

# Wyznaczanie punktu końcowego (PK) miareczkowania metodą Hahna

Metoda Hahna jest jedną z najlepszych metod wyznaczania PK. Charakteryzuje się ona prostotą i wysoką powtarzalnością uzyskiwanych wyników. Warunkiem stosowalności tej metody jest, aby w okolicy PK odczynnik miareczkujący (titrant) dozowany był porcjami o *jednakowej objętości*.

Wyznaczenie PK metodą Hahna polega na znalezieniu największego co do wartości przyrostu mierzonego sygnału (SEM, pH, etc.)  $\Delta E_{\max}$  oraz dwóch **kolejnych co do wielkości** przyrostów sygnału;  $\Delta E_1$  i  $\Delta E_2$ .  $\Delta E_{\max}$  leży pomiędzy  $\Delta E_1$  i  $\Delta E_2$ . Obowiązują następujące zależności:  $\Delta E_{\max} > \Delta E_1 > \Delta E_2$ .

Na podstawie tych wartości oblicza się poprawkę  $a$ . Poprawka ta pozwala skorygować objętość titranta, odpowiadającą PK (PK, najczęściej, nie odpowiada żadnej z zadozowanych objętości titranta). Poprawkę oblicza się na podstawie poniższego wzoru:

$$a = \Delta V \cdot q_a$$

gdzie:

$\Delta V$  - objętość porcji titranta

$q_a$  - współczynnik określony wzorem:  $q_a = \frac{\Delta E_2}{2 \cdot \Delta E_1}$

Metodą Hahna można uzyskać dokładne wyniki jeśli spełnione są dwa warunki:

$q_a \geq 0,25$  (najlepiej gdy  $q_a \approx 0,5$ ), oraz  $Q = \frac{\Delta E_{\max}}{\Delta E_1} \geq 2,5$ . Przy czym wartość współczynnika

$q_a$  ma większe znaczenie.

Aby poprawnie wyznaczyć objętość titranta, którą poddaje się korekcie, należy w odpowiedni sposób zapisać wyniki miareczkowania. Tabela 1 zawiera dane uzyskane w trakcie strąceniowego oznaczania chlorków z potencjometrycznym wykrywaniem punktu końcowego. W pierwszej kolumnie zapisano objętość dodanego titranta a w drugiej odpowiadający tej objętości potencjał elektrody srebrowej. Kolumna trzecia zawiera wartości przyrostu potencjału odpowiadające przyrostom objętości zadozowanego titranta. Należy zwrócić uwagę na to, iż przyrosty potencjału zapisano „pomiędzy” kolejnymi objętościami titranta.

Tabela 1 *Miareczkowanie potencjometryczne chlorków ( $\Delta E_1$  poprzedza  $\Delta E_{\max}$ )*

$V_{\text{AgNO}_3}$ [ml]	$\text{SEM}_{\text{Ag}}$ [mV]	$\Delta E$		
0,6	173,5	13	$\Delta E_1$	
0,7	186,5	13,5		
0,8	200	60		
<b>0,9</b>	260	95		
1,0	355	21		$\Delta E_{\max}$
1,1	376	9		$\Delta E_2$
1,2	385	7		
1,3	392			

Dane zawarte w tabeli 1 przedstawiono również na rysunku 1.

Jak wynika z tabeli 1 przyrost potencjału  $\Delta E_1$  wystąpił przed  $\Delta E_{max}$ . W takim przypadku poprawkę  $a$  dodajemy do objętości titranta znajdującej się pomiędzy  $\Delta E_1$  i  $\Delta E_{max}$ , czyli 0,9 ml. PK miareczkowania odpowiada więc:

$$PK = 0,9 + \Delta V \cdot \frac{\Delta E_2}{2 \cdot \Delta E_1} = 0,9 + 0,1 \cdot \frac{21}{2 \cdot 60},$$

czyli:

$$PK = 0,9 + 0,1 \cdot 0,175 = 0,9175 \text{ ml}$$

Niestety wartość współczynnika  $q_a$  wynosi jedynie 0,175 a więc nie spełnia on podstawowego warunku uzyskania dokładnego wyniku metodą Hahna. W przypadku gdy objętość porcji dozowanego titranta jest stosunkowo mała (tak jak w omawianym przypadku) często wystarczy obliczyć poprawkę  $a$  korzystając z co drugiego punktu danych eksperymentalnych. Dla danego przypadku odpowiada to przyjęciu, iż objętość porcji dozowanego titranta  $\Delta V$  równa jest 0,2 ml.

Tabela 2 jest kopią tabeli 1, z której usunięto co drugi wiersz (Uwaga! Można to zrobić na dwa sposoby, zaczynając od 0,6 lub od 0,7.) i ponownie obliczono przyrosty potencjału.

Tabela 2 Miareczkowanie potencjometryczne chlorków ( $\Delta E_1$  za  $\Delta E_{max}$ )

$V_{AgNO_3}$ [ml]	$SEM_{Ag}$ [mV]	$\Delta E$
0,6	173,5	26,5 $\Delta E_2$
0,8	200	
<b>1,0</b>	355	155 $\Delta E_{max}$
1,2	385	30 $\Delta E_1$

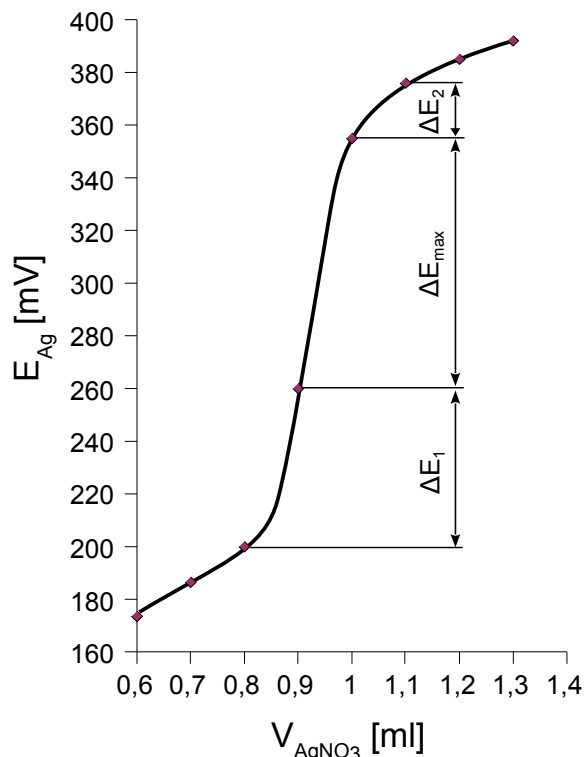
Warto zauważyć, że dodatkowo, spowodowało to (zupełnie przypadkowo) zmianę kolejności  $\Delta E_1$  i  $\Delta E_{max}$ . Oznacza to, że wartość poprawki  $a$  musimy odjąć od objętości titranta znajdującej się pomiędzy  $\Delta E_1$  i  $\Delta E_{max}$ , czyli 1,0 ml.

Po ponownym przeprowadzeniu obliczeń otrzymujemy:

$$PK = 1,0 - \Delta V \cdot \frac{\Delta E_2}{2 \cdot \Delta E_1} = 1,0 - 0,2 \cdot \frac{26,5}{2 \cdot 30} = 1,0 - 0,2 \cdot 0,442 = 0,9116 \text{ ml}$$

Jak widać wartość współczynnika  $q_a$  wynosi teraz 0,442 a więc spełnia on pierwszy warunek uzyskania dokładnego wyniku metodą Hahna.

Dodatkowo współczynnik  $Q = \frac{\Delta E_{max}}{\Delta E_1} = \frac{155}{30} = 5,2 \rightarrow Q \geq 2,5$  tak więc i drugi warunek jest spełniony.



Rysunek 1 Krzywa miareczkowania strąceniowego  $\Delta E_1$  poprzedza  $\Delta E_{max}$ .