

JUBILEUSZE

JUBILEUSZ METODY MIARECZKOWANIA KULOMETRYCZNEGO

AN ANNIVERSARY OF COULOMETRIC TITRATION

Jan Małyшко

Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy Jana Kochanowskiego,

Instytut Chemii

ul. Świętokrzyska 15, 25-408 Kielce

e-mail: malyszko@ujk.edu.pl

Abstract

Wprowadzenie

1. Założenia i początki metody

2. Dalszy rozwój metody

3. Wkład polskich chemików

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

dr hab. Jan Małyszko jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (1958). Stopień naukowy doktora nauk chemicznych uzyskał na Uniwersytecie Warszawskim (1966), a doktora habilitowanego na Uniwersytecie Marii Curie Skłodowskiej (1978). Obecnie jest emerytowanym profesorem chemii Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego Jana Kochanowskiego (UJK) w Kielcach. Jego zainteresowania skupiają się wokół mechanizmu i kinetyki procesów elektrodowych oraz elektrochemii i elektroanalitycznego oznaczania związków o znaczeniu biologicznym.

ABSTRACT

In 1938, Szebellédy and Somogyi [1–7] have proposed an important methodological innovation in analytical chemistry. This methodology was termed coulometric titration. This paper presents an overview of the principles of operation and, in broad outline, applications of this methodology. Moreover, a short biography and scientific achievements of professor Laszlo Szebellédy are presented in the introduction.

Chapter 1 of this review outlines the theoretical background and general description of coulometric titration. In this new technique, the electrical current generates a titrant that chemically reacts with an analyte. The amount of the analyte is determined from the quantity of the electrical charge passed until the point of chemical equivalence has been reached, according to the 2nd Faraday's law of electrolysis. The new methodology offers several significant advantages over a conventional volumetric procedure, such as elimination of problems connected with the preparation, standardization and storage of standard solutions.

In Chapter 2, an evolution of the method after the Second World War is presented. In these times, stable constant current sources became easy to construct [13–15]. Consequently, coulometric titrations started to use a constant current system. Under these conditions, the total number of coulombs consumed can be calculated readily from the intensity of current and the duration of electrolysis. Coulometric titrations have been developed for all types of volumetric titrations: oxidation–reduction [19–28], precipitation [17, 18], complex formation [37] and neutralization reactions [39, 40]. The generation of various titrants and possibilities of application are described. Special attention is devoted to the electrochemical generation of reagents which are not ordinarily utilized in conventional volumetric analysis owing to the instability of their solutions such as bromine, chlorine, silver(II) and titanium(III). Moreover, the coulometric titration procedure is significantly more sensitive than the volumetric titration, and it is particularly suited to automation, because complex mechanical devices such as an automatic burette are not required. The new method appeared to be an attractive alternative to all forms of the volumetric titration.

Chapter 3 is dedicated to the contribution of Polish academic chemistry teachers to the development of the method discussed [57–89, 91–100].

Advantages and disadvantages of the method are listed in the last Chapter (Summary).

Each Chapter includes selected works related to the history of the subject.

Keywords: coulometry, coulometric titration, conventional titrations, electrode processes, titrants

Słowa kluczowe: kulometria, miareczkowanie kulometryczne, miareczkowanie konwencjonalne, reakcje elektrodowe, titranty

WSTĘP

W 1938 roku dwaj węgierscy chemicy, Szebellédy i Somogyi, opublikowali w czasopiśmie *Zeitschrift für analytische Chemie* cykl siedmiu artykułów pod wspólnym tytułem „Analiza kulometryczna jako metoda precyzyjna” (niem. *Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode*) [1–7] stwarzając podstawy nowej metody analitycznej, znanej później pod nazwą miareczkowania kulometrycznego. W roku 2013 (zaledwie za dwa lata) od tego momentu upłynie 75 lat. Na bieżący rok przypada sto dziesiąta rocznica urodzin głównego twórcy metody, László Szebellédy’ego. W związku z tym warto przypomnieć życiorys Szebellédy’ego – jego życiowe dokonanie oraz następstwa tych osiągnięć.

Kim był László Szebellédy, i jak przebiegała jego droga życiowa? Nieco informacji na ten temat przekazał historyk nauki Ferenc Szabadváry [8]. László Szebellédy urodził się 1 kwietnia 1901 r. jako syn aptekarza w Rétság, niewielkim mieście w pobliżu Budapesztu. W 1919 r. podjął studia farmaceutyczne na Uniwersytecie Budapeszteńskim, zapewne początkowo z zamiarem kontynuowania rodzinnej tradycji. Ukończył je w 1923 r. uzyskując dyplom magistra farmacji. Po studiach poświęcił się pracy naukowej w dziedzinie chemii analitycznej na asystenturze u prof. Lajosa Winklera, twórcy znanej metody oznaczania tlenu [9]. Uzyskawszy w 1925 r. stopień doktora udał się na zagraniczny staż naukowy, najpierw u Treadwella w Zurychu, a następnie u Böttgera w Lipsku. Podczas stażu zdobywał doświadczenie w zakresie zastosowania zjawisk elektrochemicznych oraz pomiarów wielkości elektrycznych w chemii analitycznej. Habilitację uzyskał w 1934 r. na Uniwersytecie Budapeszteńskim, gdzie też w 1939 r. został powołany na stanowisko profesora i kierownika Instytutu Chemii Analitycznej i Farmaceutycznej.

Wspomniany na wstępie cykl publikacji składał się zapewne na rozprawę doktorską Somogy’iego, której promotorem był Szebellédy. W następnych latach Szebellédy nie powrócił już do metody miareczkowania kulometrycznego, poświęcając się zastosowaniom reakcji katalitycznych w chemii analitycznej. Niebawem nadeszła II Wojna Światowa, której nie przeżył żaden z twórców metody kulometrycznej. Szebellédy zmarł 23 stycznia 1944 r. z powodu choroby nowotworowej, a Somogyi stał się ofiarą wojny – zginął w tym samym roku podczas nalotu.

1. ZAŁOŻENIA I POCZĄTKI METODY

W cytowanym już artykule [1] Szebellédy i Somogyi zaproponowali nowy sposób miareczkowania, oparty na wytwarzaniu substancji miareczkującej (titranta) w reakcji zachodzącej na powierzchni elektrody. Proces ten, potocznie określany jako elektrochemiczne generowanie titranta, zachodzi według ogólnego schematu



Titrant reaguje z substancją oznaczaną (analitem) doprowadzając do osiągnięcia punktu końcowego miareczkowania. Ilość analitu m [g] w badanej próbce oblicza się na podstawie pomiaru ładunku Q [C] zużytego do generowania titranta zgodnie z II prawem Faradaya

$$m = QM/nF \quad (2)$$

gdzie M jest masą molową [g/mol], a F stałą Faradaya [96485 C/mol]. W odróżnieniu od większości metod instrumentalnych, które są metodami porównawczymi, a więc wymagającymi kalibracji przy użyciu próbek substancji wzorcowych, miareczkowanie kulometryczne należy do metod absolutnych (bezkalibracyjnych) [10]. Oznacza to, że nie jest potrzebne sporządzanie, standaryzacja (mianowanie) i przechowywanie wzorcowych roztworów titranta.

Autorzy stwierdzili, że zaproponowana metoda może być wykorzystana w analizie ilościowej, jeżeli zostaną spełnione pewne podstawowe wymagania:

1. wydajność prądowa miareczkowania wyniesie 100%,
2. możliwa będzie detekcja punktu końcowego,
3. zostanie dokładnie zmierzony ładunek zużyty podczas elektrolizy.

Odnosnie p. 1 należy podkreślić, że wydajność prądowa miareczkowania nie jest tożsama z wydajnością prądową wytwarzania titranta. Ze stechiometrycznego punktu widzenia jest nieistotne, czy miareczkowanie zachodzi w wyniku bezpośredniej reakcji elektrochemicznej analitu na elektrodzie, czy też w wyniku reakcji z wytworzonym titrantem.

Wiele substancji, które oznacza się na drodze miareczkowania kulometrycznego, może być również oznaczonych w wyniku bezpośredniej reakcji redukcji lub utlenienia na powierzchni elektrody. Wtedy jednak spełnienie warunku zachowania 100% wydajności prądowej procesu elektrochemicznego wymaga utrzymania stałego potencjału elektrody, na której przebiega ten proces. Podczas elektrolizy prowadzonej w takich warunkach natężenie prądu maleje w miarę ubytku zużywającego się analitu, a to wymusza długi czas prowadzenia elektrolizy. Ponadto trudno jest określić, kiedy zakończyła się elektroliza analitu i obserwowany prąd jest jedynie prądem szczytkowym, odpowiadającym ślepej próbce. W tym kontekście pomysł generowania titranta reagującego z analitem stał się głównym czynnikiem, który przesądził o dużej użyteczności miareczkowania kulometrycznego.

Autorzy prowadzili elektrolizę przy kontrolowanym natężeniu prądu, które można było określić jako w przybliżeniu stałe. Obliczenie wyników analizy wymagało jednak precyzyjnego wyznaczenia ładunku elektrycznego. Do tego celu autorzy użyli kulometru srebrowego. Stanowiło to słabą stronę nowej metody analitycznej, gdyż wykonanie każdej analizy wymagało dwukrotnego ważenia elektrody z kulometru.

W kolejnym artykule [2] Szbellédy i Somogyi podali przykład zastosowania nowej metody do alkacymetrycznego miareczkowania roztworu HCl przez redukcję protonów na platynowej katodzie. Punkt końcowy miareczkowania został wyzna-

czony wizualnie przy użyciu wskaźnika alkacymetrycznego – zieleni bromokrezolowej. Przy okazji autorzy wykazali możliwość przeprowadzenia analizy w naczyniu niepodzielonym na przestrzeń anodową i katodową. Aby uniknąć generowania protonów na elektrodzie przeciwnej użyli anody srebrowej, na której powstające jony Ag^+ wytrącały się w postaci osadu AgCl . W podobnych warunkach oznaczono H_2SO_4 dzięki dodatkowi KCl do badanego roztworu [3].

W dalszych artykułach zostało opisane miareczkowanie przy użyciu łatwo lotnego titranta – bromu, generowanego na anodzie platynowej w roztworze KBr . Autorzy opracowali procedury oznaczania jonów siarczanowych(IV) [6] i tiocyjanianowych (rodankowych) [4], hydrazyny [5] oraz hydroksyloaminy [7]. W ostatnich trzech przypadkach konieczne było zastosowanie techniki miareczkowania odwrotnego. Do roztworu zawierającego nadmiar wytworzonego bromu dodawano KI w postaci stałej i powstały jod odmiareczkowywano za pomocą mianowanego roztworu tiosiarczanu w obecności skrobi jako wskaźnika.

2. DALSZY ROZWÓJ METODY

Po zakończeniu II Wojny Światowej nastąpił intensywny rozwój elektrochemii oraz technik elektrochemicznych w analizie. Wtedy też przyszło zainteresowanie kulometrią, głównie za sprawą Jamesa Lingane'a [11], pracownika Uniwersytetu Harvarda w USA, który stał się jednym z pionierów w tej dziedzinie.

Istotny postęp w upowszechnieniu miareczkowania kulometrycznego dokonał się przez wprowadzenie do powszechnej praktyki stabilnych źródeł prądu stałego, zwanych galwanostatami. Przy stałym natężeniu prądu pomiar ładunku elektrycznego sprowadzał się do stosunkowo prostego pomiaru czasu t [s], zgodnie ze wzorem

$$Q = I t \quad (3)$$

W tych warunkach natężenie prądu I [A] odpowiada stężeniu roztworu mianowanego, a czas elektrochemicznego generowania titranta do osiągnięcia punktu równoważności – jego objętości zmierzonej w miareczkowaniu konwencjonalnym. Możliwe było również zmniejszenie natężenia prądu bezpośrednio przed osiągnięciem punktu końcowego, analogicznie do zmniejszenia szybkości dodawania titranta z biurety w konwencjonalnym miareczkowaniu. Podstawą miareczkowania kulometrycznego stało się zatem sprzężenie źródła prądu stałego z zegarem elektrycznym. Rolę zegara mógł spełniać rejestrator analogowy typu Y-t zapisujący w sposób ciągły sygnał z obwodu detekcyjnego, np. potencjometrycznego. W takim przypadku ilość ładunku można odczytać na podstawie długości odcinka na taśmie rejestratora [12].

Stałe natężenie prądu elektrolizy można było uzyskać stosując szeregowy zestaw ogniw Leclanchého (dostarczającego napięcia U) z regulowanym opornikiem o dużej oporności R . Natężenie prądu można opisać za pomocą wzoru

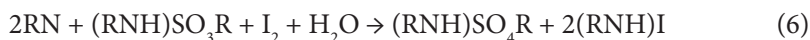
$$I = \frac{U - E}{R + R_o + R_w} \quad (4)$$

gdzie E jest przeciwnie skierowaną siłą elektromotoryczną elektrolizera, R_o opornością wewnętrzną ogniwa zasilającego, a R_w opornością wewnętrzną elektrolizera (naczyńka). Do generowanie prądu dobiera się dostatecznie wysokie napięcie U oraz dużą oporność zewnętrzną R , tzn. $R \gg (R_o + R_w)$, aby stały się one głównymi czynnikami warunkującymi natężenie prądu. Używając typowej niegdyś baterii ogniw Leclanchého ($U = 90$ V) oraz $R = 90$ k Ω uzyskalibyśmy prąd o natężeniu ok. 1 mA. Jeżeli założymy, że podczas eksperymentu wartości R_o oraz R_w pozostaną stałe, to musimy przyjąć, że głównym czynnikiem zakłócającym stabilność natężenia prądu jest zmiana przeciwnej siły elektromotorycznej E , zachodząca w czasie elektrolizy.

Konstrukcja galwanostatów wytwarzających prąd o bardziej stabilnym natężeniu stała się możliwa dzięki intensywnemu rozwojowi elektroniki, który dokonał się bezpośrednio po II Wojnie Światowej. W większości urządzeń kulometrycznych wykorzystywano układy z lampami elektronowymi [13, 14]. Inną drogą poszedł Lingane [15] stosując dość skomplikowany układ serwomechaniczny. Skonstruowane przez niego urządzenie pozwalało na stabilizację prądu przez kilka godzin w szerokich granicach od ułamków μ A do kilkuset mA, z dokładnością $\pm 0,01\%$. Znaczne uproszczenie konstrukcji precyzyjnych galwanostatów i upowszechnienie ich w analizie instrumentalnej nastąpiło po wprowadzeniu wzmacniaczy operacyjnych opartych na półprzewodnikowych układach zintegrowanych oraz scalonych. Bardzo precyzyjne określanie natężenia prądu generującego stało się niezbyt istotne po upowszechnieniu elektronicznych integratorów ładunku elektrycznego, wykorzystujących wzmacniacze operacyjne [16].

Ważnym dokonaniem Lingane'a było rozszerzenie zakresu miareczkowania kulometrycznego na argentometryczne oznaczanie jonów halogenkowych przy użyciu jonów Ag^+ , generowanych przez anodowe roztwarzanie metalicznego srebra [17, 18]. Dalszą jego zasługą jest wykorzystanie wielu titrantów, które z powodu nietrwałości były stosunkowo rzadko stosowane w tradycyjnych metodach miareczkowania. Można tu wymienić nietrwałe reduktory, np. Ti^{3+} [19], Sn(II) [20] oraz chlorkowe kompleksy Cu(I) [21], jak również bardzo silne utleniacze rozkładające wodę, np. jony Ag^{2+} [22] i Mn^{3+} [23]. Jeszcze wcześniej inni autorzy zwrócili uwagę na możliwość miareczkowania łatwo lotnymi titrantami, jak Br_2 [24, 25] i Cl_2 [26], których roztwory są nietrwałe i dlatego rzadko stosowane w konwencjonalnym miareczkowaniu. Ułatwiło to opracowanie metod oznaczania wielu związków organicznych zawierających wiązania nienasycone, za pomocą chloru [27] lub bromu [28], wytwarzanych elektrochemicznie.

Ogromne znaczenie praktyczne uzyskało zastosowanie jodu generowanego elektrochemicznie do oznaczania wody w różnych obiektach (głównie w rozpuszczalnikach organicznych) metodą Karla Fischera, co zaproponowali po raz pierwszy Meyer i Boyd [29]. W metodzie tej woda reaguje stechiometrycznie z jodem w obecności SO_2 , związanego chemicznie, według schematu:



Zastosowanie kulometrii do tego celu stało się powszechne, o czym mogą świadczyć propozycje samodzielnej konstrukcji taniego urządzenia do celów dydaktycznych [30].

Obszerne przeglądy zastosowań jodu, bromu i chloru jako titrantów w miareczkowaniu kulometrycznym dokonali Barek i in. [31–33].

Tabela 1. Typowe titranty generowane elektrochemicznie i ich zastosowanie
Table 1. Typical electrogenerated titrants and their applications

Reakcja prekursora	Przykłady substancji oznaczanych
Utleniacze	
$2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$	As(III), Sb(III), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, kwas askorbinowy, woda (odczynnik Karla Fischera)
$2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$	As(III), Sb(III), I^- , nienasycone związki organiczne, aminy aromatyczne
$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	As(III), Sb(III), nienasycone kwasy tłuszczowe
$\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{2+} + \text{e}^-$	As(III), Ce^{3+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{e}^-$	As(III), Fe^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
$\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$	Fe^{2+} , Ti^{3+} , fenole
Reduktory	
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	Fe^{3+} , VO_2^+
$\text{Sn(IV)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn(II)}$	I_2 , Br_2 , Cu^{2+}
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{Cl}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{CuCl}_3^{2-}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, VO_2^+
Odczynniki strącające	
$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	I^- , Br^- , Cl^-
$2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	I^- , Br^- , Cl^-
Kwasy i zasady	
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$	mocne i słabe zasady
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	mocne i słabe kwasy

Odrębną dział miareczkowania kulometrycznego stanowi oznaczanie kwasów i zasad. Miareczkowanie kwasów odbywa się przez bezpośrednią redukcję jonów wodorowych lub w wyniku reakcji z jonami OH^- generowanymi na platynowej

katodzie przez redukcję wody. Możliwość tę wykorzystali już twórcy metody, Szebellédy i Somogyi [2, 3]. W analogiczny sposób można wytwarzać jony wodorowe przez anodowy rozkład wody i wyzyskać je do miareczkowania zasad (reakcje elektrodowe podano w Tabeli 1). Bardzo oryginalne źródło „suchych” protonów do miareczkowania zasad w rozpuszczalnikach niewodnych znaleźli Mihajlović i in. w postaci elektrody palladowej nasyconej wodorem. Protony generowane na drodze anodowego utleniania wodoru były wykorzystane do wyznaczenia stałych dysocjacji zasad w bezwodnym acetonie [34] oraz stałych autoprotolizy szeregu dipolarnych rozpuszczalników aprotycznych [35, 36].

Oryginalną metodę elektrochemicznego generowania EDTA i użycia tego odczynnika do miareczkowania kompleksometrycznego opracowali Reilley i Porterfield [37]. Przez redukcję kompleksu Hg^{2+} -EDTA w środowisku amoniakalnym uwalniali dianion kwasu etylenodiaminotetraoctowego, który był następnie wykorzystywany do miareczkowania jonów Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} lub Pb^{2+} .

W Tabeli 1 zostały zestawione typowe titrany wykorzystywane w miareczkowaniu kulometrycznym wraz z ich zastosowaniem.

Przy generowaniu silnych utleniaczy oraz reduktorów bardzo istotny jest dobór odpowiedniego materiału elektrody. W przypadku procesów anodowych należy wziąć pod uwagę uniknięcie korozji, która obniża wydajność prądową miareczkowania. Stąd też najczęściej używa się elektrod z platyny lub jej stopów z irydem, jak również z materiałów węglowych, rzadziej natomiast elektrod ze złota. Mimo to generowanie bardzo agresywnych titrantów może spowodować błędy systematyczne. Tak np. podczas miareczkowania jonów I^- chlorem, gdzie produktem końcowym jest ICl_2^- , stwierdzono błędy dodatnie, nawet do 1%, spowodowane przez utlenianie platynowej anody generowanym titrantem [38].

W naczyniach elektrolitycznych przeznaczonych do miareczkowania kulometrycznego przestrzeń anodowa jest zwykle oddzielona od katodowej za pomocą przegrody porowatej (diafragmy) zapobiegającej konwekcyjnemu mieszanemu się ze sobą rozpuszczalnych produktów obydwu reakcji elektrodowych. Zapobiega to niepożądanym reakcjom wtórnym, jak np. utlenianie lub redukcja substancji oznaczanych. Wadą takiego postępowania jest wzrost oporności elektrycznej w obwodzie generującym, co z kolei może utrudniać stabilizację prądu, zwłaszcza gdy jego natężenie jest duże. Możliwość miareczkowania w naczyniach bez izolowania elektrody generującej od przeciwelektrody (elektrody pomocniczej) wykazali już Szebellédy i Somogyi [2], o czym wspomniano już wcześniej. Zagadnienie to podjął Lingane [39] opracowując zautomatyzowaną metodę kulometrycznego miareczkowania mocnych i słabych kwasów z potencjometryczną detekcją punktu końcowego. W obwodzie generującym została zastosowana przeciwelektroda srebrowa, co w obecności wprowadzonego nadmiaru jonów Br^- powodowało wytrącanie się osadu AgBr na powierzchni przeciwelektrody. Opisywana technika napotyka jednak na znaczne ograniczenia przy próbach zastosowania jej do oznaczania małych stężeń kwasów, zwłaszcza słabych. Do dokładniejszego zrozumienia istoty popełnianego błędu systematycznego (tzw. błędu srebrowego) przyczynili się Hulanicki i in. [40].

Z innym pomysłem naczynka niepodzielonego, wykorzystującym ograniczenie transportu masy do przeciwelektrody, wystąpiła Kirowa-Eisner i in. [41]. W tym celu autorzy zastosowali przeciwelektrodę o powierzchni bardzo małej w porównaniu z powierzchnią elektrody generującej i umieścili ją w górnej części roztworu, daleko od tej ostatniej.

Rozwiązaniem alternatywnym w stosunku do użycia naczynek bez diafragmy jest miareczkowanie odczynnikami wytwarzanymi zewnątrz, co po raz pierwszy zaproponowali DeFord i in. [42]. Do zewnętrznego generowania titranta używa się na ogół naczynka przepływowego, rozgałęziającego się w dwa ramiona, w których są umieszczone elektrody obwodu generującego. W ten sposób produkty elektrolizy odpływają oddzielnie i nie mieszają się, a jedynie wytworzony titrant trafia do naczynka zawierającego substancję oznaczaną. Elektrolit, który zawiera prekursor titranta, przepływa przez naczynko pod wpływem siły ciężkości, a przepływ ten otwiera się i zamyka za pomocą zaworu magnetycznego. Istotne zakłócenia w pracy takiego urządzenia występują wówczas, gdy podczas generowania titranta wydzielają się pęcherzyki gazu. Temu niekorzystnemu zjawisku można zapobiec stosując elektrolizer opracowany przez Pawłowskiego i in. [43].

Jeżeli szybkość reakcji analitu z titrantem jest mała, stosuje się postępowanie nazywane miareczkowaniem odwrotnym (odmiareczkowanie nadmiaru titranta). Z tej procedury korzystali już Szbellédy i Somogyi [4, 5, 7], jednakże drugi titrant był wprowadzany z zewnątrz w postaci roztworu mianowanego. Buck i Swift [44] wskazali na możliwość uniknięcia tej komplikacji przez elektrochemiczne generowanie drugiego titranta. Cytowani autorzy oznaczali anilinę przez miareczkowanie bromem wytwarzanym przez anodowe utlenianie jonów Br^- . Nadmiar bromu konieczny do przyspieszenia głównej reakcji był miareczkowany za pomocą jonów Cu(I) generowanych przez odwrócenie kierunku prądu z Cu(II) , obecnych w roztworze. W podobny sposób Bard i Lingane [45] oznaczali chinon i hydrochinon stosując odpowiednio cynę(II) oraz brom jako titranty.

Znane jest również wykorzystanie procedury oznaczania pośredniego przez miareczkowanie kulometryczne. Za przykład może służyć pośrednie oznaczenie glukozy opisane przez Tanakę i in. [46]. Glukozę poddano utlenieniu tlenem powietrza w obecności enzymu oksydazy glukozy, a otrzymaną równoważną ilość nadtlenu wodoru zmiareczkowano za pomocą bromianu(I) wytworzonego przez anodowe utlenienie jonów bromkowych.

W pionierskich pracach Szbellédy i Somogyi posługiwali się wskaźnikami wizualnymi do wykrywania punktu końcowego. Taka technika była niezadowalająca, zwłaszcza przy próbach automatyzacji miareczkowania. Bardzo wygodne okazały się dwie elektroanalityczne metody detekcji: potencjometria oraz amperometria z dwiema elektrodami spolaryzowanymi, znana również jako biamperometria lub metoda *dead-stop*. Znacznie rzadziej wykorzystywano spektrofotometryczną detekcję punktu końcowego zaproponowaną przez Everetta i Reilley'a [47]. Zastosowanie metod instrumentalnych ułatwiło również zapis całości krzywych miarecz-

kowania, a zatem i odczyt punktu końcowego na podstawie położenia na taśmie rejestracyjnej.

Miareczkowanie kulometryczne okazało się metodą bardzo przydatną do oznaczania małych ilości analitu w próbce, w granicach od 1 μmol do 0,1 mmol. Dla porównania należy przypomnieć, że w miareczkowaniu konwencjonalnym stosuje się próbki o znacznie większej zawartości substancji oznaczanej, rzędu 1–10 mmol. Przy tak dużej zawartości analitu miareczkowanie kulometryczne staje się mniej przydatne, gdyż wymaga użycia prądu o stosunkowo dużym natężeniu, co z kolei wymusza stosowanie dużych elektrod generujących oraz utrudnia stabilizację prądu.

Przy oznaczaniu małych stężeń na drodze miareczkowania kulometrycznego bardzo ważnym czynnikiem warunkującym dokładność staje się czystość składników elektrolitu podstawowego. Najprostszym sposobem uniknięcia związanych z tym błędów systematycznych jest miareczkowanie wstępne. Do elektrolitu podstawowego dodaje się małą, zwykle nieznaną, ilość analitu, a następnie wytwarza się titrant aż do osiągnięcia lub przekroczenia punktu końcowego. Postępowanie powtarza się po dodaniu odmierzonej próbki roztworu badanego, a zawartość analitu wyznacza na podstawie położenia dwu punktów równoważności. Dokładne objaśnienie tej procedury przy zastosowaniu detekcji instrumentalnej podał Ewing w znanym podręczniku analizy [48]. Jędrzejewski [49] zaproponował, aby do tego samego elektrolitu podstawowego dodawać wielokrotnie tę samą próbkę substancji oznaczanej, traktując za każdym razem poprzednie miareczkowanie jako wstępne. Dzięki temu można szybko uzyskać dużą liczbę wyników, zwłaszcza gdy stosuje się rejestrację krzywych miareczkowania.

Według Tzur i Kirowej-Eisner [50] opisany wyżej sposób postępowania można również zastosować do układów, w których reakcja chemiczna między substancją oznaczaną a titrantem zachodzi powoli. Za przykład może służyć strącanie jonów halogenkowych za pomocą jonów Ag^+ lub Hg_2^{2+} . Ponieważ najmniejszą szybkość reakcji obserwuje się w okolicy punktu równoważności, kolejne miareczkowania należy przerywać po dość znacznym przekroczeniu tego punktu i pozostawić układ do osiągnięcia stanu równowagi. Nadmiar odczynnika strącającego pozwala na szybkie osiągnięcie stanu równowagi.

Postęp w miniaturyzacji aparatury analitycznej, który wiąże się z osiągnięciami w zakresie mikromechaniki, doprowadziło również do konstrukcji mikrotitratorów kulometrycznych wykorzystujących trawione płytki z napyłonymi elektrodami. Za przykład może służyć titrator opracowany przez Guenata i in. [51], a przeznaczony do miareczkowań różnego typu: redoks, kwasowo-zasadowych lub strąceniowych (zależnie od materiału użytego na elektrody). Titrator ten miał długość 18 mm, szerokość 1 mm i regulowaną skokowo wysokość 25 lub 100 μm , co dawało całkowitą objętość ok. 0,5 lub 2 μl . Urządzenie było napełniane i opróżniane za pomocą pompy, co pozwalało na wielokrotne powtarzanie pomiarów z tym samym roztworem. Jest zupełnie oczywiste, że w tych warunkach transport substancji w elektrolizerze

odbywał się wyłącznie na drodze dyfuzji. Inny mikrotitrator oparty na podobnym pomysśle, ale o zastosowaniu ograniczonym do miareczkowań kwasowo-zasadowych opracowali Colombo i in. [52].

Podobnymi względami kierowano się wykorzystując metody przepływowe i przepływowo-wstrzykowe (FIA) do miareczkowań kulometrycznych. Pierwsze takie urządzenie z detekcją biamperometryczną i fotometryczną skonstruowali Rüttinger i Spohn [53] i opublikowali w 1987 r. Najnowsze konstrukcje takich naczynek do miareczkowań kulometrycznych powstały już w bieżącym stuleciu i są przystosowane do wykorzystania w różnych rodzajach analizy przepływowej [54, 55]. Umożliwiają one wykonanie dużej liczby oznaczeń w stosunkowo krótkim czasie przy małej ilości analizowanego materiału i małym zużyciu odczynników chemicznych. Przykłady zastosowań omówił Trojanowicz [56] w opublikowanym ostatnio artykule przeglądowym na temat metod przepływowych.

3. WKŁAD POLSKICH CHEMIKÓW

Bezpośrednio po zakończeniu II Wojny Światowej polscy akademicy zajęli się przede wszystkim odbudową i rozbudową szkolnictwa wyższego. Z powodu zniszczenia przez okupantów bazy laboratoryjnej nie było wówczas możliwości prowadzenia eksperymentalnych prac badawczych. Dopiero w latach pięćdziesiątych odbudowano warsztaty naukowe i stworzono nowe, systematycznie wyposażając je w aparaturę. Jedną z rozwiniętych przed wojną specjalności polskiej chemii była chemia analityczna. Kontynuując tradycje podjęto na szerszą skalę badania naukowe w tej właśnie specjalności. Pierwsze polskie publikacje z interesującej nas analizy kulometrycznej powstały właśnie w nowych ośrodkach akademickich: Lublinie i Łodzi.

Jednym z polskich pionierów w tej dziedzinie jest Kazimierz Sykut, wówczas asystent na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Na początku kariery akademickiej podjął badania podstawowe nad miareczkowaniem kulometrycznym, a w centrum jego uwagi znalazło się oznaczanie jonów tiocyjanianowych [57, 58]. Uzyskane wyniki posłużyły do opracowania metody oznaczania fenoli [59, 60] oraz substancji wzrostowych roślin (indolu i pochodnych) [61, 62] za pomocą bromu generowanego anodowo. Trudności związane z powolnymi reakcjami bromowania związków organicznych zostały ominięte w oryginalny sposób. Nadmiar bromu wytworzony w celu przyspieszenia głównej reakcji był usuwany przez wprowadzenie odmierzonej objętości mianowanego roztworu tiocyjanianu, który reaguje z bromem stosunkowo szybko. Z kolei nadmiar tiocyjanianu był ponownie miareczkowany bromem generowanym elektrochemicznie. Autor tych prac, jako znakomity eksperymentator, skonstruował również niezbędne w doświadczeniach źródło prądu o bardzo stabilnym natężeniu [63]. Uwieńczeniem prowadzonych badań była rozprawa doktorska [64], jedna z pierwszych na UMCS (obroniona w 1959 r.).

W tym samym czasie zaczął zdobywać znaczenie w dziedzinie chemii analitycznej ośrodek akademicki w Łodzi. W 1954 r. ukazał artykuł Kazimierza Kalinowskiego pt. „Kulometryczne oznaczanie hydrazynu kwasu izonikotynowego za pomocą elektrochemicznego miareczkowania chlorem” [65]. Jego autor (zm. w 1977 r.) pracował w latach 1952–1965 jako profesor na Wydziale Farmacji Akademii Medycznej w Łodzi. Kalinowski i jego współpracownicy interesowali się miareczkowaniem kulometrycznym od strony praktycznej, stosując je w licznych pracach do oznaczania witamin [66–68], alkaloidów [69] oraz syntetycznych środków leczniczych [70–82]. Zespół ten wykorzystywał również modyfikacje techniki w postaci miareczkowania odwrotnego [83] oraz oznaczania dwu składników w mieszaninie [84].

Na Uniwersytecie Łódzkim badania nad miareczkowaniem kulometrycznym prowadził Włodzimierz Jędrzejewski, absolwent tejże uczelni (w 1951 r.). W 1957 r. opublikował metodę miareczkowania kwasu askorbinowego za pomocą jodu generowanego anodowo [49]. Metoda ta wytrzymała próbę czasu, jest do dzisiaj powszechnie znana i stosowana. W późniejszym okresie jego zainteresowania skierowały się w stronę kulometrycznego miareczkowania związków siarki zwłaszcza z wykorzystaniem do tego celu indukowanej reakcji generowanego jodu z azydami [85, 86]. Kontynuatorem prac nastawionych w tym kierunku jest Włodzimierz Ciesielski, który pracował również nad analizą związków organicznych zawierających fosfor obok siarki [87, 88]. Obszerny przegląd prac autora na temat kulometrycznego miareczkowania organicznych związków siarki jest zawarty w artykule [89].

Dużo później powstał zespół pracowników na Uniwersytecie Warszawskim, skupiony wokół Adama Hulanickiego. Wielką zasługą Hulanickiego było dokonanie polskiego przekładu monografii Lingane’a na temat elektroanalizy chemicznej [90], a która zawierała dwa obszernie rozdziały poświęcone miareczkowaniu kulometrycznemu. W skład zespołu wśród innych wchodził: Wojciech Jędrzał, Stanisław Głąb (zm. w 2008 r.) i Wiktor Pawłowski. Pierwsze publikacje odnosiły się głównie do zagadnień praktycznych, jak pośrednie miareczkowanie platyny(IV) jodem przy wykorzystaniu kwasu askorbinowego [91] lub oznaczanie małych ilości chlorków [92].

Późniejsze prace dotyczyły również zastosowań miareczkowania kulometrycznego w badaniach podstawowych. Głąb i Hulanicki [93] wykorzystali tę technikę do wyznaczenia stałych autoprotolizy kilku rozpuszczalników: wody, metanolu i glikolu etylenowego. Wartości pK_s zostały obliczone na podstawie zmian potencjału w trakcie miareczkowania mocnego kwasu (nadchlorowego) zasadą generowaną w procesie katodowym. W kolejnych artykułach opublikowano zastosowanie miareczkowania kulometrycznego do wyznaczenia stałych protonowania kwasów i zasad [94] oraz stałych trwałości kompleksów jonów metali z ligandami, które wykazują właściwości protolityczne [95].

Publikacje Pawłowskiego i współpracowników miały aspekt praktyczny, gdyż głównie dotyczyły kulometrycznego oznaczania małych ilości wody w suchym materiale roślinnym. Przedmiotem zainteresowania autorów było miareczkowanie

jodem (odczynnikiem Karla Fischera) w obecności reduktorów: kwasu askorbino-
wego [96] lub organicznych związków siarczkowych [97].

Autor tego opracowania wykorzystywał wraz ze współpracownikami technikę miareczkowania kulometrycznego do badania równowagi redoks w układzie Cu^{2+} - Cu^+ - Cu w bardzo stężonych wodnych roztworach $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ [98] i w rozpuszczalniku mieszanym: woda-DMSO [99]. Oznaczenie stężenia równowagowego jonów Cu^+ napotykało na znaczne trudności techniczne, gdyż było bardzo małe (nawet ok. 1×10^{-5} M), a poza tym należało je przeprowadzać w warunkach bez-tlenowych. Stąd wybór padł na miareczkowanie kulometryczne za pomocą jonów Ag^+ generowanych na anodzie z metalicznego srebra. W podobny sposób została zbadana równowaga w układzie In^{3+} - In^+ - In w wodnych roztworach KBr, przez miareczkowanie jonów In^+ bromem generowanym anodowo [100].

PODSUMOWANIE

Z przedstawionej tu w zarysie historii wynika, że miareczkowanie kulometryczne wykazuje cały szereg istotnych zalet w porównaniu miareczkowanie konwencjonalnym, a mianowicie:

1. Nie trzeba sporządzać, mianować i przechowywać roztworów titrantów. Z tego powodu łatwe jest wykorzystanie titrantów nietrwałych w roztworze z powodu ich lotności (np. I_2 , Br_2 lub Cl_2), powolnej reakcji z wodą (np. Ag^{2+}) lub z tlenem powietrza (np. Ti^{3+}). Ta właściwość spowodowała powszechne wykorzystanie miareczkowania kulometrycznego do oznaczania wody metodą Karla Fischera. W kulometrycznym wariacie metody jod jest generowany *in situ* przez utlenianie jonów I^- .
2. Uniknięcie wzorcowych roztworów titranta stanowi bardzo ważną korzyść z ekonomicznego punktu widzenia, gdyż te czynności wiążą się w analizach konwencjonalnych z dodatkowymi kosztami i stratą czasu.
3. W przeciwieństwie do metod konwencjonalnych prowadzenie miareczkowania kulometrycznego w atmosferze gazu obojętnego, np. azotu lub argonu, nie napotyka na trudności techniczne.
4. W miareczkowaniu kulometrycznym nie występuje efekt rozcieńczenia związany z roztworu dodawaniem titranta z biurety, co wpływa korzystnie na ustalenie punktu końcowego.
5. Kontrolowanie ilości titranta generowanego na drodze elektrochemicznej jest znacznie łatwiejsze niż dodawanego z biurety. W szczególności dotyczy to oznaczania bardzo małych ilości analitu.
6. Elektrochemiczne generowanie titranta sprawia, że automatyzacja miareczkowania kulometrycznego jest o wiele łatwiejsza i mniej kosztowna niż w przypadku metod objętościowych. Z tego powodu istnieje na rynku szereg automatycznych przyrządów do oznaczeń kulometrycznych, np. wody lub jonów chlorkowych.

7. Miareczkowanie kulometryczne może być z łatwością wielokrotnie powtarzane, co ułatwia statystyczne opracowanie uzyskanych wyników.

Na zakończenie należy wspomnieć o pewnych niedostatkach omawianej metody. Do nich należy zaliczyć małą selektywność. Stąd też technika ta jest stosunkowo rzadko stosowana do oznaczania kilku składników w mieszaninie. Trzeba jednak pamiętać o tym, że wymieniona wada jest wspólna dla wszystkich metod miareczkowych.

Należy podkreślić, że opublikowanie w roku 1938 cyklu artykułów autorstwa Szbellédy i Somogyi stało się jednym z momentów przełomowych dla chemii analitycznej i zmieniło w zasadniczy sposób podejście do wielu zagadnień tej dziedziny. Opracowana nowa metoda stała się też bardzo ważnym elementem wykształcenia każdego chemika, czego dowodem jest związana z nią znaczna liczba publikacji dydaktycznych, ukazujących się nawet w ostatnich latach [101–104].

PODZIĘKOWANIE

Panu dr. Wojciechowi Jędralowi z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pragnę podziękować za cenne uwagi w trakcie przygotowania tego artykułu oraz krytyczną ocenę manuskryptu.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] L. Szbellédy, Z. Somogyi, Z. Anal. Chem., 1938, **112**, 313.
- [2] L. Szbellédy, Z. Somogyi, Z. Anal. Chem., 1938, **112**, 323.
- [3] L. Szbellédy, Z. Somogyi, Z. Anal. Chem., 1938, **112**, 332.
- [4] L. Szbellédy, Z. Somogyi, Z. Anal. Chem., 1938, **112**, 385.
- [5] L. Szbellédy, Z. Somogyi, Z. Anal. Chem., 1938, **112**, 391.
- [6] L. Szbellédy, Z. Somogyi, Z. Anal. Chem., 1938, **112**, 395.
- [7] L. Szbellédy, Z. Somogyi, Z. Anal. Chem., 1938, **112**, 400.
- [8] F. Szabadváry, Hungarian Scientific Instruments, 1979, **46**, 1.
- [9] L.W. Winkler, Chem. Ber., 1888, **27**, 2843.
- [10] A. Hulanicki, Pure Appl. Chem., 1995, **67**, 1905.
- [11] J.J. Lingane, J. Am. Chem. Soc., 1945, **67**, 1916.
- [12] W. Pawłowski, W. Jędral, Chem. Anal. (Warsaw), 1980, **25**, 151.
- [13] W.N. Carson, Anal. Chem., 1950, **22**, 1565.
- [14] C. Reilley, D. Cook, N.H. Furman, Anal. Chem., 1951, **23**, 1030.
- [15] J.J. Lingane, Anal. Chem., 1954, **26**, 1021.
- [16] B.H. Vassos, G.W. Ewing, *Electroanalytical Chemistry*, Wiley-Interscience, New York 1983, ss. 158–161.
- [17] J.J. Lingane, L.A. Small, Anal. Chem., 1949, **21**, 1119.
- [18] J.J. Lingane, Anal. Chem., 1954, **26**, 622.
- [19] J.J. Lingane, R.T. Iwamoto, Anal. Chim. Acta, 1955, **13**, 465.
- [20] J.J. Lingane, Anal. Chim. Acta, 1959, **21**, 227.
- [21] J.J. Lingane, Anal. Chim. Acta, 1958, **19**, 394.

- [22] D.G. Davis, J.J. Lingane, *Anal. Chim. Acta*, 1958, **18**, 245.
- [23] R.G. Selim, J.J. Lingane, *Anal. Chim. Acta*, 1959, **21**, 536.
- [24] R.J. Myers, E.H. Swift, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1047.
- [25] R.A. Brown, E.H. Swift, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2717.
- [26] P.S. Farrington, E.H. Swift, *Anal. Chem.*, 1950, **22**, 889.
- [27] F. Čůta, Z. Kučera, *Chem. Listy*, 1953, **47**, 1166.
- [28] J.W. Miller, D.D. DeFord, *Anal. Chem.*, 1957, **29**, 475.
- [29] A.S. Meyer, C.M. Boyd, *Anal. Chem.*, 1959, **31**, 215.
- [30] V.C. Dominiguez, C.R. McDonald, M. Johnson, D. Schunk, R. Kreuter, B.T. Wigton, B.S. Chohan, *J. Chem. Educ.*, 2010, **87**, 987.
- [31] J. Barek, A. Berka, J. Zima, *Chem. Listy*, 1986, **80**, 286.
- [32] J. Barek, A. Berka, J. Zima, *Chem. Listy*, 1985, **79**, 132.
- [33] J. Barek, A. Berka, J. Zima, *Chem. Listy*, 1984, **78**, 587.
- [34] V.J. Vajgand, R.P. Mihajlović, R.M. Džudović, *Talanta*, 1989, **36**, 1154.
- [35] R.P. Mihajlović, R.M. Džudović, V.J. Vajgand, *Talanta*, 1993, **40**, 649.
- [36] R. Mihajlović, Z. Simić, L. Mihajlović, M. Vukićević, *Talanta*, 1996, **43**, 2131.
- [37] C.N. Reilley, W.W. Porterfield, *Anal. Chem.*, 1956, **28**, 443.
- [38] W.S. Wooster, P.S. Farrington, E.H. Swift, *Anal. Chem.*, 1949, **21**, 1457.
- [39] J.J. Lingane, *Anal. Chim. Acta*, 1954, **11**, 283.
- [40] A. Hulanicki, S. Głąb, W. Jędral, *Analyst*, 1986, **111**, 355.
- [41] E. Kirowa-Eisner, D. Tzur, V. Dosortzev, *Anal. Chim. Acta*, 1998, **359**, 115.
- [42] D.D. DeFord, J.N. Pitts, C.J. Johns, *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 938.
- [43] W. Pawłowski, W. Jędral, D. Gierulska, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1997, **42**, 101.
- [44] R.P. Buck, E.H. Swift, *Anal. Chem.*, 1952, **24**, 499.
- [45] A.J. Bard, J.J. Lingane, *Anal. Chim. Acta*, 1959, **20**, 463.
- [46] T. Tanaka, E. Shutto, T. Mizoguchi, K. Fukushima, *Anal. Sci.*, 2001, **17**, 277.
- [47] G.W. Everett, C.N. Reilley, *Anal. Chem.*, 1954, **26**, 1750.
- [48] G.W. Ewing, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1980, ss. 320–321.
- [49] W. Jędrzejewski, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1957, **2**, 453.
- [50] D. Tzur, E. Kirowa-Eisner, *Anal. Chim. Acta*, 1997, **355**, 85.
- [51] O.T. Guenat, W.E. Morf, B.H. van der Schoot, N.F. de Rooij, *Anal. Chim. Acta*, 1998, **361**, 261.
- [52] C. Colombo, T. Kappes, P.C. Hauser, *Anal. Chim. Acta*, 2000, **412**, 69.
- [53] H.H. Rüttinger, U. Spohn, *Anal. Chim. Acta*, 1987, **202**, 75.
- [54] S.C.B. Oliveira, E.C.S. Coelho, T.M.G. Selva, F.P. Santos, M.C.U. Araújo, V.B. Nasciment, *Microchem. J.*, 2006, **82**, 220.
- [55] E.V. de Aquino, J.J.R. Rohwedder, C. Pasquini, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **386**, 1921.
- [56] M. Trojanowicz, *Anal. Chim. Acta*, 2011, **688**, 8.
- [57] K. Sykut, *Annales UMCS, Sectio AA*, 1954, **8**, 83.
- [58] K. Sykut, *Annales UMCS, Sectio AA*, 1956, **11**, 93.
- [59] K. Sykut, *Annales UMCS, Sectio AA*, 1955, **10**, 53.
- [60] K. Sykut, *Z. Anal. Chem.*, 1958, **163**, 216.
- [61] K. Sykut, *Annales UMCS, Sectio AA*, 1955, **10**, 58.
- [62] K. Sykut, *Z. Anal. Chem.*, 1958, **163**, 452.
- [63] K. Sykut, *Annales UMCS, Sectio AA*, 1955, **9**, 91.
- [64] K. Sykut, *Zastosowanie układu Br_2/Br^- w mikrokulometrii*, rozprawa doktorska, UMCS, Lublin 1959.
- [65] K. Kalinowski, *Przem. Chem.*, 1954, **10**, 73.

- [66] K. Kalinowski, *Roczn. Chem.*, 1956, **20**, 269.
- [67] K. Kalinowski, Z. Sykulska, *Acta Pol. Pharm.*, 1958, **15**, 179.
- [68] K. Kalinowski, Z. Sykulska, *Acta Pol. Pharm.*, 1959, **16**, 111.
- [69] K. Kalinowski, Z. Zwierzchowski, *Acta Pol. Pharm.*, 1959, **16**, 377.
- [70] K. Kalinowski, *Acta Pol. Pharm.*, 1954, **11**, 113.
- [71] K. Kalinowski, *Acta Pol. Pharm.*, 1956, **13**, 47.
- [72] K. Kalinowski, J. Berezta, J. Fecko, Z. Zwierzchowski, *Acta Pol. Pharm.*, 1957, **14**, 77.
- [73] K. Kalinowski, Z. Sykulska, *Acta Pol. Pharm.*, 1957, **14**, 255.
- [74] K. Kalinowski, Z. Zwierzchowski, *Acta Pol. Pharm.*, 1958, **15**, 175.
- [75] K. Kalinowski, H. Piotrowska, *Acta Pol. Pharm.*, 1959, **16**, 107.
- [76] K. Kalinowski, *Acta Pol. Pharm.*, 1959, **16**, 225.
- [77] K. Kalinowski, H. Baran, *Acta Pol. Pharm.*, 1959, **16**, 231.
- [78] K. Kalinowski, J. Fecko, *Acta Pol. Pharm.*, 1963, **20**, 53.
- [79] K. Kalinowski, H. Piotrowska, *Acta Pol. Pharm.*, 1963, **20**, 199.
- [80] K. Kalinowski, R. Korzybski, *Acta Pol. Pharm.*, 1963, **20**, 221.
- [81] K. Kalinowski, Z. Zwierzchowski, *Acta Pol. Pharm.*, 1963, **20**, 303.
- [82] K. Kalinowski, J. Fecko, *Acta Pol. Pharm.*, 1964, **21**, 247.
- [83] K. Kalinowski, H. Piotrowska, *Acta Pol. Pharm.*, 1958, **15**, 321.
- [84] K. Kalinowski, Z. Zwierzchowski, *Acta Pol. Pharm.*, 1963, **20**, 309.
- [85] W. Jędrzejewski, W. Ciesielski, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1978, **23**, 781.
- [86] W. Ciesielski, W. Jędrzejewski, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1984, **32**, 853.
- [87] W. Ciesielski, Z.H. Kudzin, P. Kiełbasiński, *Talanta*, 1994, **41**, 1493.
- [88] W. Ciesielski, M. Skowron, P. Bałczewski, A. Szadkowiak, *Talanta*, 2003, **60**, 725.
- [89] W. Ciesielski, R. Zakrzewski, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 2006, **51**, 653.
- [90] J.J. Lingane, *Elektroanaliza chemiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1960.
- [91] A. Hulanicki, W. Jędrał, *Anal. Chim. Acta*, 1978, **100**, 399.
- [92] A. Hulanicki, W. Jędrał, J. Piotrowska, M. Tomaszewska, *Mikrochim. Acta*, 1982, **77**, 203.
- [93] S. Głąb, A. Hulanicki, *Talanta*, 1981, **28**, 183.
- [94] S. Głąb, E. Skrzydlewska, A. Hulanicki, *Talanta*, 1987, **34**, 411.
- [95] S. Głąb, A. Hulanicki, U. Nowicka, *Talanta*, 1992, **39**, 1555.
- [96] B. Just, W. Pawłowski, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1985, **30**, 803.
- [97] W. Pawłowski, B. Just-Brochocka, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1988, **33**, 717.
- [98] J. Małyszko, L. Duda, *Monatsh. Chem.*, 1975, **106**, 633.
- [99] J. Małyszko, M. Scendo, *Monatsh. Chem.*, 1987, **118**, 435.
- [100] E. Małyszko, J. Małyszko, *Monatsh. Chem.*, 1993, **124**, 15.
- [101] M. Bertotti, J.M. Vaz, R. Telles, *J. Chem. Educ.*, 1995, **72**, 445.
- [102] J. Swim, E. Earps, L.M. Read, D. Paul, *J. Chem. Educ.*, 1995, **72**, 679.
- [103] A. Lötž, *J. Chem. Educ.*, 1998, **75**, 775.
- [104] K.R. Williams, V.Y. Young, B.J. Killian, *J. Chem. Educ.*, 2011, **88**, 315.

Praca wpłynęła do Redakcji 6 kwietnia 2011

