUM) TC(IX)=DSQRT(TOLSUM)
      IF (CX(IX) .EQ. ZER) CX(IX)=DABS(TC(IX)*1.D-03)
   20 CONTINUE
C BEGINNING OF ITERATION CYCLE
   30 NITER=NITER+1
      JCK=0
   40 CALL CCCS (BETA,POT,PQR,CX,HX,NKMAX,NXMAX,NK,NX,DLNAM,CI)
C THE CONCENTRATION OF EACH SPECIES IS NOW IN CI
      SUM=ZER
      DO 60 IX=1,NX
      W=TC(IX)-CX(IX)
      DO 50 IK=1,NK
   50 W=W-CI(IK)*PQR(IX,IK)
      EPS(IX)=W
   60 SUM=SUM+W*W
C SUM IS NOW THE SUM OF SQUARED RESIDUALS EPS
      IF (NITER .EQ. 1) GOTO 100
      IF (SUM .LE. SUMP) GOTO 80
      IF (JCK .EQ. 1) GOTO 80
C DIVERGENCE HAS OCCURRED. THE SHIFTS ARE SUCCESSIVELY HALVED
      DO 70 IX=1,NX
      DX(IX)=HALF*DX(IX)
   70 CX(IX)=CX(IX)-DX(IX)
      JCK=JCK+1
      GOTO 40
C CONVERGENCE CRITERION
   80 CONTINUE
      DO 85 IX=1,NX
```

```
      IF (DABS(DX(IX)/CX(IX)) .GT. TOL) GOTO 100
   85 CONTINUE
C REFINEMENT CONVERGED. DIAG IS NEEDED FOR INVERSION OF DM IN FUNV
      DO 90 IX=1,NX
   90 DX(IX)=DIAG(IX)
      RETURN
  100 SUMP=SUM*(RELAC+ONE)
C SET UP THE JACOBIAN IN DM
      DO 120 IX=1,NX
      DO 120 JX=IX,NX
      W=ZER
      IF (IX .EQ. JX) W=CX(IX)
      DO 110 IK=1,NK
  110 W=W+CI(IK)*PQR(IX,IK)*PQR(JX,IK)
  120 DM(IX,JX)=W
      CALL FACT (DM,EPS,DIAG,IFAIL,6,NXMAX,NX)
C RELATIVE SHIFTS ON THE FREE CONCENTRATIONS ARE NOW IN EPS
      IF (IFAIL .NE. 1) RETURN
      FRACT=ONE
      DO 130 IX=1,NX
      DX(IX)=EPS(IX)
      IF (DABS (DX(IX)) .LT. ACCM) GOTO 130
      IF (FRACT*DX(IX) .GT. (-ONE)) GOTO 130
      FRACT=-P9/DX(IX)
  130 CONTINUE
C IF A FREE CONCENTRATION IS GOING NEGATIVE, DIVIDE THE SHIFTS BY TEN
      DO 140 IX=1,NX
      DX(IX)=DX(IX)*CX(IX)*FRACT
      CX(IX)=CX(IX)+DX(IX)
      IF (CX(IX) .LE. ACCM) CX(IX)=ACCM
  140 CONTINUE
      IF (NITER .LT. ITMAX) GOTO 30
      IFAIL=7
      RETURN
      END

      SUBROUTINE CHECK (IFAIL,NAME,MAXIT,JOUT,NCICL)
      DIMENSION NAME(72)
C THE FIRST OUTPUT ROUTINE. PRINTS THE TITLE AND CHECKS FOR FAILURE
      WRITE (*,10) NAME
      WRITE (JOUT,10) NAME
   10 FORMAT (1H1,1X,72A1)
      WRITE (*, 20) NCICL
      WRITE (JOUT, 20) NCICL
   20 FORMAT (I4,11H ITERATIONS)
      GOTO (30,50,70,90,110,130,150,160,180),IFAIL
   30 WRITE (JOUT,40)
      WRITE (JOUT,40)
   40 FORMAT (35H REFINEMENT TERMINATED SUCCESSFULLY)
      RETURN
   50 WRITE (JOUT,60) MAXIT
   60 FORMAT (I4,31H ITERATIONS (MAXIMUM) COMPLETED)
      RETURN
   70 WRITE (JOUT,80)
   80 FORMAT (47H PREDICTED IMPROVEMENT NEGATIVE IN MAIN PROGRAM/
     1        30H CONVERGENCE PROBABLY ATTAINED)
      RETURN
   90 WRITE (JOUT,100)
  100 FORMAT (42H NORMAL EQUATIONS SINGULAR IN MAIN PROGRAM/
     1        29H PARAMETERS CANNOT BE REFINED)
      RETURN
  110 WRITE (JOUT,120)
  120 FORMAT (43H SHIFT VECTOR POINTS UPHILL IN MAIN PROGRAM/
     1        29H PARAMETERS CANNOT BE REFINED)
      RETURN
  130 WRITE (JOUT,140)
  140 FORMAT (41H FREE CONCENTRATIONS CANNOT BE CALCULATED/
     1        47H THERE MAY BE A GROSS INCONSISTENCY IN THE DATA)
      RETURN
  150 WRITE (JOUT,140)
      RETURN
  160 WRITE (JOUT,170)
  170 FORMAT (50H WTS CANT BE CALCULATED FROM THE THEORETICAL CURVE)
      RETURN
  180 WRITE (JOUT,190)
  190 FORMAT (41H FREE CONCENTRATIONS CANNOT BE CALCULATED,
     1        39H BUT REFINEMENT MAY HAVE CONVERGED ****///)
      IFAIL=2
      RETURN
      END
```

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

```
      SUBROUTINE CHISQ (SD,RES,MAXEMF)
      DIMENSION JPOP(8)
      DOUBLE PRECISION RES(MAXEMF),CLIM(8),C(3),EXFR,EXPCH,EXPOP,HNTOT
     1,  OBFR,OBSCH,RAPP,R1,SD,EPS,Z
     2,  TOL,ACCM,DLNAM,AL10,ZER,ONE,TWO,TEN
      COMMON TOL,ACCM,DLNAM,AL10,ZER,ONE,TWO,TEN,NK,NKV,NSP,KVSP,MODE
     1,       NCONS,NPAR,NE,NTC,NMBE0,MAXIT,IPRIN,JINP,JOUT,IFAIL,JACK
      DATA NR,NR1,EXPCH,EXFR/8,7,1.26D01,1.25D-01/
      DATA C(1),C(2),C(3)/1.15D00,0.675D00,0.319D00/
C A STATISITICAL ANALYSIS OF THE RESIDUALS. IF THE DISTRIBUTION
C WERE NORMAL THERE WOULD BE EQUAL POPULATIONS WITHIN EACH OF THE
C CONFIDENCE LIMITS (CLIM). CHI-SQUARED TESTS THE DISTRIBUTION
C AGAINST A NORMAL ONE. FOR FURTHER DETAILS SEE: M.R. SPIEGEL,
C THEORY AND PROBLEMS OF STATISTICS, MC GRAW HILL.
   10 FORMAT (15X,14H CLASS  LIMITS,10X,27H PROBABILITY      FREQUENCY,
     110H   PARTIAL/11X,6H LOWER,10X,25H HIGHER      CALC      OBS,
     227H   CALC      OBS  CHI-SQUARE/)
   20 FORMAT (I5,2E15.5,F8.4,F10.4,F6.1,I8,F9.3)
      HNTOT=DBLE(FLOAT(NE))
      DO 30 J=1,3
      CLIM(J)=-SD*C(J)
      J8=8-J
   30 CLIM(J8)=-CLIM(J)
      CLIM(4)=ZER
      CLIM(8)=ONE/ACCM
      DO 40 I=1,NR
   40 JPOP(I)=0
      DO 70 IE=1,NE
      EPS=RES(IE)
      DO 60 K=1,NR1
      IF (EPS-CLIM(K)) 50,50,60
   50 JPOP(K)=JPOP(K)+1
      GOTO 70
   60 CONTINUE
      JPOP(NR)=JPOP(NR)+1
   70 CONTINUE
      EXPOP=EXFR*HNTOT
      OBSCH=ZER
      IF (IPRIN .LT. 8) GOTO 80
      WRITE (JOUT,10)
   80 R1=-CLIM(NR)
      DO 100 K=1,NR
      Z=DBLE(FLOAT(JPOP(K)))
      OBFR=Z/HNTOT
      RAPP=((Z-EXPOP)**2)/EXPOP
      IF ( IPRIN .LT. 8) GOTO 90
      WRITE (JOUT,20)K,R1,CLIM(K),EXFR,OBFR,EXPOP,JPOP(K),RAPP
   90 R1=CLIM(K)
  100 OBSCH=OBSCH+RAPP
      WRITE(JOUT,110) OBSCH
  110 FORMAT (16H   CHI-SQUARED =,F6.2)
      WRITE(JOUT,120) EXPCH
  120 FORMAT (35H   CHI SQUARED SHOULD BE LESS THAN ,F5.2,
     1          36H AT THE 95 PERCENT CONFIDENCE LEVEL )
      RETURN
      END


      SUBROUTINE CONSTR (NKV,NCONS,NSP,KCONS,JTYP,JCOL,JREA,JCUR,IFC
     1,          JNMB,NAMTYP,KEMIC,JOUT,MAXV,MAXTC,MAXCON,MAXCX,MAXEL)
      DIMENSION JTYP(MAXV),JCOL(MAXV),JREA(MAXV),JCUR(MAXV)
      DIMENSION IFC(MAXTC,MAXEL),JNMB(MAXTC,MAXCX),KCONS(MAXCON,2)
      DIMENSION KEMIC(MAXCX,12),NAMTYP(3,10)
C SETS UP THE CONSTRAINTS AND ALLOCATES TO EACH DANGEROUS PARAMETER
C THE APPROPRIATE COLUMN IN THE DEGIGN MATRIX. CONSTRAINED PARAMETERS
C ARE ASSOCIATED WITH THE SAME COLUMN THERE.
      K=NKV
      NCONS=0
      DO 60 I=1,NSP
      JI=JCOL(I)
      IF (JI .GT. 0) GOTO 60
      K=K+1
      JCOL(I)=K
      IF (JI .EQ. (-100)) GOTO 60
      IP1=I+1
      DO 50 J=IP1,NSP
      IF (JCOL(J) .NE. JI) GOTO 50
      NCONS=NCONS+1
      IF (NCONS .LE. MAXCON) GOTO 20
```

```
      WRITE (JOUT,10) MAXCON
   10 FORMAT (33H TOO MANY CONSTRAINTS - MORE THAN,I3)
      STOP
   20 IF (JTYP(I) .EQ. JTYP(J)) GOTO 40
      WRITE (JOUT,30) J,I
   30 FORMAT (/52H WRONG CONSTRAINT SETTING BETWEEN SPECIAL PARAMETERS,
     1        I3,4H AND,I3)
      STOP
   40 KCONS(NCONS,1)=J
      KCONS(NCONS,2)=I
      JCOL(J)=JCOL(I)
   50 CONTINUE
   60 CONTINUE
      IF (NCONS .EQ. 0) RETURN
C THE EQUALITY CONSTRAINTS ON THE DANGEROUS PARAMETERS ARE WRITTEN OUT
      WRITE (JOUT,70) NCONS
   70 FORMAT (/I3,12H CONSTRAINTS/3X,27H THE RELATIVE SHIFTS OF THE,
     1        49H FOLLOWING PARAMETERS ARE CONSTRAINED TO BE EQUAL)
      DO 90 K=1,NCONS
      I=KCONS(K,1)
      J=KCONS(K,2)
      JTI=JTYP(I)
      JRI=JREA(I)
      JRJ=JREA(J)
      JCI=JCUR(I)
      JCJ=JCUR(J)
      IF (JTI .EQ. 3) GOTO 80
      IM=JNMB(JCI,JRI)
      JM=JNMB(JCJ,JRJ)
      GOTO 90
   80 IM=IFC(JCI,JRI)
      JM=IFC(JCJ,JRJ)
   90 WRITE (JOUT,100) (NAMTYP(JTI,M),M=1,10),(KEMIC(IM,M),M=1,12),JCI
     1 ,               (NAMTYP(JTI,M),M=1,10),(KEMIC(JM,M),M=1,12),JCJ
      WRITE (*,100)    (NAMTYP(JTI,M),M=1,10),(KEMIC(IM,M),M=1,12),JCI
     1 ,               (NAMTYP(JTI,M),M=1,10),(KEMIC(JM,M),M=1,12),JCJ
  100 FORMAT (4X,10A1,2X,12A1,6H CURVE,I3,5H   =  ,10A1,2X,12A1
     1,        6H CURVE,I3)
      RETURN
      END


      SUBROUTINE CUBIC(X,Y,Y2,NPC,MAXPC,JOUT)
      DOUBLE PRECISION X(MAXPC),Y(MAXPC),Y2(MAXPC),A(4,4),B(4),C(4)
     1,                XP(6),S,XJ,YJ,ZER,ONE,D,E,F,G
      DATA NSPAN,MID,ZER,ONE/5,3,0.D00,1.D00/
C CALCULATES THE DERIVATIVE DY/DX AT EACH POINT IN A TITRATION CURVE
C A CUBIC POLYNOMIAL IS FITTED BY LINEAR LEAST SQUARES TO 5 POINTS
C AT A TIME. THE DERIVATIVE OF THE FOUR OUTERMOST POINTS IS GOT BY
C FITTING A QUADRATIC TO THREE POINTS. THESE ARE DONE FIRST
      N3=NPC-3
      DO 10 L=3,NPC,N3
      J=L-3
      D=(Y(J+1)-Y(J+2))/(X(J+1)-X(J+2))
      E=(Y(J+2)-Y(J+3))/(X(J+2)-X(J+3))
      F=((X(J+2)+X(J+3))*D-(X(J+1)+X(J+2))*E)/(X(J+3)-X(J+1))
      G=(E-D)/(X(J+3)-X(J+1))
      DO 10 K=1,3
      JK=J+K
   10 Y2(JK)=F+(G+G)*X(JK)
C NOW THE MAIN BULK OF VALUES IS CALCULATED
      N=NPC-2
      DO 70 JPOINT=3,N
      DO 20 J=1,4
      B(J)=ZER
      DO 20 K=1,J
   20 A(K,J)=ZER
      JZERO=JPOINT-MID
      A(1,1)=DBLE(FLOAT(NSPAN))
C SET UP NORMAL EQUATIONS
      DO 60 JSPAN=1,NSPAN
      JJ=JZERO+JSPAN
      XJ=X(JJ)
      YJ=Y(JJ)
      B(1)=B(1)+YJ
      DO 40 JP=1,6
      S=ONE
      DO 30 K=1,JP
   30 S=S*XJ
   40 XP(JP)=S
```

```
C XP CONTAINS THE POWERS OF X
      DO 50 J=2,4
      B(J)=B(J)+XP(J-1)*YJ
      DO 50 K=1,J
      KJ2=K+J-2
   50 A(K,J)=A(K,J)+XP(KJ2)
   60 CONTINUE
C SOLVE THE NORMAL EQUATIONS
      CALL FACT (A,B,C,IFAIL,2,4,4)
      IF (IFAIL .NE. 1) GOTO 80
      S=X(JPOINT)
   70 Y2(JPOINT)=(((B(4)+B(4)+B(4))*S)+B(3)+B(3))*S+B(2)
C THE DERIVATIVE IS NOW IN THE ARRAY Y2
      RETURN
   80 WRITE (JOUT,90)
   90 FORMAT (29H WEIGHTS CANNOT BE CALCULATED/
     1       30H CHECK FOR GROSS ERROR IN DATA)
      STOP
      END


      SUBROUTINE DINS (KEMIC,TITRE,JTP,NEMFV,NMBEV,VINIT,BETA,JPOT
     1,    EMF,WS,KCONS,TOTMM,ADDC,EZERO,JNMB,JFP,JQR,SIGMAE
     2,    SIGMAV,KEY,NAME,JCOUL,IFC,RTJ,LETTER,NAMTYP
     3,    JCUR,JTYP,JREA,JCOL,RELAC,MAXEMF,MAXTP
     4,    MAXPC,MAXTC,MAXCON,MAXK,MAXCX,MAXEL,MAXV,MAXWS)
      DIMENSION JTP(MAXTC),NEMFV(MAXTC),NMBEV(MAXTC),JCOUL(MAXTC)
     1,    JCUR(MAXV),JTYP(MAXV),JREA(MAXV),JCOL(MAXV)
     2,    JPOT(MAXK),KEY(MAXK),JQR(MAXCX,MAXK)
     3,    JNMB(MAXTC,MAXCX),IFC(MAXTC,MAXEL),JFP(MAXTC,MAXCX)
     4,    KCONS(MAXCON,2),JPH(2),JEL(2),LOCK(10)
     5,    NAME(72),KEMIC(MAXCX,12),LETTER(18),NAMTYP(3,10)
      DOUBLE PRECISION TITRE(MAXTP),BETA(MAXK)
     1,    TOTMM(MAXTC,MAXCX),ADDC(MAXTC,MAXCX),VINIT(MAXTC)
     2,    EZERO(MAXTC,MAXEL),RTJ(MAXTC,MAXEL),EMF(MAXEMF)
     3,    WS(MAXWS),EMFC(2),SIGMAE(MAXTC,MAXEL),SIGMAV(MAXTC),SLOPE(2)
     4,    RTF,TEMP,VALUE,TITV,RELAC,TOL,ACCM,DLNAM,AL10,ZER,ONE,TWO,TEN
     5,    W,W1,W2,W3
      COMMON TOL,ACCM,DLNAM,AL10,ZER,ONE,TWO,TEN,NK,NKV,NSP,KVSP,MODE
     1,        NCONS,NPAR,NE,NTC,NMBEO,MAXIT,IPRIN,JINP,JOUT,IFAIL,JACK
C THIS SUBROUTINE COLLECTS THE TITRATION CURVE DATA FROM CHANNEL JINP
   10 FORMAT (4X,A1,F11.4,1HE,I3,F10.4,I7,6X,4I4)
   20 FORMAT (16I5)
   30 FORMAT (F10.6,7I5)
   40 FORMAT (2F10.6,I5)
   50 FORMAT (I5,F8.3,2(F8.3,2F8.2),F8.2)
   60 FORMAT (5X,12A1,4(F12.5,4X))
   70 FORMAT (5X,12A1,2(3X,F9.5,4X),14H  NO ELECTRODE)
   80 FORMAT (5X,12A1,2(3X,F9.5,4X),F8.4,8H ASSUMED,4X,F9.5)
   90 FORMAT (72A1)
  100 FORMAT (3F10.4,I5)
C **********************************
      OPEN (UNIT=JINP,FILE='SQIN')
      REWIND JINP
C **********************************
      READ (JINP,90) NAME
C **********************************
      OPEN (UNIT=JOUT,FILE='SQOUT')
C **********************************
      WRITE(JOUT,110) NAME
      WRITE(*,110) NAME
  110 FORMAT (1H1,33X,15HSUPERQUAD 1984A//1H ,72A1/)
      READ (JINP,20) MAXIT,IPRIN,NMBEO,MODE
      WRITE (*,120) MAXIT,IPRIN,MODE,TOL,ACCM,RELAC
      WRITE (JOUT,120) MAXIT,IPRIN,MODE,TOL,ACCM,RELAC
  120 FORMAT (/4X,25HMAXIT  IPRIN  MODE    TOL,6X,4HACCM,
     1        8X,5HRELAC/3I7,2E10.2,E14.6/)
      DO 130 I=1,NMBEO
      READ (JINP,90) (KEMIC(I,J),J=1,12)
  130 WRITE (JOUT,140) I,(KEMIC(I,J),J=1,12)
      WRITE (*,140) I,(KEMIC(I,J),J=1,12)
  140 FORMAT (14H     REACTANT ,I1,2H- ,12A1)
      READ (JINP,40) TEMP
      WRITE (*,150) TEMP
      WRITE (JOUT,150) TEMP
  150 FORMAT (/34H THE TEMPERATURE OF SOLUTION(S) IS,F6.2,
     1         19H DEGREES CENTIGRADE)
      RTF=(TEMP+273.15)/11.6048
      WRITE (*,160)
      WRITE (JOUT,160)
```

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

```
  160 FORMAT (/9X,50H FORMATION      LOG     REFINEMENT   STOICHIOMETRIC/
     1         9X,49H CONSTANTS     BETAS       KEYS       COEFFICIENTS/)
      NK=0
      NKV=0
  170 NK=NK+1
      IF (NK .LE. MAXK) GOTO 190
      READ (JINP,30) W
      IF (W .EQ. ZER) GOTO 200
      WRITE (*,180) MAXK
      WRITE (JOUT,180) MAXK
  180 FORMAT (41H TOO MANY FORMATION CONSTANTS - MORE THAN,I3)
      GOTO 890
  190 READ (JINP,30) W,(JQR(K,NK),K=1,NMBE0),KEY(NK)
      IF (W  .EQ.  ZER) GOTO 200
      J=INT(SNGL(W))
      JPOT(NK)=J
      W1=W-DBLE(FLOAT(J))
      BETA(NK)=DEXP(W1*AL10)
      WRITE(*,10) LETTER(NK),BETA(NK),JPOT(NK),W,KEY(NK)
     1 ,              (JQR(K,NK),K=1,NMBE0)
      WRITE(JOUT,10) LETTER(NK),BETA(NK),JPOT(NK),W,KEY(NK)
     1 ,              (JQR(K,NK),K=1,NMBE0)
      IF (KEY(NK) .EQ. 1) NKV=NKV+1
      GOTO 170
  200 NK=NK-1
      WRITE (*,210) NKV
      WRITE (JOUT,210) NKV
  210 FORMAT (/I3, 34H FORMATION CONSTANTS TO BE REFINED)
      NPAR=NKV
      NSP=0
      NCONS=0
      NE=0
      NTC=0
      NEP=0
      IP=0
      IPP=0
      NPW=0
      NWT=0
C BEGIN READING IN A NEW TITRATION CURVE
  220 READ (JINP,230) I,J,K,W1,W2,K1,K2
  230 FORMAT (I1,2I2,2F10.6,2I5)
      IF (K .EQ. 0) GOTO 800
      NTC=NTC+1
      IF (NTC .LE. MAXTC) GOTO 250
      WRITE (*,240) MAXTC
      WRITE (JOUT,240) MAXTC
  240 FORMAT (47H THE NUMBER OF TITRATION CURVES IS GREATER THAN,I3)
      GOTO 890
  250 NMBE=0
  260 NMBE=NMBE+1
      IF (NMBE .LE. NMBE0) GOTO 280
      WRITE (*,270) NMBE0,NTC
      WRITE (JOUT,270) NMBE0,NTC
  270 FORMAT (20H THERE ARE MORE THAN,I3,19H REACTANTS IN CURVE,I3
     1,        49H CHECK THAT THE LIST TERMINATES WITH A BLANK LINE)
      GOTO 890
  280 JFP(NTC,NMBE)=J*K
      JNMB(NTC,NMBE)=K
      TOTMM(NTC,NMBE)=W1
      ADDC(NTC,NMBE)=W2
      LOCK(NMBE)=K1
      LOCK(NMBE+4)=K2
      READ (JINP,230) I,J,K,W1,W2,K1,K2
      IF (K .NE. 0) GOTO 260
      NMBEV(NTC)=NMBE
      DO 290 J=1,NMBE
      K=NMBE+J
  290 LOCK(K)=LOCK(J+4)
C THE TOTAL MMOLES AND BURETTE CONCENTRATIONS HAVE NOW BEEN READ IN
C NEXT THE INITIAL VOLUME AND ITS ERROR AND THEN THE ELECTRODE DATA
      READ (JINP,230) I,J,JCOUL(NTC),VINIT(NTC),SIGMAV(NTC)
      NEMF=0
  300 READ (JINP,310) I,J,K,W1,W2,K1,W3
  310 FORMAT (I1,2I2,2F10.6,I5,F10.6)
      IF (K .EQ. 0) GOTO 370
      NEMF=NEMF+1
      IF (NEMF .LE. MAXEL) GOTO 330
      WRITE (*,320) MAXEL
      WRITE (JOUT,320) MAXEL
  320 FORMAT (32H TOO MANY ELECTRODES - MORE THAN,I2)
```

```
      GOTO 890
  330 INCR=NEMF*(NEMF+1)/2
      MATCH=0
      DO 340 L=1,NMBE
      IF (K .EQ. JNMB(NTC,L)) MATCH=L
  340 CONTINUE
      IF (MATCH .NE. 0) GOTO 360
      WRITE (*,350) NTC
      WRITE (JOUT,350) NTC
  350 FORMAT (
     160H AN ELECTRODE CORRESPONDS TO A REACTANT NOT PRESENT IN CURVE,
     2I3)
      GOTO 890
  360 CONTINUE
C*********************************************************************
C USERS WHO REGULARLY TAKE ELECTRODE READINGS IN PH CAN REVERSE THE  *
C CONVENTION FOR ELECTRODE DATA TO INPUT PH BY DEFAULT.              *
C TO DO THIS CHANGE THE ZERO TO ONE IN THE NEXT LINE.                *
C*********************************************************************
      NOTPH=1
      IF (NOTPH .EQ. 1)  I=1-I
      JPH(NEMF)=I
C THE NUMBER OF ELECTRONS TRANSFERRED AT THE ELECTRODE DEFAULTS TO ONE
      IF (J .EQ. 0) J=1
      JEL(NEMF)=J
      IFC(NTC,NEMF)=MATCH
      EZERO(NTC,NEMF)=W1
      SIGMAE(NTC,NEMF)=W2
      NSPC=2*NMBE+NEMF
      LOCK(NSPC)=K1
      IF (W3 .EQ. ZER) W3=ONE
      SLOPE(NEMF)=W3
      GOTO 300
  370 NEMFV(NTC)=NEMF
C THE POINTERS JCUR, JTYP, JREA AND JCOL ARE SET UP FROM THE LOCK
C VALUES TO INDEX THE DANGEROUS PARAMETERS FOR REFINEMENT.
C JTYP IS 1 FOR TOTAL MMOLES. 2 FOR TITRANT CONC. 3 FOR STANDARD
C ELECTRODE POTENTIAL. JREA STORES THE NUMBERS CORRESPONDING TO THE
C REAGENTS AND JCUR ITS TITRATION CURVE. JCOL TEMPORARELY STORES
C LOCK-101 IF LOCK IS DIFFERENT FROM ZERO. THE VALUES OF JCOL
C WILL BE ADJUSTED IN SUBROUTINE CONSTR TO DEAL WITH ANY CONSTRAINTS
      K=0
      DO 400 I=1,NSPC
      K=K+1
      IF (K .GT. NMBE) K=K-NMBE
      IF (LOCK(I) .EQ. 0) GOTO 400
      NSP=NSP+1
      IF ((NSP+NKV) .LE. MAXV) GOTO 390
      WRITE (*,380) MAXV
      WRITE (JOUT,380) MAXV
  380 FORMAT (48H THE TOTAL NUMBER OF PARAMETERS TO BE REFINED IS,
     1        13H GREATER THAN,I3)
      GOTO 890
  390 JCUR(NSP)=NTC
      JTYP(NSP)=(I-1)/NMBE+1
      JREA(NSP)=K
      JCOL(NSP)=LOCK(I)-101
  400 CONTINUE
      NPCX=0
      IPCX=0
      DO 410 K=1,NEMF
      RTJ(NTC,K)=SLOPE(K)*RTF/DBLE(FLOAT(JEL(K)))
      IF (JPH(K) .EQ. 0) GOTO 410
      NPCX=NPCX+1
      IPCX=K
      SIGMAE(NTC,K)=SIGMAE(NTC,K)*RTJ(NTC,K)*AL10
      IF (DABS(EZERO(NTC,K)) .LT. TEN) EZERO(NTC,K)=TEN
  410 CONTINUE
      JEMF=NEMF+NPCX+IPCX
      IF (IPRIN .LT. 5) GOTO 480
      WRITE (*,420) NTC,VINIT(NTC),SIGMAV(NTC)
      WRITE (JOUT,420) NTC,VINIT(NTC),SIGMAV(NTC)
  420 FORMAT (/7H  CURVE,I2,15H INITIAL VOLUME,F8.2/8X,
     1        20H  TITRE VOLUME ERROR,F9.5,12H MILLILITRES/)
      WRITE (*,430)
      WRITE (JOUT,430)
  430 FORMAT (4X,41H REACTANT        INITIAL NO        TITRANT
     1,33H    STANDARD POTENTIAL  ELECTRODE/17X,14H OF MILLIMOLES
     2,45H     MOLES/LITRE     MILLIVOLTS           ERROR/)
      DO 470 K=1,NMBE
```

```
      J=JNMB(NTC,K)
      DO 440 I=1,NEMF
      IF (K .EQ. IFC(NTC,I)) GOTO 450
  440 CONTINUE
      WRITE (*,70) (KEMIC(J,L),L=1,12),TOTMM(NTC,K),ADDC(NTC,K)
      WRITE (JOUT,70) (KEMIC(J,L),L=1,12),TOTMM(NTC,K),ADDC(NTC,K)
      GOTO 470
  450 IF (JPH(I) .EQ.0) GOTO 460
      WRITE (*,80) (KEMIC(J,L),L=1,12),TOTMM(NTC,K),ADDC(NTC,K),
     1                 EZERO(NTC,I),SIGMAE(NTC,I)
      WRITE (JOUT,80) (KEMIC(J,L),L=1,12),TOTMM(NTC,K),ADDC(NTC,K),
     1                 EZERO(NTC,I),SIGMAE(NTC,I)
      GOTO 470
  460 WRITE(JOUT,60) (KEMIC(J,L),L=1,12),TOTMM(NTC,K),ADDC(NTC,K),
     1                 EZERO(NTC,I),SIGMAE(NTC,I)
      WRITE(*,60) (KEMIC(J,L),L=1,12),TOTMM(NTC,K),ADDC(NTC,K),
     1                 EZERO(NTC,I),SIGMAE(NTC,I)
  470 CONTINUE
C READ IN A NEW TITRATION POINT
  480 READ (JINP,100) TITV,EMFC(1),EMFC(2),JUMP
      IF (JUMP .NE. 0) GOTO 480
      IF (TITV .EQ. ZER .AND. EMFC(1) .EQ. ZER) GOTO 670
      IF (IPRIN .LT. 10) GOTO 490
      WRITE (*,100) TITV,(EMFC(J),J=1,NEMF)
      WRITE (JOUT,100) TITV,(EMFC(J),J=1,NEMF)
  490 IP=IP+1
      IF (IP .LE. MAXTP) GOTO 510
      WRITE (*,500) MAXTP
      WRITE (JOUT,500) MAXTP
  500 FORMAT (42H THE NUMBER OF DATA POINTS IS GREATER THAN,I4)
      GOTO 890
  510 ME=NE+NEMF
      IF (ME .LE. MAXEMF) GOTO 530
      WRITE (*,520) MAXEMF
      WRITE (JOUT,520) MAXEMF
  520 FORMAT (40H THE NUMBER OF EXPERIMENTAL E.M.F.VALUES,
     1        16H IS GREATER THAN,I3)
      GOTO 890
  530 NPC=IP-IPP
      IF (NPC .LE. MAXPC) GOTO 550
      WRITE (*,540) NTC,MAXPC
      WRITE (JOUT,540) NTC,MAXPC
  540 FORMAT (9H IN CURVE,I3,21H THERE ARE MORE THAN ,I4,7H POINTS)
      GOTO 890
  550 NWT=NWT+INCR
      IF (NWT .LE. MAXWS) GOTO 570
      WRITE (*,560) MAXWS
      WRITE (JOUT,560) MAXWS
  560 FORMAT (44H THE NUMBER OF WEIGHTS REQUIRED IS MORE THAN,I4)
      GOTO 890
  570 TITRE(IP)=TITV
      NE=NE+1
C JEMF DETERMINES HOW MANY ELECTRODES THERE ARE AND OF WHAT TYPE
C IF THE ELECTRODE READS E.G. PH THIS IS CONVERTED INTO EMF
      GOTO (580,590,600,630,640,610),JEMF
  580 EMF(NE)=EMFC(1)
      GOTO 660
  590 EMF(NE)=EMFC(1)
      EMF(NE+1)=EMFC(2)
      GOTO 660
  600 EMF(NE)=EZERO(NTC,1)-EMFC(1)*RTJ(NTC,1)*AL10
      GOTO 660
  610 DO 620 K=1,2
      J=NE+K-1
  620 EMF(J)=EZERO(NTC,K)-EMFC(K)*RTJ(NTC,K)*AL10
      GOTO 660
  630 EMF(NE+1)=EMFC(2)
      GOTO 650
  640 EMF(NE)=EMFC(1)
  650 J=NE+IPCX-1
      EMF(J)=EZERO(NTC,IPCX)-RTJ(NTC,IPCX)*EMFC(IPCX)*AL10
  660 NE=NE+NEMF-1
      GOTO 480
  670 NPWF=NPW+INCR*NPC
C A COMPLETE CURVE HAS BEEN READ IN. THE WEIGHT MATRIX FOR THIS
C CURVE IS CALCULATED AND PLACED IN WS.
      CALL WCURV (NPC,IPP,NEP,NPW,NPWF,INCR,NEMF,TITRE,EMF,WS,SIGMAV,
     1            SIGMAE,NTC,MODE,RELAC,JOUT,MAXWS,MAXEMF,MAXTP,MAXPC,
     2            MAXTC,MAXEL)
      IF (IPRIN .LT. 5) GOTO 780
```

```
      K=IPP+1
      L=NEP+1
      JW=NPW+1
      IR=IFC(NTC,1)
      GOTO (680,700),NEMF
  680 WRITE (JOUT,690) JNMB(NTC,IR)
      WRITE (*,690) JNMB(NTC,IR)
  690 FORMAT (/20H POINT  TITRE  -LOG ,I1,16H  E.M.F.  WEIGHT/)
      GOTO 720
  700 IR2=IFC(NTC,2)
      WRITE (*,710) JNMB(NTC,IR),JNMB(NTC,IR2)
      WRITE (JOUT,710) JNMB(NTC,IR),JNMB(NTC,IR2)
  710 FORMAT (/20H POINT  TITRE  -LOG ,I1,16H  E.M.F.  WEIGHT,
     1        6H -LOG ,I1,28H  E.M.F.  WEIGHT CORRELATION/)
  720 DO 770 I=K,IP
      DO 730 J=1,NEMF
      LJ=L+J-1
  730 EMFC(J)=(EZERO(NTC,J)-EMF(LJ))/RTJ(NTC,J)/AL10
      GOTO (740,750),NEMF
  740 W1=WS(JW)*WS(JW)
      WRITE(*,50) I,TITRE(I),EMFC(1),EMF(L),W1
      WRITE(JOUT,50) I,TITRE(I),EMFC(1),EMF(L),W1
      GOTO 760
  750 W=WS(JW+2)
      W1=WS(JW)
      W3=WS(JW+1)
      W2=W*(W1+W3)
      W=W*W
      W1=W+W1*W1
      W3=W+W3*W3
      WRITE (*,50) I,TITRE(I),EMFC(1),EMF(L),W1,
     1                EMFC(2),EMF(L+1),W3,W2
      WRITE (JOUT,50) I,TITRE(I),EMFC(1),EMF(L),W1,
     1                EMFC(2),EMF(L+1),W3,W2
  760 JW=JW+INCR
  770 L=L+NEMF
  780 IPP=IP
      NEP=NE
      NPW=NPWF
      JTP(NTC)=IP
      IF(IPRIN .GE. 5) WRITE (*,790) NPC,NTC
      IF(IPRIN .GE. 5) WRITE (JOUT,790) NPC,NTC
  790 FORMAT (I8,21H DATA POINTS IN CURVE,I3)
      GOTO 220
  800 IF (IPRIN .GE. 5) WRITE (JOUT,810) IP,NTC
      IF (IPRIN .GE. 5) WRITE (*,810) IP,NTC
  810 FORMAT (I5,47H DATA POINTS HAVE BEEN READ IN CORRESPONDING TO,
     1        I3,17H TITRATION CURVES)
C A COMPLETE SET OF DATA HAS NOW BEEN READ IN.
      IF (NSP .EQ. 0) GOTO 880
      WRITE (*,820) NSP
      WRITE (JOUT,820) NSP
  820 FORMAT (/I3,33H SPECIAL PARAMETERS TO BE REFINED//
     1        44H                              CURVE     VALUE)
      DO 860 I=1,NSP
      JT=JTYP(I)
      JC=JCUR(I)
      JR=JREA(I)
      JN=JNMB(JC,JR)
      GOTO (830,840,850),JT
  830 VALUE=TOTMM(JC,JR)
      GOTO 860
  840 VALUE=ADDC(JC,JR)
      GOTO 860
  850 JN=IFC(JC,JR)
      VALUE=EZERO(JC,JR)
  860 WRITE (JOUT,870) (NAMTYP(JT,J),J=1,10),(KEMIC(JN,J),J=1,12)
     1 ,              JC,VALUE
      WRITE (*,870) (NAMTYP(JT,J),J=1,10),(KEMIC(JN,J),J=1,12)
     1 ,              JC,VALUE
  870 FORMAT (5X,10A1,3X,12A1,I3,1PE14.4)
      CALL CONSTR (NKV,NCONS,NSP,KCONS,JTYP,JCOL,JREA,JCUR,IFC,JNMB
     1,           NAMTYP,KEMIC,JOUT,MAXV,MAXTC,MAXCON,MAXCX,MAXEL)
  880 KVSP=NKV+NSP
      NPAR=KVSP-NCONS
      RETURN
  890 WRITE (JOUT,900)
      WRITE (*,900)
  900 FORMAT (42H THEREFORE RUN ABANDONED BEFORE REFINEMENT)
      STOP
```

```
      END

      SUBROUTINE DOUS  (SIGMA,IND,KEY,BETA,JPOT,PARAM,SD,JQR,PARI
     1,   B,LETTER,NAMTYP,KEMIC,IFC,JNMB,JCUR,JREA,JTYP
     2,   MAXTC,MAXEL,MAXV,MAXK,MAXCX)
      DIMENSION LETTER(MAXK),JPOT(MAXK),KEY(MAXK),JQR(MAXCX,MAXK)
     1,   IFC(MAXTC,MAXEL),JNMB(MAXTC,MAXCX),JCUR(MAXV)
     2,   JREA(MAXV),JTYP(MAXV),KEMIC(MAXCX,12),NAMTYP(3,10)
      DOUBLE PRECISION PARAM(MAXV),PARI(MAXV),BETA(MAXK)
     1,   SD(MAXV),B(MAXV,MAXV),SDC,SDL,XL,SDMAX,SDLIM,SIGMA
     2,   TOL,ACCM,DLNAM,AL10,ZER,ONE,TWO,TEN
      COMMON TOL,ACCM,DLNAM,AL10,ZER,ONE,TWO,TEN,NK,NKV,NSP,KVSP,MODE
     1,       NCONS,NPAR,NE,NTC,NMBE0,MAXIT,IPRIN,JINP,JOUT,IFAIL,JACK
      DATA SDLIM /3.30D-01/
C THE THIRD OUTPUT ROUTINE WHICH PERFORMS TWO FUNCTIONS
C IT PRINTS OUT THE PARAMETER VALUES AND ERRORS, AND CORRELATION MATRIX
C IT CHECKS FOR ANY BETA WHICH IS NEGATIVE OR HAS AN ERROR > 33 PERCENT
C IF ONE IS FOUND THE (WORST) BETA IS ELIMINATED AND IND IS SET = 2
   10 FORMAT (6H BETA ,A1,9H NEGATIVE,F10.5,1HE,I3,F10.4,26X,4I3)
   20 FORMAT (6H BETA ,A1,9H CONSTANT,F10.5,1HE,I3,14X,F10.5,12X,4I3)
   30 FORMAT (6H BETA ,A1,9H REFINED ,F10.5,1HE,I3,F10.4,F14.5
     1,       12H EXCESSIVE   ,4I3)
   40 FORMAT (6H BETA ,A1,9H REFINED ,F10.5,1HE,I3,F10.4,4X
     1,       2F10.5,2X,4I3)
      WRITE (*,50) SIGMA
      WRITE (JOUT,50) SIGMA
   50 FORMAT (10H   SIGMA =,F10.4//18X
     1,       50H  VALUE       REL STD DEV     LOG BETA STD DEVIATION/)
      K=0
      IND=1
      SDMAX=ZER
      DO 120 I=1,NK
      IF (KEY(I)) 120,60,70
   60 XL=DLOG(BETA(I))/AL10+DBLE(FLOAT(JPOT(I)))
      WRITE (*,20) LETTER(I),BETA(I),JPOT(I),XL,(JQR(J,I),J=1,NMBE0)
      WRITE (JOUT,20) LETTER(I),BETA(I),JPOT(I),XL,(JQR(J,I),J=1,NMBE0)
      GOTO 120
   70 K=K+1
      SDC=SD(K)
      IF (BETA(I) .GT. ZER) GOTO 90
      IF (SD(K) .LT. SDMAX) GOTO 80
      SDMAX=SD(K)
      MOST=I
   80 WRITE (JOUT,10) LETTER(I),BETA(I),JPOT(I),SDC,(JQR(J,I),J=1,NMBE0)
      WRITE (*,10) LETTER(I),BETA(I),JPOT(I),SDC,(JQR(J,I),J=1,NMBE0)
      GOTO 120
   90 XL=DLOG(BETA(I))/AL10+DBLE(FLOAT(JPOT(I)))
      IF (SD(K) .LT. SDLIM) GOTO 110
      IF (SD(K) .LT. SDMAX) GOTO 100
      SDMAX=SD(K)
      MOST=I
  100 WRITE (JOUT,30) LETTER(I),BETA(I),JPOT(I),SDC,XL,
     1                (JQR(J,I),J=1,NMBE0)
      WRITE (*,30) LETTER(I),BETA(I),JPOT(I),SDC,XL,
     1                (JQR(J,I),J=1,NMBE0)
      GOTO 120
  110 SDL= DABS(DLOG(1.-SD(K)))/AL10
      WRITE (*,40) LETTER(I),BETA(I),JPOT(I),SDC,XL,SDL,
     1                (JQR(J,I),J=1,NMBE0)
      WRITE (JOUT,40) LETTER(I),BETA(I),JPOT(I),SDC,XL,SDL,
     1                (JQR(J,I),J=1,NMBE0)
  120 CONTINUE
      IF (NSP .EQ. 0) GOTO 180
      WRITE (*,130)
      WRITE (JOUT,130)
  130 FORMAT (/27X,46H CURVE INITIAL VALUE    FINAL VALUE      STD DEV/)
      DO 170 I=1,NSP
      L=K+I
      SD(L)=SD(L)*PARAM(L)
      KIND=JTYP(I)
      JTC=JCUR(I)
      JR=JREA(I)
      IF (KIND .EQ. 3) GOTO 140
      MBE=JNMB(JTC,JR)
      GOTO 150
  140 MBE=IFC(JTC,JR)
  150 WRITE (JOUT,160)  (NAMTYP(KIND,M),M=1,10),(KEMIC(MBE,M),M=1,12)
     1,                JTC,PARI(L),PARAM(L),SD(L)
      WRITE (*,160)  (NAMTYP(KIND,M),M=1,10),(KEMIC(MBE,M),M=1,12)
```

```
     1,                   JTC,PARI(L),PARAM(L),SD(L)
  160 FORMAT (2X,10A1,4X,12A1,I3,3F14.5)
  170 CONTINUE
  180 IF (NPAR .EQ. 1) RETURN
      WRITE (*,190)
      WRITE (JOUT,190)
  190 FORMAT (/49H CORRELATION MATRIX - PARAMETERS ORDERED AS ABOVE/)
      K=NPAR-1
      WRITE (*,200) (I,I=1,K)
      WRITE (JOUT,200) (I,I=1,K)
  200 FORMAT (3X,15I5/4X,15I5)
      DO 220 I=2,NPAR
      K=I-1
      DO 210 J=1,K
  210 B(I,J)=B(I,J)/DSQRT(B(I,I)*B(J,J))
  220 WRITE (JOUT,230) I,(B(I,J),J=1,K)
      WRITE (*,230) I,(B(I,J),J=1,K)
  230 FORMAT (I3,15F5.2/3X,15F5.2)
      IF (SDMAX .EQ. ZER) RETURN
      IND=2
      KEY(MOST)=-1
      WRITE (*,240) LETTER(MOST)
      WRITE (JOUT,240) LETTER(MOST)
  240 FORMAT (/7H  BETA ,A1,
     1        48H WILL BE REMOVED. THE MODEL WILL THEN BE REFINED,
     2        20H UNLESS ALREADY DONE)
      RETURN
      END


      SUBROUTINE FACT (B,S,D,IFAIL,JFAIL,MAXV,N)
      DOUBLE PRECISION B(MAXV,MAXV),S(MAXV),D(MAXV),Z
C                                              T
C FACTORISES THE SYMMETRIC MATRIX B SO THAT LDL =B. ON ENTRY
C THE UPPER TRIANGLE IS FILLED. ON EXIT THE UPPER TRIANGLE IS
C UNCHANGED AND L IS IN THE STRICT LOWER TRIANGLE. THE EQUATIONS
C                                                   T
C BX=S ARE SOLVED IN FORWARD (LZ=S) AND BACKWARD (DL X=Z) SUBSTITUTIONS.
C S IS OVERWRITTEN SUCCESSIVELY BY Z AND X.
C THE (UNIT) DIAGONAL ELEMENTS OF L ARE NOT STORED.
      IFAIL=1
      D(1)=B(1,1)
      IF (D(1)) 10,140,20
   10 IF (JFAIL .NE. 6) GOTO 140
   20 IF (N .GT. 1) GOTO 30
      S(1)=S(1)/D(1)
      RETURN
   30 DO 40 K=2,N
   40 B(K,1)=B(1,K)/D(1)
      DO 100 I=2,N
      D(I)=B(I,I)
      IM1=I-1
      DO 50 K=1,IM1
   50 D(I)=D(I)-B(I,K)*B(I,K)*D(K)
      IF (D(I)) 60,140,70
   60 IF (JFAIL .NE. 6) GOTO 140
   70 IP1=I+1
      IF (IP1 .GT. N) GOTO 100
      DO 90 J=IP1,N
      Z=B(I,J)
      DO 80 K=1,IM1
   80 Z=Z-B(I,K)*B(J,K)*D(K)
   90 B(J,I)=Z/D(I)
  100 CONTINUE
C FORWARD SUBSTITUTION
      DO 110 J=2,N
      JM1=J-1
      DO 110 K=1,JM1
  110 S(J)=S(J)-B(J,K)*S(K)
C BACKWARD SUBSTITUTION
      S(N)=S(N)/D(N)
      J=N-1
  120 JP1=J+1
      S(J)=S(J)/D(J)
      DO 130 K=JP1,N
  130 S(J)=S(J)-B(K,J)*S(K)
      J=J-1
      IF (J .GE. 1) GOTO 120
      RETURN
  140 IFAIL=JFAIL
```

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

```
      RETURN
      END

      SUBROUTINE FUNV  (U,JTP,BETA,JPOT,BETAC,POTC,VINIT,TITRE,TOTMM
     1,     ADDC,EZERO,RTJ,EMF,WS,RES,PQR,NKCV,MKC,FREEC,CI,CX,HX,DX,DM
     2,     KEY,SIG,JCOUL,JTYP,JCUR,JCOL,JREA,B,C,JQR,IFC,JNMB,RTJC,JCX
     3,     NEMFV,NMBEV,RELAC,MAXEMF,MAXWS,MAXTP,MAXV,MAXTC,MAXK,MAXCX
     4,     MAXEL)
      DIMENSION JCUR(MAXV),JTYP(MAXV),JCOL(MAXV),JREA(MAXV)
     1,     JQR(MAXCX,MAXK),JPOT(MAXK),KEY(MAXK),JCOUL(MAXTC)
     2,     IFC(MAXTC,MAXEL),JNMB(MAXTC,MAXCX),MKC(MAXTC,MAXK)
     3,     JTP(MAXTC),NKCV(MAXTC),NEMFV(MAXTC),NMBEV(MAXTC),JCX(MAXEL)
      DOUBLE PRECISION BETA(MAXK),CI(MAXK),BETAC(MAXK),POTC(MAXK)
     1,     PQR(MAXCX,MAXK),B(MAXV,MAXV),C(MAXV),RES(MAXEMF)
     2,     TOTMM(MAXTC,MAXCX),ADDC(MAXTC,MAXCX),EZERO(MAXTC,MAXEL)
     3,     RTJ(MAXTC,MAXEL),TITRE(MAXTP),FREEC(MAXTP,MAXCX)
     4,     EMF(MAXEMF),WS(MAXWS),SIG(MAXTC),VINIT(MAXTC),RTJC(MAXEL)
     5,     DM(MAXCX,MAXCX),CX(MAXCX),HX(MAXCX),DX(MAXCX)
     6,     DT(4),TOMM(4),TT(4),X(4),ADC(4),DY(4),TC
     7,     WA(60,2),A(60,2),EZER(2),WM(2,2),DER,DF,S,U,VOL,V0
     8,     TOL,ACCM,DLNAM,AL10,ZER,ONE,TWO,TEN,RELAC
      COMMON TOL,ACCM,DLNAM,AL10,ZER,ONE,TWO,TEN,NK,NKV,NSP,KVSP,MODE
     1,         NCONS,NPAR,NE,NTC,NMBE0,MAXIT,IPRIN,JINP,JOUT,IFAIL,JACK
C THE CORE ROUTINE OF THE MAIN MINIMISATION
      U=ZER
      IPF=0
      IEP=0
      NPW=0
C BEGINNING OF LOOP FOR EACH TITRATION CURVE. EXTRACT THE RELEVANT
C INFORMATION FROM THE GLOBAL STORAGE VARIABLES
      DO 350 JTC=1,NTC
      IPI=IPF+1
      IPF=JTP(JTC)
      NEMF=NEMFV(JTC)
      NMBE=NMBEV(JTC)
      NKC=NKCV(JTC)
      SIG(JTC)=ZER
      JVOL=JCOUL(JTC)
      IF (JVOL .EQ. 0) V0=VINIT(JTC)
      IF (JVOL .EQ. 1) VOL=VINIT(JTC)
      IF (JVOL .EQ. 0) VOL=V0+TITRE(IPI)
      DO 10 J=1,NMBE
      TOMM(J)=TOTMM(JTC,J)
      ADC(J)=ADDC(JTC,J)
      TC=(TOMM(J)+TITRE(IPI)*ADC(J))/VOL
   10 CX(J)=ZER
C THE FREE CONCENTRATION AT THE FIRST POINT IN A CURVE ON CYCLE 1 ONLY
      DO 20 I=1,NEMF
      JCX(I)=IFC(JTC,I)
      RTJC(I)=RTJ(JTC,I)
      J=JCX(I)
      IEPI=IEP+I
      EZER(I)=EZERO(JTC,I)
   20 CX(J)=DEXP((EMF(IEPI)-EZER(I))/RTJC(I))
C THE FREE CONCENTRATION AT THE FIRST POINT IN A CURVE ON CYCLE 1 ONLY
      DO 40 K=1,NKC
      I=MKC(JTC,K)
      DO 30 J=1,NMBE
      L=JNMB(JTC,J)
   30 PQR(J,K)=DBLE(FLOAT(JQR(L,I)))
      POTC(K)=AL10*DBLE(FLOAT(JPOT(I)))
   40 BETAC(K)=BETA(I)
C BEGINNING OF THE LOOP THROUGH ALL POINTS IN A CURVE
      DO 340 IP=IPI,IPF
      IF (JVOL .EQ. 0) VOL=V0+TITRE(IP)
      DO 50 J=1,NMBE
   50 TT(J)=(TOMM(J)+TITRE(IP)*ADC(J))/VOL
      IF (JACK .EQ. 3 ) GOTO 70
C THIS IS TRUE ONLY ON CYCLE 1. THEN ESTIMATES OF FREE CONCENTRATION
C ARE TAKEN AS THE VALUES AT THE PREVIOUS POINT. ON SUBSEQUENT
C CYCLES THE ESTIMATES ARE TAKEN AS THE VALUES AT THE PREVIOUS CYCLE
      DO 60 J=1,NMBE
   60 CX(J)=FREEC(IP,J)
   70 CALL CCFR  (NMBE,NKC,IFAIL,CX,TT,HX,DT,DM,DX,BETAC,POTC
     1,           CI,PQR,RELAC,TOL,MAXK,MAXCX,ACCM,DLNAM)
      IF (IFAIL .EQ. 1) GOTO 100
C CALCULATION OF FREE CONCENTRATIONS HAS FAILED ALMOST CERTAINLY
C DUE TO THERE BEING PARAMETER(S) HAVING A WRONG SIGN, E.G.
C NEGATIVE FORMATION CONSTANTS
```

```
      IF (IFAIL .EQ. 6 .AND. IPRIN .GT. 3) WRITE (*,80) IP
      IF (IFAIL .EQ. 6 .AND. IPRIN .GT. 3) WRITE (JOUT,80) IP
   80 FORMAT (48H FREE CONCENTRATIONS CALCULATION FAILED AT POINT,I4)
      IF (IFAIL .EQ. 7 .AND. IPRIN .GT. 3) WRITE (*,90) IP
      IF (IFAIL .EQ. 7 .AND. IPRIN .GT. 3) WRITE (JOUT,90) IP
   90 FORMAT (32H 100 ITERATIONS IN CCFR AT POINT,I4)
      RETURN
  100 DO 110 J=1,NMBE
  110 FREEC(IP,J)=CX(J)
C THE FREE CONCENTRATIONS ARE NOW STORED IN FREEC. THE WEIGHTED
C RESIDUALS ON EMF WILL BE STORED IN RES
      DO 120 I=1,NEMF
      IE=IEP+I
      JC=JCX(I)
      DY(I)=EMF(IE)-EZER(I)-RTJC(I)*DLOG(CX(JC))
      NPW=NPW+1
  120 WM(I,I)=WS(NPW)
      IF (NEMF .EQ. 1) GOTO 130
      NPW=NPW+1
      WM(1,2)=WS(NPW)
      WM(2,1)=WS(NPW)
  130 DO 150  I=1,NEMF
      IE=IEP+I
      S=ZER
      DO 140 J=1,NEMF
  140 S=S+WM(I,J)*DY(J)
      RES(IE)=S
      S=S*S
      SIG(JTC)=SIG(JTC)+S
  150 U=U+S
C U NOW HOLDS THE SUM OF WEIGHTED SQUARED RESIDUALS
      IF (JACK .EQ. 2) GOTO 340
C WITH JACK=1 OR 3 THE JACOBIAN WILL BE CALCULATED AND STORED IN ARRAY A
C THE WEIGHTED JACOBIAN WILL BE IN ARRAY WA
      DO 160 I=1,NEMF
      DO 160 J=1,NPAR
  160 A(J,I)=ZER
      CALL INVERT (DM,DX,MAXCX,NMBE)
      DO 170 J=1,NMBE
      DO 170 K=J,NMBE
  170 DM(J,K)=DM(K,J)
      IF (NKV .EQ. 0) GOTO 240
      DO 230 K=1,NKC
      KK=MKC(JTC,K)
      IF (KEY(KK) .EQ. 0) GOTO 230
      IK=0
      DO 180  L=1,NK
      IF (KEY(L) .NE. 1) GOTO 180
      IK=IK+1
      IF (KK .EQ. L) GOTO 190
  180 CONTINUE
  190 DO 200 J=1,NMBE
  200 X(J)=-PQR(J,K)*CI(K)
      DO 220 I=1,NEMF
      L=JCX(I)
      DER=ZER
      DO 210 J=1,NMBE
  210 DER=DER+DM(L,J)*X(J)
C DE(I)/DBETA(IK)
  220 A(IK,I)=DER*RTJC(I)
  230 CONTINUE
  240 IF (NSP .EQ. 0) GOTO 310
      DO 300 JP=1,NSP
      IF (JCUR(JP) .NE. JTC) GOTO 300
      IK=JCOL(JP)
      KIND=JTYP(JP)
      J=JREA(JP)
      GOTO (250,270,290),KIND
  250 DO 260 I=1,NEMF
      L=JCX(I)
C DE(I)/DTOTAL(J)
  260 A(IK,I)=A(IK,I)+RTJC(I)*DM(L,J)*TOMM(J)/VOL
      GOTO 300
  270 DO 280 I=1,NEMF
      L=JCX(I)
C DE(I)/DADDED(J)
  280 A(IK,I)=A(IK,I)+RTJC(I)*DM(L,J)*ADC(J)*TITRE(IP)/VOL
      GOTO 300
C DE(J)/DEZERO(J)
  290 A(IK,J)=A(IK,J)+EZER(J)
```

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

```
  300 CONTINUE
  310 DO 320 I=1,NPAR
      DO 320 J=1,NEMF
      S=ZER
      DO 320 K=1,NEMF
      S=S+A(I,K)*WM(K,J)
  320 WA(I,J)=S
C ACCUMULATE THE NORMAL EQUATIONS MATRIX IN B AND THE GRADIENT VECTOR
C IN ARRAY C
      DO 330 I=1,NEMF
      IE=IEP+I
      DO 330 J=1,NPAR
      C(J)=C(J)+WA(J,I)*RES(IE)
      DO 330 K=J,NPAR
  330 B(J,K)=B(J,K)+WA(J,I)*WA(K,I)
  340 IEP=IEP+NEMF
      DF=DBLE(FLOAT((IPF-IPI+1)*NEMF))
  350 SIG(JTC)=DSQRT(SIG(JTC)/DF)
      RETURN
      END


      SUBROUTINE INVERT(B,D,MAXV,N)
      DOUBLE PRECISION B(MAXV,MAXV),D(MAXV),Z,ONE
      DATA ONE/1.D00/
C COMPLETES THE INVERSION OF THE MATRIX B, WHICH HAS BEEN FACTORISED BY
C FACT. ON ENTRY THE STRICT LOWER TRIANGLE HOLDS THE CHOLESKI FACTOR,
C AND D HOLDS THE DIAGONAL CHOLESKI FACTORS. ON EXIT THE LOWER TRIANGLE
C OF B HOLDS THE INVERSE OF THE ORIGINAL B MATRIX. THE DIAGONAL ELEMENTS
C OF THE ORIGINAL ARE OVERWRITTEN.
C                           -1
C FORWARD SUBSTITUTION LL     =E
      IF (N .EQ. 1) GOTO 80
      DO 40 JCOL=1,N
      B(JCOL,JCOL)=ONE
      K1=JCOL+1
      IF (K1 .GT. N) GOTO 40
      DO 30 JROW = K1,N
      Z=-B(JROW,JCOL)
      K2=JROW-1
      IF (K1 .GT. K2) GOTO 20
      DO 10 K=K1,K2
   10 Z=Z-B(JROW,K)*B(K,JCOL)
   20 B(JROW,JCOL)=Z
   30 CONTINUE
   40 CONTINUE
C                                                 T -1 -1  -1
C COMPLETE THE INVERSION BY MULTIPLYING OUT (L )  D  (L  )
C
      DO 70 JCOL=1,N
      DO 60 JROW=JCOL,N
      Z=0.D00
      DO 50 K=JROW,N
   50 Z=Z+B(K,JCOL)*B(K,JROW)/D(K)
   60 B(JROW,JCOL)=Z
   70 CONTINUE
      RETURN
   80 B(1,1)=ONE/D(1)
      RETURN
      END


      SUBROUTINE PTSNS (PARAM,BETA,TOTMM,ADDC,EZERO,KEY,JTYP,JCUR,JCOL
     1,                 JREA,LETTER,MAXV,MAXTC,MAXK,MAXCX,MAXEL)
      DIMENSION LETTER(MAXK),KEY(MAXK)
      DIMENSION JCOL(MAXV),JREA(MAXV),JTYP(MAXV),JCUR(MAXV)
      DOUBLE PRECISION BETA(MAXK),PARAM(MAXV),ADDC(MAXTC,MAXCX)
     1,   TOTMM(MAXTC,MAXCX),EZERO(MAXTC,MAXEL)
     2,        TOL,ACCM,DLNAM,AL10,ZER,ONE,TWO,TEN
      COMMON TOL,ACCM,DLNAM,AL10,ZER,ONE,TWO,TEN,NK,NKV,NSP,KVSP,MODE
     1,        NCONS,NPAR,NE,NTC,NMBE0,MAXIT,IPRIN,JINP,JOUT,IFAIL,JACK
C CONVERTS PARAMETERS TO SPECIAL NAMES AFTER CHECKING IF ANY ARE ZERO
C FIRST RECOVER THE REFINABLE FORMATION CONSTANTS
      K=0
      DO 30 IK=1,NK
      IF (KEY(IK) .NE. 1) GOTO 30
      K=K+1
      IF (DABS(PARAM(K)) .GT. ACCM) GOTO 20
      WRITE (*,10) LETTER(IK)
      WRITE (JOUT,10) LETTER(IK)
```

```
   10 FORMAT (6H BETA ,A1,32H  IS ZERO - REFINEMENT ABANDONED)
      STOP
   20 BETA(IK)=PARAM(K)
   30 CONTINUE
      IF (NSP .EQ. 0) RETURN
C NOW RECOVER THE DANGEROUS PARAMETERS
      DO 70 K=1,NSP
      KOL=NKV+K
      IF (DABS(PARAM(KOL)) .LE. ACCM) GOTO 80
      KIND=JTYP(K)
      JR=JREA(K)
      JC=JCUR(K)
      GOTO (40,50,60),KIND
   40 TOTMM(JC,JR)=PARAM(KOL)
      GOTO 70
   50 ADDC(JC,JR)=PARAM(KOL)
      GOTO 70
   60 EZERO(JC,JR)=PARAM(KOL)
   70 CONTINUE
      RETURN
   80 WRITE (JOUT,90) K,JC,KIND,JR
      WRITE (*,90) K,JC,KIND,JR
   90 FORMAT (19H SPECIAL PARAMETER ,I2,8H (CURVE ,I2,6H, TYPE,I2
     1,        10H, REACTANT,I2,9H) IS ZERO/21H REFINEMENT ABANDONED)
      STOP
      END


      SUBROUTINE REFB (NK,NMBE,NTC,JNMB,JQR,KEY,MKC,NKCV,MAXCX,MAXK
     1,                  MAXTC)
      DIMENSION JNMB(MAXTC,MAXCX),JQR(MAXCX,MAXK),KEY(MAXK),NKCV(MAXTC)
     1,        MKC(MAXTC,MAXK)
C POINTER MKC SPECIFIES THE REFINABLE BETAS IN EACH TITRATION CURVE
C NKCV COUNTS THE NUMBER OF THEM
      DO 40 IC=1,NTC
      N=0
      DO 30 K=1,NK
      IF (KEY(K) .EQ. (-1)) GOTO 30
      KK=1
      DO 20 I=1,NMBE
      J=JNMB(IC,KK)
      IF (I .EQ. J) GOTO 10
      IF (JQR(I,K) .EQ. 0) GOTO 20
      GOTO 30
   10 KK=KK+1
   20 CONTINUE
      N=N+1
      MKC(IC,N)=K
   30 CONTINUE
   40 NKCV(IC)=N
      RETURN
      END


      SUBROUTINE RESPLO(NEMFV,RES,JTP,IFC,JNMB,SIGMA,NTC,JOUT
     1,                  MAXCX,MAXW,MAXTC,MAXEL,MAXEMF)
      DIMENSION JK(3),JSD(8),LINBUF(117),NEMFV(MAXTC),JTP(MAXTC)
     1,        IFC(MAXTC,MAXEL),JNMB(MAXTC,MAXCX)
      DOUBLE PRECISION RES(MAXEMF),SIGMA,FNX,R,P25
      DATA JBLANK,JPLUS,JSD(1),JSD(2),JSD(3),JSD(4),JSD(5),JSD(6),JSD(7)
     1,JSD(8),MINUS/1H ,1H+,1H3,1H2,1H1,1H0,1H1,1H2,1H3,1H4,1H-/
      DATA P25/2.5D00/
C PLOTS THE RESIDUALS STORED IN RES. THE PLOTS ARE AUTOMATICALLY
C SCALED TO +- 3 STANDARD DEVIATIONS
   10 FORMAT(I4,117A1)
      NX=(MAXW-5)/6
      FNX=DBLE(FLOAT(NX))
      LAST=NX*6+2
      WRITE(*,20) SIGMA
      WRITE(JOUT,20) SIGMA
   20 FORMAT (31H1 RESIDUALS PLOTS - UNITS OF SD,F10.4/)
      DO 30 K=1,LAST
   30 LINBUF(K)=JBLANK
      DO 40 J=1,7
      K=2+(J-1)*NX
      IF(J .LT. 4)LINBUF(K-1)=MINUS
   40 LINBUF(K)=JSD(J)
      WRITE(*,50)(LINBUF(K),K=1,LAST)
      WRITE(JOUT,50)(LINBUF(K),K=1,LAST)
   50 FORMAT(4H    ,117A1)
```

```
      WRITE(*,50)(JPLUS,K=1,LAST)
      WRITE(JOUT,50)(JPLUS,K=1,LAST)
      JK(1)=1
      JK(2)=1
      IE=0
      JP=1
      DO 110 JTC=1,NTC
      NEMF=NEMFV(JTC)
      NP=JTP(JTC)
      DO 60 K=1,LAST
   60 LINBUF(K)=JBLANK
      DO 100 IP=JP,NP
      DO 70 K=1,NEMF
      JKK=JK(K)
   70 LINBUF(JKK)=JBLANK
      DO 80 K=2,LAST,NX
   80 LINBUF(K)=JPLUS
      DO 90 JE=1,NEMF
      IE=IE+1
      R=RES(IE)
      R=R*FNX/SIGMA+P25
      K=IDINT(R)+3*NX
      IF(K.LT.2)K=2
      IF(K.GT.LAST)K=LAST
      JK(JE)=K
      KE=IFC(JTC,JE)
      KE=JNMB(JTC,KE)
   90 LINBUF(K)=JSD(KE+4)
  100 WRITE(JOUT,10) IP,(LINBUF(K),K=1,LAST)
      WRITE(JOUT,50)(JPLUS,K=1,LAST)
      WRITE(*,10) IP,(LINBUF(K),K=1,LAST)
      WRITE(*,50)(JPLUS,K=1,LAST)
  110 JP=NP+1
      RETURN
      END


      SUBROUTINE RESTAB(JTP,RES,EMF,NEMFV,SIG,JOUT,NTC,MAXEMF,MAXTC)
      DIMENSION JTP(MAXTC),NEMFV(MAXTC)
      DOUBLE PRECISION SIG(MAXTC),RES(MAXEMF),EMF(MAXEMF)
C  PRINTS A TABLE OF WEIGHTED RESIDUALS STORED IN RES
   10 FORMAT (/6H CURVE,I3,9H  SIGMA =,F9.4)
   20 FORMAT (7X,19H   OBSD    WEIGHTED/
     1         7X,20H POTENTIAL  RESIDUAL)
   30 FORMAT (7X,39H   OBSD    WEIGHTED    OBSD    WEIGHTED/
     1         7X,40H POTENTIAL  RESIDUAL POTENTIAL  RESIDUAL)
   40 FORMAT (I5,4F10.2)
   50 FORMAT (1H1)
      WRITE (*,50)
      WRITE (JOUT,50)
      IPI=1
      IE=0
      DO 90 JTC=1,NTC
      NEMF=NEMFV(JTC)
      WRITE (*,10) JTC,SIG(JTC)
      WRITE (JOUT,10) JTC,SIG(JTC)
      IF (NEMF .EQ. 1) WRITE (*,20)
      IF (NEMF .EQ. 2) WRITE (*,30)
      IF (NEMF .EQ. 1) WRITE (JOUT,20)
      IF (NEMF .EQ. 2) WRITE (JOUT,30)
      IPF=JTP(JTC)
      DO 80 I=IPI,IPF
      GOTO (60,70),NEMF
   60 WRITE (JOUT,40) I,EMF(IE+1),RES(IE+1)
      WRITE (*,40) I,EMF(IE+1),RES(IE+1)
      GOTO 80
   70 WRITE (JOUT,40) I,EMF(IE+1),RES(IE+1),EMF(IE+2),RES(IE+2)
      WRITE (*,40) I,EMF(IE+1),RES(IE+1),EMF(IE+2),RES(IE+2)
   80 IE=IE+NEMF
   90 IPI=IPF+1
      RETURN
      END


      SUBROUTINE SNTPS  (PARAM,BETA,TOTMM,ADDC,EZERO,JTYP,JCUR,JREA
     1,                 JCOL,KEY,LETTER,MAXV,MAXTC,MAXK,MAXCX,MAXEL)
      DIMENSION KEY(MAXK),JTYP(MAXV),JCUR(MAXV),JREA(MAXV)
     1,    JCOL(MAXV),LETTER(MAXK)
      DOUBLE PRECISION PARAM(MAXV),BETA(MAXK),TOTMM(MAXTC,MAXCX)
     1,    ADDC(MAXTC,MAXCX),EZERO(MAXTC,MAXEL)
```

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

```
     2,    TOL,ACCM,DLNAM,AL10,ZER,ONE,TWO,TEN
      COMMON TOL,ACCM,DLNAM,AL10,ZER,ONE,TWO,TEN,NK,NKV,NSP,KVSP,MODE
     1,       NCONS,NPAR,NE,NTC,NMBEO,MAXIT,IPRIN,JINP,JOUT,IFAIL,JACK
C CONVERTS SPECIAL NAMES TO PARAMETERS FOR USE IN MAIN REFINEMENT
      K=0
      DO 30 IK=1,NK
      IF (KEY(IK) .LT. 1) GOTO 30
      IF (DABS(BETA(IK)) .GT. ACCM) GOTO 20
      WRITE (*,10) LETTER(IK)
      WRITE (JOUT,10) LETTER(IK)
   10 FORMAT (6H BETA ,A1,32H  IS ZERO - REFINEMENT ABANDONED)
      STOP
   20 K=K+1
      PARAM(K)=BETA(IK)
   30 CONTINUE
      IF (NSP .EQ. 0) GOTO 100
      DO 90 K=1,NSP
      L=NKV+K
      JR=JREA(K)
      JC=JCUR(K)
      JT=JTYP(K)
      GOTO (40,50,60),JT
   40 PARAM(L)=TOTMM(JC,JR)
      GOTO 70
   50 PARAM(L)=ADDC(JC,JR)
      GOTO 70
   60 PARAM(L)=EZERO(JC,JR)
   70 IF (DABS(PARAM(L)) .GT. ACCM) GOTO 90
      WRITE (*,80) K,JC,JT,JR
      WRITE (JOUT,80) K,JC,JT,JR
   80 FORMAT (19H SPECIAL PARAMETER ,I2,8H (CURVE ,I2,6H, TYPE,I2
     1,        10H, REACTANT,I2,9H) IS ZERO/21H REFINEMENT ABANDONED)
      STOP
   90 CONTINUE
  100 RETURN
      END


      SUBROUTINE STANS (NAME,JTP,RES,EMF,SIGMA,NEMFV,NMBEV,JQR,PQR
     1,  TOTMM,ADDC,VINIT,TITRE,BETA,JPOT,BETAC,POTC,MKC,CI
     2,  JFP,FREEC,JCOUL,JS,CS,SIG,IFC,JNMB,LETTER,KEMIC,NKCV
     3,  MAXEMF,MAXTP,MAXTC,MAXK,MAXCX,MAXEL)
      DIMENSION NAME(72),LETTER(MAXK),KEMIC(MAXCX,12),LINBUF(198)
     1,  NKCV(MAXTC),MKC(MAXTC,MAXK),IFC(MAXTC,MAXEL),JTP(MAXTC)
     2,  NEMFV(MAXTC),NMBEV(MAXTC),JCOUL(MAXTC),JS(MAXK)
     3,  JPOT(MAXK),JFP(MAXTC,MAXCX),JNMB(MAXTC,MAXCX),JQR(MAXCX,MAXK)
      DOUBLE PRECISION SIG(MAXTC),VINIT(MAXTC),RES(MAXEMF),EMF(MAXEMF)
     1,  BETA(MAXK),CI(MAXK),BETAC(MAXK),POTC(MAXK),PQR(MAXCX,MAXK)
     2,  TOTMM(MAXTC,MAXCX),ADDC(MAXTC,MAXCX),FREEC(MAXTP,MAXCX)
     3,  TITRE(MAXTP),CS(MAXK)
     4,  CX(4),HX(4),TOMM(4),ADC(4),FNX,TS,VOL,V0,X,P25,SIGMA
     5,  TOL,ACCM,DLNAM,AL10,ZER,ONE,TWO,TEN
      COMMON TOL,ACCM,DLNAM,AL10,ZER,ONE,TWO,TEN,NK,NKV,NSP,KVSP,MODE
     1,       NCONS,NPAR,NE,NTC,NMBEO,MAXIT,IPRIN,JINP,JOUT,IFAIL,JACK
      DATA JPLUS,JBLANK,JSTAR,JOP,JCP, K0, K1, K5,P25
     1    / 1H+,  1H ,  1H*, 1H(,1H),1H0,1H1,1H5,2.5D00/
C THE 4TH OUTPUT ROUTINE WHICH MAY GIVE CONCENTRATION PLOTS, RESIDUAL
C PLOTS, TABLES OF SPECIES, TOTAL, FREE CONCENTRATIONS, RESIDUALS.
   10 FORMAT (I5,1PE11.3,5E11.3/7X,6E11.3/9X,6E11.3)
   20 FORMAT (I4,116A1)
   30 FORMAT (10H POINT    ,66A1/12X,66A1/14X,66A1)
   40 FORMAT(4H    ,117A1)
      MAXW=80
C MAXW SETS THE MAXIMUM WIDTH OF THE PLOTS TO 80 CHARACTERS
      IF (IPRIN .LT. 6) GOTO 50
      CALL RESTAB(JTP,RES,EMF,NEMFV,SIG,JOUT,NTC,MAXEMF,MAXTC)
   50 IF (IPRIN .LT. 2) GOTO 60
      CALL RESPLO (NEMFV,RES,JTP,IFC,JNMB,SIGMA,NTC,JOUT
     1,      MAXCX,MAXW,MAXTC,MAXEL,MAXEMF)
   60 IF (IPRIN .LT. 7) GOTO 160
C THE CONCENTRATIONS OF THE SPECIES ARE RECALCULATED FROM THE
C FREE CONCENTRATIONS. A TABLE IS PRINTED OF THE CONCENTRATIONS
C IN MMOLES PER LITRE.
      WRITE (*,70) NAME
      WRITE (JOUT,70) NAME
   70 FORMAT (33H1 TABLE OF SPECIES CONCENTRATIONS/1H ,72A1/)
      DO 80 K=1,198
   80 LINBUF(K)=JBLANK
      IPI=1
      DO 150 JTC=1,NTC
```

```
      IPF=JTP(JTC)
      NMBE=NMBEV(JTC)
      NKC=NKCV(JTC)
      NS=0
      DO 110 K=1,NKC
      M=MKC(JTC,K)
      JK=1
      DO 90 J=1,NMBE
      L=JNMB(JTC,J)
      IF (JQR(L,M) .NE. 0) JK=2
   90 PQR(J,K)=DBLE(FLOAT(JQR(L,M)))
      IF ( JK .EQ. 1) GOTO 100
      MS=11*NS
      LINBUF(MS+1)=JOP
      LINBUF(MS+2)=LETTER(M)
      LINBUF(MS+3)=JCP
      NS=NS+1
      JS(NS)=K
  100 BETAC(K)=BETA(M)
  110 POTC(K)=AL10*DBLE(FLOAT(JPOT(M)))
      MS3=MS+3
      WRITE (*,30) (LINBUF(J),J=1,MS3)
      WRITE (JOUT,30) (LINBUF(J),J=1,MS3)
      DO 140 IP=IPI,IPF
      DO 120 K=1,NMBE
  120 CX(K)=FREEC(IP,K)
      CALL CCCS (BETAC,POTC,PQR,CX,HX,MAXK,MAXCX,NKC,NMBE,DLNAM,CI)
C THE CONCENTRATIONS OF THE COMPLEX SPECIES ARE NOW IN CI
      DO 130 J=1,NS
      JJ=JS(J)
  130 CS(J)=CI(JJ)
  140 WRITE (JOUT,10) IP,(CS(J),J=1,NS)
      WRITE (*,10) IP,(CS(J),J=1,NS)
  150 IPI=IPF+1
  160 IF ( IPRIN .LT. 9) GOTO 170
      CALL TOTTAB(NAME,KEMIC,JTP,NMBEV,VINIT,JCOUL,TITRE
     1,        JOUT,NTC,JNMB,TOTMM,ADDC,FREEC,TOMM,MAXTC,MAXTP,MAXCX)
  170 IF (IPRIN .LT. 3) GOTO 310
C PLOT OF THE RELATIVE CONCENTRATIONS OF THE SPECIES. THEY ARE
C RECALCULATED FROM THE FREE CONCENTRATIONS
C LINBUF IS A LINE BUFFER INTO WHICH LETTERS
C CORRESPONDING TO EACH BETA ARE INSERTED AT A POSITION PROPORTIONAL
C TO THE SPECIES CONCENTRATION DIVIDED BY ONE TOTAL CONCENTRATION
      DO 300 I=1,NMBE0
      IPI=1
      DO 290 JTC=1,NTC
      IPF=JTP(JTC)
      JT=0
      DO 180 J=1,NMBE0
      IF (I .NE. JFP(JTC,J)) GOTO 180
      JT=I
      GOTO 185
  180 CONTINUE
  185 IF (JT .EQ. 0) GOTO 290
      NMBE=NMBEV(JTC)
      IF (I .GT. NMBE) GOTO 290
      JVOL=JCOUL(JTC)
      NKC=NKCV(JTC)
      IF (JVOL .EQ. 0) V0=VINIT(JTC)
      IF (JVOL .EQ. 1) VOL=VINIT(JTC)
      DO 190 J=1,NMBE
      IF (JNMB(JTC,J) .EQ. JT) JR=J
      TOMM(J)=TOTMM(JTC,J)
  190 ADC(J)=ADDC(JTC,J)
      DO 210 K=1,NKC
      M=MKC(JTC,K)
      DO 200 J=1,NMBE
      L=JNMB(JTC,J)
  200 PQR(J,K)=DBLE(FLOAT(JQR(L,M)))
      POTC(K)=AL10*DBLE(FLOAT(JPOT(M)))
  210 BETAC(K)=BETA(M)
      WRITE (*,220) (NAME(L),L=1,72),JTC,(KEMIC(JT,L),L=1,12)
      WRITE (JOUT,220) (NAME(L),L=1,72),JTC,(KEMIC(JT,L),L=1,12)
  220 FORMAT (1H1,72A1/6H CURVE,I3/31H PERCENT FORMATION RELATIVE TO ,
     1        23HTOTAL CONCENTRATION OF ,12A1/)
      NX=(MAXW-5)/10
      FNX=DBLE(FLOAT(10*NX))
      LAST=2+10*NX
      DO 230 K=1,LAST
  230 LINBUF(K)=JBLANK
```

```
      K=5*NX+2
      LINBUF(2)=K0
      LINBUF(K-1)=K5
      LINBUF(K)=K0
      LINBUF(LAST-2)=K1
      LINBUF(LAST-1)=K0
      LINBUF(LAST)=K0
      WRITE(*,40)(LINBUF(K),K=1,LAST)
      WRITE(JOUT,40)(LINBUF(K),K=1,LAST)
      LINBUF(5*NX+1)=JBLANK
      LINBUF(LAST-2)=JBLANK
      LINBUF(LAST-1)=JBLANK
      DO 240 K=2,LAST,NX
  240 LINBUF(K)=JPLUS
      WRITE(*,40)(LINBUF(K),K=1,LAST)
      WRITE(*,40)(JPLUS,K=1,LAST)
      WRITE(JOUT,40)(LINBUF(K),K=1,LAST)
      WRITE(JOUT,40)(JPLUS,K=1,LAST)
      DO 280 IP=IPI,IPF
      IF (JVOL .EQ. 0) VOL=V0+TITRE(IP)
      TS=(TOMM(JR)+TITRE(IP)*ADC(JR))/VOL
      DO 250 K=1,NMBE
  250 CX(K)=FREEC(IP,K)
      CALL CCCS (BETAC,POTC,PQR,CX,HX,MAXK,MAXCX,NKC,NMBE,DLNAM,CI)
C THE CONCENTRATIONS OF THE COMPLEX SPECIES ARE NOW IN CI
      DO 260 K=1,LAST
  260 LINBUF(K)=JBLANK
      LINBUF(2)=JPLUS
      LINBUF(LAST)=JPLUS
      DO 270 J=1,NKC
      L=MKC(JTC,J)
      X=CI(J)*PQR(JR,J)*FNX/TS+P25
      K=IDINT(X)
      IF(K.LE.2) GOTO 270
      IF(K.GT.LAST)K=LAST
      LINBUF(K)=LETTER(L)
  270 CONTINUE
      X=CX(JR)*FNX/TS+P25
      K=IDINT(X)
      IF (K .LE. 2) GOTO 280
      IF (K .GT. LAST) K=LAST
      LINBUF(K)=JSTAR
  280 WRITE (JOUT,20) IP,(LINBUF(K),K=1,LAST)
      WRITE (*,20) IP,(LINBUF(K),K=1,LAST)
  290 IPI=IPF+1
  300 CONTINUE
  310 RETURN
      END


      SUBROUTINE TOTTAB(NAME,KEMIC,JTP,NMBEV,VINIT,JCOUL,TITRE
     1,       JOUT,NTC,JNMB,TOTMM,ADDC,FREEC,TOMM,MAXTC,MAXTP,MAXCX)
      DIMENSION NAME(72),KEMIC(MAXCX,12),JTP(MAXTC),NMBEV(MAXTC)
      DIMENSION JCOUL(MAXTC),JNMB(MAXTC,MAXCX)
      DOUBLE PRECISION TITRE(MAXTP),TOTMM(MAXTC,MAXCX),ADDC(MAXTC,MAXCX)
     1,       FREEC(MAXTP,MAXCX),TOMM(MAXCX),VINIT(MAXTC),VOL,V0
C PRINTS A TABLE OF TOTAL AND FREE CONCENTRATIONS OF REAGENTS
   10 FORMAT (I4,1PE9.2,7E9.2)
      WRITE (*,20) NAME
      WRITE (JOUT,20) NAME
   20 FORMAT (28H1REAGENT CONCENTRATION TABLE/1H ,72A1/)
      IPI=1
      DO 80 JTC=1,NTC
      IPF=JTP(JTC)
      NMBE=NMBEV(JTC)
      JVOL=JCOUL(JTC)
      IF (JVOL .EQ. 0)  V0=VINIT(JTC)
      IF (JVOL .EQ. 1) VOL=VINIT(JTC)
      N1=1
      N3=NMBE+1
      N4=NMBE+NMBE
      WRITE (*,30) JTC,N1,NMBE,N3,N4
      WRITE (JOUT,30) JTC,N1,NMBE,N3,N4
   30 FORMAT (6H CURVE,I3/5H COLS,I3,3H TO,I3,12H TOTAL. COLS,I3,3H TO,
     1        I3,29H FREE CONCENTRATIONS MOL DM-3)
      DO 40 J=1,NMBE
      K=JNMB(JTC,J)
   40 WRITE (JOUT,50) J,K,(KEMIC(K,L),L=1,12)
      WRITE (*,50) J,K,(KEMIC(K,L),L=1,12)
   50 FORMAT (7H COLUMN,I2,8H REAGENT,I2,12A1)
```

```
      DO 70 IP=IPI,IPF
      IF (JVOL .EQ. 0) VOL=V0+TITRE(IP)
      DO 60 J=1,NMBE
   60 TOMM(J)=(TOTMM(JTC,J)+TITRE(IP)*ADDC(JTC,J))/VOL
   70 WRITE (JOUT,10) IP,(TOMM(J),J=1,NMBE),(FREEC(IP,J),J=1,NMBE)
      WRITE (*,10) IP,(TOMM(J),J=1,NMBE),(FREEC(IP,J),J=1,NMBE)
   80 IPI=IPF+1
      RETURN
      END


      SUBROUTINE TRYMOD (IND,NMODEL,MODEL,JCOL,KEY,NK,NKV,NSP
     1,                  NPAR,KVSP,JOUT,MAXV,MAXK,MAXMOD)
      DIMENSION JCOL(MAXV),MODEL(2,MAXMOD),KEY(MAXK),IAN(2)
C GENERATES AN INTEGER WHOSE DIGITS REPRESENT IN BASE 3 ARITHMETIC
C 0 FOR A BETA WHOSE KEY IS -1, 1 FOR A BETA WHOSE KEY IS 0 AND 2 FOR
C A BETA WHOSE KEY IS 1. INFORMATION ON THE FIRST 9 BETAS IS STORED IN
C MODEL(1,NMODEL) AND FOR THE OTHERS IN MODEL(2,NMODEL). THIS ALLOWS
C DATA ON 18 BETAS TO BE KEPT IN MACHINES WITH 16 BIT INTEGER PRECISION
C ON EXIT IND IS 1 OR TWO IF THIS MODEL WAS REFINED BEFORE OR NOT.
      IND=1
      KV=0
      IAN(1)=0
      IAN(2)=0
      J=1
      DO 30 K=1,NK
      IF(K .GT. 9) J=2
      IAN(J)=IAN(J)*3
      IF (KEY(K)) 30,10,20
   10 IAN(J)=IAN(J)+1
      GOTO 30
   20 IAN(J)=IAN(J)+2
      KV=KV+1
   30 CONTINUE
      IF (NMODEL .EQ. 0) GOTO 50
      DO 40 K=1,NMODEL
      IF (IAN(1) .EQ. MODEL(1,K) .AND. IAN(2) .EQ. MODEL(2,K)) GOTO 110
   40 CONTINUE
   50 NMODEL=NMODEL+1
      IF (NMODEL .LE. MAXMOD) GOTO 70
      WRITE (*,60) MAXMOD
      WRITE (JOUT,60) MAXMOD
   60 FORMAT (28H TOO MANY MODELS - MORE THAN,I3)
      STOP
   70 MODEL(1,NMODEL)=IAN(1)
      MODEL(2,NMODEL)=IAN(2)
      IF (NKV .EQ. KV) RETURN
      NV=KV-NKV
      KVSP=KVSP+NV
      IF (KVSP .LE. MAXV) GOTO 90
      WRITE (*,80) MAXV,(KEY(K),K=1,NK)
      WRITE (JOUT,80) MAXV,(KEY(K),K=1,NK)
   80 FORMAT(41H THIS MODEL CANNOT BE REFINED - MORE THAN,I3,
     1       10H PARAMTERS/18I3)
      IND=2
      RETURN
   90 NPAR=NPAR+NV
      NKV=KV
      IF (NSP .EQ. 0) RETURN
      DO 100 I=1,NSP
  100 JCOL(I)=JCOL(I)+NV
      RETURN
  110 IND=2
      RETURN
      END


      SUBROUTINE WCALC (WS,TITRE,FREEC,NMBEV,NEMFV,NKCV,JCOUL
     1,                 VINIT,JTP,SIGMAV,SIGMAE,IFC,RTJ,JNMB
     2,                 ADDC,TOTMM,MKC,CI,KEY,PQR,JQR,BETAC,POTC
     3,                 CX,DX,HX,DM,RTJC,JCX,BETA,JPOT,RELAC
     4,                 MAXWS,MAXTP,MAXTC,MAXK,MAXCX,MAXEL)
      DIMENSION NMBEV(MAXTC),NEMFV(MAXTC),NKCV(MAXTC)
     1,        JCOUL(MAXTC),JTP(MAXTC),IFC(MAXTC,MAXEL)
     2,        MKC(MAXTC,MAXK),JNMB(MAXTC,MAXCX),JCX(MAXEL)
     3,        JPOT(MAXK),KEY(MAXK),JQR(MAXCX,MAXK)
      DOUBLE PRECISION WS(MAXWS),TITRE(MAXTP),FREEC(MAXTP,MAXCX)
     1,       VINIT(MAXTC),SIGMAV(MAXTC),SIGMAE(MAXTC,MAXEL)
     2,       RTJ(MAXTC,MAXEL),ADDC(MAXTC,MAXCX),TOTMM(MAXTC,MAXCX)
     3,       CI(MAXK),BETAC(MAXK),POTC(MAXK),BETA(MAXK)
```

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

```
     4,       PQR(MAXCX,MAXK),CX(MAXCX),HX(MAXCX),DX(MAXCX)
     5,       DM(MAXCX,MAXCX),RTJC(MAXEL),HNUM(4),VOL,V0,RECV0,W
     6,       RELAC,TOL,ACCM,DLNAM,AL10,ZER,ONE,TWO,TEN
      COMMON TOL,ACCM,DLNAM,AL10,ZER,ONE,TWO,TEN,NK,NKV,NSP,KVSP,MODE
     1,       NCONS,NPAR,NE,NTC,NMBE0,MAXIT,IPRIN,JINP,JOUT,IFAIL,JACK
   10 FORMAT (///48H REFINEMENT CONTINUES WITH WEIGHTS OBTAINED FROM,
     1              32H THE CALCULATED TITRATION CURVES/)
      WRITE (*,10)
      WRITE (JOUT,10)
C THE DERIVATIVES (DE/DV) ARE OBTAINED FROM (DE/DC)*(DC/DV)
C WHERE V IS THE VOLUME OF TITRANT AND E AND C ARE THE POTENTIAL AND
C CONCENTRATION THAT APPEAR IN THE RELEVANT NERNST EQUATION
      IPF=0
      NPW=0
      IW=0
      IND=0
      IF (IPRIN .EQ. 10) IND=1
      DO 170 IC=1,NTC
      NMBE=NMBEV(IC)
      NEMF=NEMFV(IC)
      INCR=NEMF*(NEMF+1)/2
      NKC=NKCV(IC)
      JVOL=JCOUL(IC)
      V0=VINIT(IC)
      IF (JVOL .EQ. 1) RECV0=ONE/V0
      DO 20 I=1,NEMF
      JCX(I)=IFC(IC,I)
   20 RTJC(I)=RTJ(IC,I)
      DO 40 K=1,NKC
      I=MKC(IC,K)
      DO 30 J=1,NMBE
      L=JNMB(IC,J)
   30 PQR(J,K)=DBLE(FLOAT(JQR(L,I)))
      POTC(K)=AL10*DBLE(FLOAT(JPOT(I)))
   40 BETAC(K)=BETA(I)
      IF (JVOL .EQ. 1) GOTO 60
      DO 50 J=1,NMBE
   50 HNUM(J)=ADDC(IC,J)*V0-TOTMM(IC,J)
   60 IPI=IPF+1
      IPF=JTP(IC)
      DO 160 IP=IPI,IPF
      DO 70 J=1,NMBE
   70 CX(J)=FREEC(IP,J)
      CALL CCCS (BETAC,POTC,PQR,CX,HX,MAXK,MAXCX,NKC,NMBE,DLNAM,CI)
      DO 90 IX=1,NMBE
      DO 90 JX=IX,NMBE
      W=ZER
      IF (IX .EQ. JX) W=CX(IX)
      DO 80 IK=1,NKC
   80 W=W+PQR(IX,IK)*PQR(JX,IK)*CI(IK)
   90 DM(IX,JX)=W
      IF (JVOL .EQ. 1) GOTO 110
      VOL=V0+TITRE(IP)
      DO 100 J=1,NMBE
  100 DX(J)=HNUM(J)/VOL/VOL
      GOTO 130
  110 DO 120 J=1,NMBE
  120 DX(J)=-RECV0
  130 CALL FACT (DM,DX,HX,IFAIL,8,MAXCX,NMBE)
      IF (IFAIL .EQ. 8) RETURN
      DO 140 J=1,NEMF
      IW=IW+1
      JCXJ=JCX(J)
      WS(IW)=RTJC(J)*DX(JCXJ)
  140 CONTINUE
      IF (NEMF .EQ. 1) GOTO 150
      IWM1=IW
      IWM2=IW-1
      IW=IW+1
      WS(IW)=WS(IWM1)*WS(IWM2)
      WS(IWM1)=WS(IWM1)*WS(IWM1)
      WS(IWM2)=WS(IWM2)*WS(IWM2)
      GOTO 160
  150 WS(IW)=WS(IW)*WS(IW)
  160 CONTINUE
      NPWF=IW
      CALL WEIGHT (NPW,NPWF,IC,NEMF,INCR,WS,SIGMAV,SIGMAE,MODE,RELAC,
     1             MAXWS,MAXTC,MAXEL,IPI,IND,JOUT)
      NPW=NPWF
  170 CONTINUE
```

```
      RETURN
      END

      SUBROUTINE WCURV  (NPC,IPP,NEP,NPW,NPWF,INCR,NEMF,TITRE,EMF,WS,
     1                  SIGMAV,SIGMAE,IC,MODE,RELAC,JOUT,MAXWS,MAXEMF,
     2                  MAXTP,MAXPC,MAXTC,MAXEL)
      DOUBLE PRECISION X(401),Y(401),Y2(401),TITRE(MAXTP)
     1,       EMF(MAXEMF),WS(MAXWS),SIGMAV(MAXTC),SIGMAE(MAXTC,MAXEL)
     2,       ONE,RELAC
      DATA ONE/1.D+00/
C THE DERIVATIVES OF THE TITRATION CURVE ARE OBTAINED BY PASSING THE
C EXPERIMENTAL DATA THROUGH A FIRST DERIVATIVE FILTER (SEE SUBROUTINE
C CUBIC FOR MORE DETAILS)
      IND=0
      IPI=IPP+1
      IF (MODE .EQ. 1 .OR. MODE .EQ. 3) GOTO 60
      IF (NEMF .EQ. 1) GOTO 20
      DO 10 I=1,NPC
      JW=NPW+I*INCR
      WS(JW)=ONE
   10 CONTINUE
   20 DO 50 JE=1,NEMF
      JP=0
      NEPJ=NEP-NEMF+JE
      NPWJ=NPW-INCR+JE
      DO 30 I=1,NPC
      JP=IPP+I
      IE=NEPJ+I*NEMF
      X(I)=TITRE(JP)
   30 Y(I)=EMF(IE)
      CALL CUBIC(X,Y,Y2,NPC,MAXPC,JOUT)
      DO 40 I=1,NPC
      JW=NPWJ+INCR*I
      WS(JW)=Y2(I)*Y2(I)
      IF (NEMF .EQ. 1) GOTO 40
      IW=NPW+I*INCR
      WS(IW)=WS(IW)*Y2(I)
   40 CONTINUE
   50 CONTINUE
   60 CALL WEIGHT (NPW,NPWF,IC,NEMF,INCR,WS,SIGMAV,SIGMAE,MODE,RELAC,
     1             MAXWS,MAXTC,MAXEL,IPI,IND,JOUT)
      RETURN
      END

      SUBROUTINE WEIGHT (NPW,NPWF,IC,NEMF,INCR,WS,SIGMAV,SIGMAE,MODE,
     1                   RELAC,MAXWS,MAXTC,MAXEL,IPI,IND,JOUT)
      DOUBLE PRECISION WS(MAXWS),SIGMAE(MAXTC,MAXEL),SIGMAV(MAXTC)
     1,       SIGE(2),RELAC,ZER,ONE,TWO,SIGV,DET,TG2A,SR,S2,C2,SC
     2,       D1,D2,W,W1,W2,W3
      DATA ZER,ONE,TWO/0.D+00,1.D+00,2.D+00/
   10 FORMAT (I5,3F8.2)
C THE MATRIX OF WEIGHTS IS THE INVERSE OF THE VARIANCE-COVARIANCE
C MATRIX WHOSE DIAGONAL ELEMENTS ARE GIVEN BY
C (SIGMAE**2 + ((DE/DV)*SIGMAV)**2))
C IN THE TWO ELECTRODE CASE THERE IS AN OFF-DIAGONAL ELEMENT
C GIVEN BY ((DE1/DV)*(DE2/DV)*SIGMAV*SIGMAV)
      IP=IPI
      NPWI=NPW+1
      IF (MODE .EQ. 1 ) GOTO 110
      SIGV=SIGMAV(IC)*SIGMAV(IC)
      DO 20 I=1,NEMF
   20 SIGE(I)=SIGMAE(IC,I)*SIGMAE(IC,I)
      IF (NEMF .EQ. 2) GOTO 50
      DO 40 I=NPWI,NPWF
      WS(I)=ONE/(WS(I)*SIGV+SIGE(1))
      IF (IND .EQ. 0) GOTO 30
      WRITE (*,10) IP,WS(I)
      WRITE (JOUT,10) IP,WS(I)
      IP=IP+1
   30 WS(I)=DSQRT(WS(I))
   40 CONTINUE
      GOTO 140
   50 IK=0
      DO 70 I=NPWI,NPWF
      IK=IK+1
      WS(I)=WS(I)*SIGV
      IF (IK .EQ. 3) GOTO 60
      WS(I)=WS(I)+SIGE(IK)
```

```
      GOTO 70
   60 IK=0
   70 CONTINUE
      DO 100 I=NPWI,NPWF,INCR
      IP1=I+1
      IP2=I+2
      DET=WS(I)*WS(IP1)-WS(IP2)*WS(IP2)
      W=WS(I)
      WS(I)=WS(IP1)/DET
      WS(IP1)=W/DET
      WS(IP2)=-WS(IP2)/DET
      W=WS(I)-WS(IP1)
      IF (DABS(W/WS(I)) .LT. RELAC) GOTO 80
      TG2A=TWO*WS(IP2)/W
      SR=ONE/DSQRT(ONE+TG2A*TG2A)
      S2=(ONE+SR)/TWO
      C2=(ONE-SR)/TWO
      SC=-TG2A*SR/TWO
      GOTO 90
   80 S2=ONE/TWO
      C2=S2
      SC=-S2
   90 D1=WS(I)*C2+WS(IP1)*S2+TWO*WS(IP2)*SC
      D2=WS(I)*S2+WS(IP1)*C2-TWO*WS(IP2)*SC
      D1=DSQRT(D1)
      D2=DSQRT(D2)
      WS(I)=D1*C2+D2*S2
      WS(IP1)=D1*S2+D2*C2
      WS(IP2)=(D1-D2)*SC
      IF (IND .EQ. 0) GOTO 100
      W=WS(IP2)
      W1=WS(I)
      W3=WS(IP1)
      W2=W*(W1+W3)
      W=W*W
      W1=W+W1*W1
      W3=W+W3*W3
      WRITE (*,10) IP,W1,W2,W3
      WRITE (JOUT,10) IP,W1,W2,W3
      IP=IP+1
  100 CONTINUE
      GOTO 140
  110 DO 120 I=NPWI,NPWF
  120 WS(I)=ONE
      IF (NEMF .EQ. 1) GOTO 140
      NPW3=NPW+3
      DO 130 I=NPW3,NPWF,INCR
  130 WS(I)=ZER
  140 RETURN
      END
```

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติและผลงานของผู้ทำวิจัย

ชื่อ	วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์
Name	Vithaya Ruangpornvisuti
Sex	Male
Date of Birth	October 23, 1957
Marital Status	Marry
Home	58/55 Soi Khemanont, Piboonsongkram Road, Nonthaburee, 11000 Thailand. Tel. (662)-525-2227, (662)-526-5892
Office	Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330 Thailand : Tel. (662)-218-5227

Education

1976-1980	B.Sc. in Chemistry Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiangmai University, Chiangmai, Thailand.
1981-1983	M.Sc. in Physical Chemistry (A Study of Hydrogen- Bonded Species of Acetic Acid in Water) Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand.
1985-1987	Dr.rer.nat. (Computational Chemistry) Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Faculty of Science, Universitat Innsbruck, Innsbruck, Austria.
1994	Post-Doctorat Training (Complexation of Supramolecular) Laboratoir de Chimie-Physique, Universite Louis Pasteur, Strasbourg, France.

Work Experience

1982-1983	Lecturer, Department of Chemistry, Faculty of Education and Industry, KMIT (Thonburee), Thonburee, Thailand.
1983	Production Supervisor, Crown Paint Factory Co.,Ltd., Thiwanont Road, Nonthaburee, Thailand.
1984	Permanent Lecturer, Department of chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 10330, Bangkok, Thailand.
1984	Committee of Educational Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand.
1984	Committee of Computer Centre, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand.
1989	Coordinator of Division of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand.
1989	Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand.
1991-1992	Analytical Laboratory Supervisor, TEMAC Ltd., Kawasaki Building, fourth Floor, Rama IX Road, Bangkok, 10300, Thailand.
1992	Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand.
1994-1995	Vice Chairman, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Publications :

1. Ruangpornvisuti,V.W.; Probst,M.M.; Rode,B.M. "On the Additivity of Intermolecular Potential Function in Ion/Neutral Molecule Interactions", *Inter. J. Mass Spect. and Ion Proc.*, 1986, 71, 283.
2. Rode,M.B. ; Ruangpornvisuti,V.W.; Hannongbua,S. "The Role of Solvation for the Macrocyclic Effect", *J.Sci.Soc. Thailand,* 1987, **13**, 47.
3. Ruangpornvisuti,V.W.; Probst,M.M; Rode,B.M. "MoteCarlo Study on the Hydration of a Macrocyclic Magnesium Complex", *Inorg.Chim.Acta*, 1987,**134**, 297.
4. Ruangpornvisuti,V.W.; Probst,M.M.; Rode,B.M. "The Interaction of Magnesium Cyclen Complex with Water", *Z.Naturforsch.*, 1987, **42a**, 871.
5. Ruangpornvisuti,V.W.; Probst,M.M.; Rode,B.M. "Magnesium and Lithium Complexation by 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane, *Inorg. Chim. Acta*, 1988, **21**, 144.
6. Dhabanandana,S; Ruangpornvisuti,V.W. "A Study of Hydrogen-Bonded Species of Acetic Acid in Water", *J.Sci.Soc.Thailand*, 1988, **14**, 141.
7. Ruangpornvisuti,V.W. "Quantum Chemical Investigation of Hydrogen-Bonded Species of Acetic Acid", *J. Sci. Soc. Thailand*, 1988, **14**, 147.
8. Ruangpornvisuti,V.W.; Probst,M.M.; Rode,B.M. "A Monte Carlo study on a Magnesium Cyclen Complex, *Z.Naturforsch.*, 1988, **43a**, 797.
9. Ruangpornvisuti,V.W. "Non-Iteration Least-Squares Treatment od an Analytical Pair Potential Function for Computer Simulation", *J.Sci.Res.Chula.Univ.*,1988,**13(2)**,111.
10. Ruangpornvisuti,V.W.; Sangsoontorn,T. "Interaction Potential between Beryllium(II) Ion and Ammonia Derived from Ab-Initio Calculations, *J.Sci.Soc.Thailand*, 1990,**16**,43.
11. Ruangpornvisuti,V. "Basicity of N-Acetyl-l-Histidine and Stability of Its Complexes with Divalent Metal Ions, *Bull.Sing.N.I.Chem.*, 1990, **18**, 131.
12. Ruangpornvisuti,V.; Watcharachanchai,B.; Aengmaitrepirom,W. "A Study of Deprotonation and Protonation Equilibria of N-Acetyl-l-Glycine, N-Acetyl-l-Proline and N-Acetyl-l-Lysine", *J. Sci.Res.Chula.Univ.*, 1991, **16**, 121.
13. Ruangpornvisuti,V. " Determination of Acidity and Basicity Constants of Various N-Acetyl-Peptide Compounds", *J.Sci.Soc.Thailand*, 1991, **17**, 141.
14. Ruangpornvisuti,V. " Investigation on Protonation of N-Acetyl-l-Alanine by Quantum Chemical Calculations", *J.Sci.Soc.Thailand*, 1991, **17**, 151.
15. Ruangpornvisuti, V.; Magee R.S.; Arnaud-Nue, F. "A Potentiometric Study of Complexation between Zinc(II) Ion and Diza Crown-p-tert-Butyl Calix[4]arene in Methanol", J.Sci.Res.Chula.Univ., 1993 , **18**, 89.
16. Ruangpornvisuti, V; Phinittanont,M.; Suppakarn,N. "Determination of Equilibrium Constants of Hydrogen-Bonded Species of Formic Acid in Water by Proton Magnetic Resonance Spectroscopic Method", <u>Submitted for publication</u>.
17. Ruangpornvisuti, V; Thipyapong, K. "Investigation of the Complex Formation of Copper(II) ion with S-Benzoyl-MercaptoAcetylGlycylGlycylGlycine in Aqueous Solution", <u>Submitted for publication</u>.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Thai Articles :

1. ผศ.ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์ และ รศ.สุชาดา จาติกวนิช "โปรแกรมระบบข้อมูลเพื่อสิ่งแวดล้อมทางน้ำและน้ำเสีย" *คอมพิวเตอร์รีวิว*, 2535, **92**, 236.
2. รศ.ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์, รศ.ดร.พีรวรรณ พันธุมนาวิน และ ธีรยุทธ วิไลวัลย์ "โปรแกรมวิเคราะห์สารประกอบอินทรีย์" *ชอบปิงคอมพิวเตอร์รีวิว*, 2536, **34**, 169.
3. รศ.ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์, "ทิศทางการใช้คอมพิวเตอรกับวิชาเคมี" *คอมพิวเตอร์รีวิว*, 2536, **112**, 225.

Books :

1. วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์ " *คะตะไลซีสแบบเฮทเทอโรจีเนียส-หลักทฤษฎีและการประยุกต์* " โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (2534).
2. ดร.วิทยาเรืองพรวิสุทธิ์ " *เรียน DOS อย่างง่ายสำหรับผู้เริ่มต้น* " บริษัท ซีเอ็ดยูเคชั่น จำกัด (2535,2536,2537,2538).
3. ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์ " *คู่มือโปรแกรมภาษา C สำหรับผู้เริ่มต้น* " บริษัท ซีเอ็ดยูเคชั่น จำกัด (2536,2537,2538).
4. ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์ " *การแก้ไขปัญหาคอมพิวเตอร์ในระบบ DOS* " บริษัท ซีเอ็ดยูเคชั่น จำกัด (2538).
5. ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์ " *คู่มือการเข้าสู่อินเทอร์เน็ตสำหรับผู้เริ่มต้น* " บริษัท ซีเอ็ดยูเคชั่น จำกัด (2538,2539).
6. ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์ " *คอมพิวเตอร์ระบบ UNIX / DOS* " บริษัท ซีเอ็ดยูเคชั่น จำกัด (2539).
7. ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์ " *อินเทอร์เน็ตเล็กซิคอน*" บริษัท ซีเอ็ดยูเคชั่น จำกัด (2539).

Other research works :

1. Thipyapong, K. and Ruangpornvisuti,V. "The Influence of Copper(II) Ion on the Complex of Technetium-99m-MAG_3" 1992, Master's Thesis, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 10330.

2. Ruangpornvisuti,V.; Botman, M. and Rau-arun, M., "The Catalytic Oxidation of CO and NO using First Order Cr_2O_3, Fe_2O_3, Co_3O_4 and Mn_2O_3 as Catalysts" 1994, Master's Thesis, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 10330.

3. Sirichai, S., Wongyai, S. and Ruangpornvisuti,V. "Influence of Solvent Strength on the Chromatographic Behavior of Certain Phenolic Compounds on Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography" 1995, Master's Thesis, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 10330.

4. Silpadej, S., Wongyai, S. and Ruangpornvisuti,V. "Effect of Solvent Strength on the Chromatographic Behavior of Certain Organic Acids on a Multimodal Stationary" 1995, Master's Thesis, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 10330.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย