

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

*Р.Л. Галаган, О.П. Хомич, Л.М. Біла, О.А. Лут,
В.М. Бочарнікова, Н.Є. Карловська, Т.І. Нелень, О.В. Білий
Черкаський національний університет ім. Богдана Хмельницького*

УДК 544.6.018.47-039.7

ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НІКОТИНОВОЇ КИСЛОТИ ТА НІКОТИНАМІДУ МЕТОДОМ ХРОНОПОТЕНЦІОМЕТРІЇ З КОНТРОЛЬОВАНИМ ЗМІННИМ СТРУМОМ

Нові інструментальні методи хімічного аналізу, що вважають чутливішими і точнішими [1], відносять до перспективних. В електроаналізі такими є, зокрема, електрохімічні, наприклад, вольтамперометричні. Не заперечуючи вкладу інших методів, слід відзначити, що вольтамперометрія та полярографія (хронопотенціометрія з контрольованим змінним струмом) займають гідне місце серед методів визначення біоорганічних сполук.

Методики аналізу розчинів водорозчинних вітамінів, зокрема, групи В з використанням класичної полярографії, амперометричного титрування, вольтамперометрії з лінійно змінюваним потенціалом тощо описані [2, 3]. Наші дослідження показали, що в аналізі можуть бути використані і ті з вольтамперометричних методів, для яких недостатньо виявлені кінетичні закономірності. До таких методів, на нашу думку, можна віднести хронопотенціометрію з контрольованим змінним струмом. Автори [4, 5] назвали метод осцилополярографією з заданим змінним струмом. Більш точне автоматичне (не візуальне) визначення параметрів полярограм не передбачає застосування осцилографа в електричній схемі полярографа. Натомість використовується комп'ютер з спеціальним програмним забезпеченням [6, 7]. Тому, на нашу думку, назва методу "хронопотенціометрія з контрольованим змінним струмом" є інформативнішою [8] і сучаснішою.

Суттєві відмінності цього методу від класичної полярографії, а саме, різниця у величині зміни поляризуючої напруги та застосування електронно-променевої трубки або комп'ютера дали можливість спостерігати нові ефекти, які доповнюють і розширюють інформацію про електродний процес, одержану за допомогою класичних полярограм. У порівнянні з методами зміннострумової полярографії та вольтамперометрії із швидкою розгорткою потенціалу, які теж вимірюють сигнал і фарадеївського і нефарадеївського електродних процесів, метод хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом простий в апаратурному оформленні і експресніший. Твердження [8] про обмежені аналітичні можливості хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом явно застаріле.

Хронопотенціометрія з контрольованим змінним струмом вивчає залежності $E = f(t)$, $dE/dt = f(t)$, $dE/dt = f(E)$, де t – час [9]. Практичне застосування в електроаналізі одержав [9] варіант "швидкість зміни потенціалу – потенціал ($dE/dt, E$)". Дослідження цим методом обмежені використанням, в основному, ртутного індикаторного електрода [4, 10].

Нами раніше використано такий варіант методу для розробки методики кількісного аналізу розчину рибофлавіну та тіаміну на фоні 1 М КОН [11] з застосуванням амальгамованого електрода, аналізу розчину гідрокінону на фоні 1 М НСІ з застосуванням платинового мікроелектрода [6]. Дослідження водних розчинів ароматичних амінів переконує в тому [12], що більш доцільними для електроаналізу розчинів органічних речовин є ті електрохімічні методи, які дозволяють досліджувати як фарадеївські, так і нефарадеївські процеси.

Метою даного дослідження є, перш за все, пошук умов поляризації платинового мікроелектроду для розчинів вітаміну В₅ (окремо для нікотинової кислоти та нікотинамід), полярограми $dE/dt, E$ яких могли б бути використані для розробки методики аналізу.

Методика експерименту

Дисковий платиновий мікроелектрод одержували як торець платинової дротини з діаметром 0.3 мм, вплавленої в скляну трубку [11]. Електролітична комірка виготовлена з титанового циліндра, внутрішня поверхня якого служила допоміжним електродом. У роботі використано аргентхлоридний насичений електрод порівняння. На рисунках полярограм потенціал електрода позначено відносно стандартного водневого.

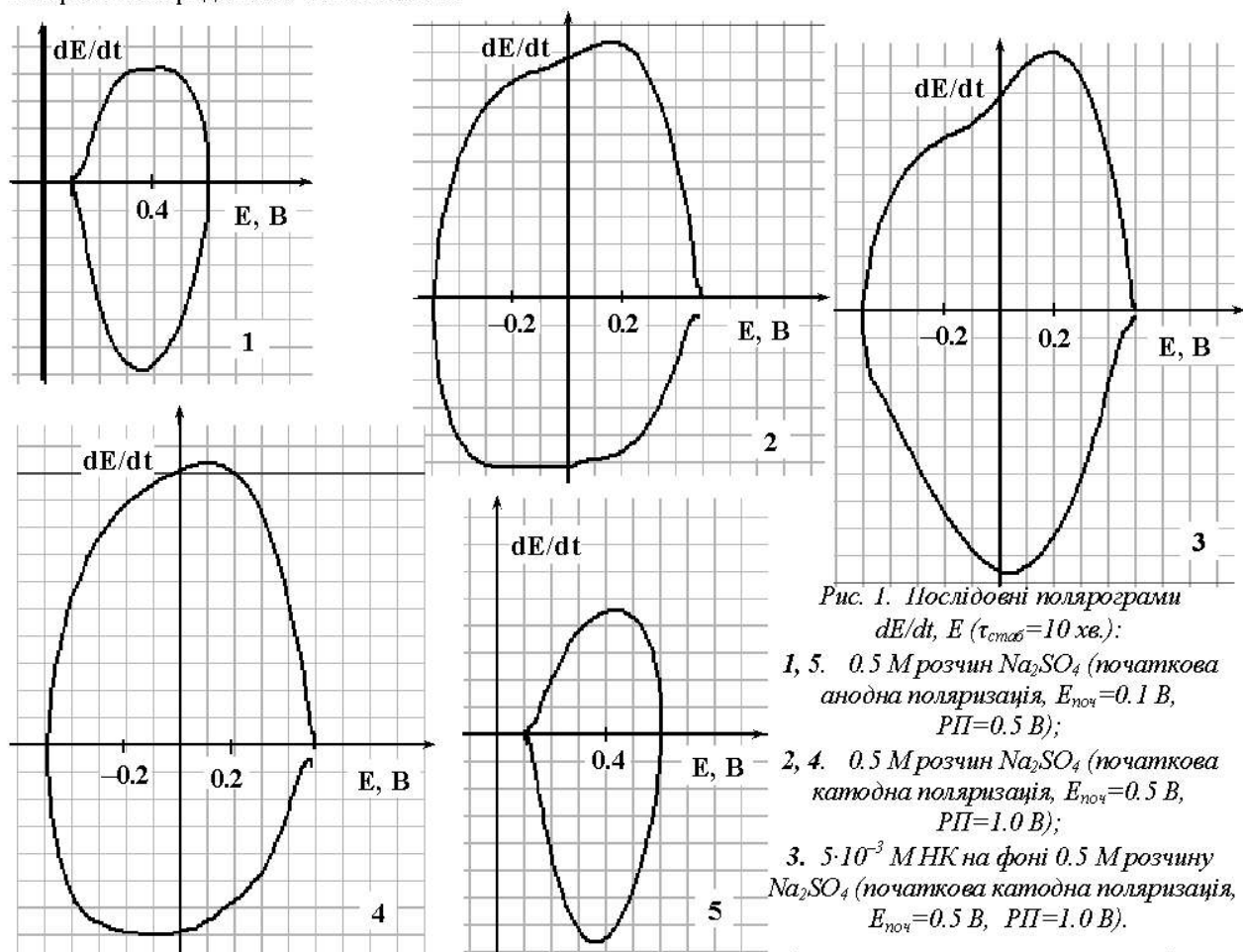
Схема використаної нами полярографічної установки [11] принципово відрізняється від запропонованої раніше [13] тим, що в неї включено елементи для введення в електричне коло електродів постійної складової напруги. Це дає можливість одержувати полярограму в будь-якому заданому інтервалі

потенціалів. У дослідженні індикаторний платиновий мікроелектрод поляризували синусоїдним струмом промислової частоти.

Розчини нікотинової кислоти та нікотинаміду виготовляли на фоні 1 М КСl та 0.5 М Na₂SO₄. Аргонове середовище створювали барботуючи газ через досліджуваний розчин впродовж не менше як 10 хв.

Вибір початкового потенціалу поляризації робочого електрода ($E_{\text{поч}}$) та інтервал його зміни (РП) зумовлений створенням оптимальних умов протікання тієї чи іншої електродної реакції для одержання найхарактернішої полярограми.

У цілому при дослідженні кожного розчину ми записували п'ять полярограм: полярограму фону при поляризації електрода в "подвійношаровій області" потенціалів [14], полярограму фону та досліджуваного розчину за однакових умов поляризації електрода, знову полярограму фону за таких же умов і, в кінці, полярограму фону в "подвійношаровій області" поляризації електрода (рис. 1). Відтворення першої полярограми вважали достатнім, якщо відтворюються їх геометрична форма і потенціали максимальної величини dE/dt як на анодній, так і на катодній сторонах зображення полярограми. Відтворення другої – полягає у якнайповнішому збігові полярограм при накладанні їх зображень на моніторі. Відтворення від досліду до досліду зображень полярограм фону можна вважати результатом забезпечення відтворення величини і стану поверхні мікроелектрода. Відтворення полярограм фону, одержаних при поляризації електрода в "подвійношаровій області" потенціалів, на нашу думку, може свідчити про відтворення стану поверхні електрода після очистки його.



Для запису полярограм використали комп'ютер з аналого-цифровим перетворювачем та спеціально розробленим нами програмним забезпеченням. Це обумовило високу точність полярографічних вимірювань. Достатньо високу відтворюваність полярограм досліджуваних розчинів досягали, стандартизуючи електрод за фоном [7]. Спосіб полягає у попередньому одержанні послідовних та відтворюваних полярограм за рахунок спочатку ретельної, в основному хімічної, очистки електрода та електрохімічної очистки його в розчині фону за умов поляризації електрода в досліджуваному розчині.

Відхилення параметрів полярограм, одержаних в даній роботі за аналогічних умов поляризації електрода, не перевищувало 2.5%.

Визнали за доцільне використовувати для характеристики форми і розміру полярограм так звані параметри полярограм (рис. 2), зокрема:

- максимальну довжину полярограми по вісі dE/dt – I_{max} ;
- максимальну довжину анодної частини полярограми по вісі dE/dt – $I_{max,a}$;
- максимальну довжину катодної частини полярограми по вісі dE/dt – $I_{max,k}$;
- зміну, окремо, $I_{max,a}$ і $I_{max,k}$ у порівнянні з відповідними параметрами полярограми фону за аналогічних умов поляризації електрода – $\Delta I_{max,a}$ і $\Delta I_{max,k}$;
- потенціал максимуму dE/dt на анодній частині полярограми – $E_{I_{max,a}}$;
- потенціал максимуму dE/dt на катодній частині полярограми – $E_{I_{max,k}}$;
- різницю потенціалів максимумів dE/dt на анодній та катодній частинах полярограми – ΔE .

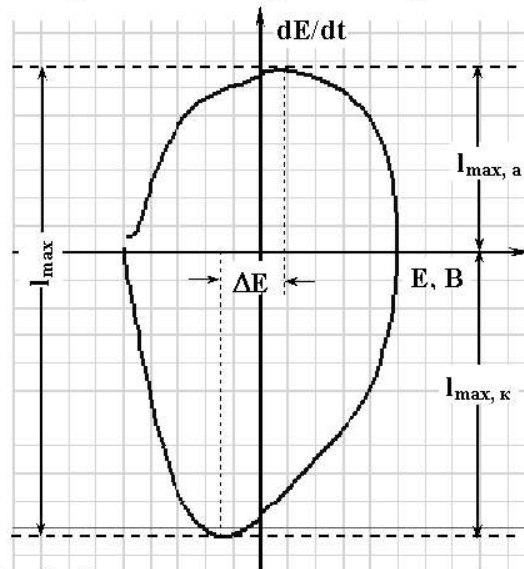


Рис. 2. Схематичне позначення параметрів полярограми

Обговорення результатів

Оскільки поляризація дискового платинового мікроелектрода заданим змінним струмом достатньо високої частоти (50 Гц) передбачає не лише швидку зміну потенціалу послідовних поляризації і деполіаризації електрода в тому ж інтервалі потенціалів, а й перерву у поляризації [13], тривалість якої така ж як катодної та анодної або навпаки поляризації, то при одержанні полярограм це може забезпечити відтворення стану поверхні електрода перед кожним циклом поляризації його. Якщо ж перерва у поляризації електрода не забезпечує таку очистку поверхні від слідів продуктів попередньої поляризації, то повторення багатьох циклів поляризації та деполіаризації електрода в розчині фону приводить до стабілізації стану поверхні, на що можуть впливати йони фону, продукти розряду води. Крім того, як показали наші дослідження [6, 11] така особливість поляризації електрода значно розширює діапазон потенціалів, в межах яких ні кисень, ні водень не заважають проявлятися на полярограмах досліджуваним речовинам, які або адсорбуються на поверхні електрода, або можуть приймати участь в окисно-відновному процесі.

Аналіз робіт [15-17], де автори пропонують для стабілізації стану поверхні електрода та його очистки тривале "циклювання" електрода багаторазовою послідовною поляризацією його в режимі одержання циклічних вольтамперограм в одному й тому ж діапазоні потенціалів, на нашу думку, підтверджує наведене вище пояснення про механізм електрохімічної очистки електрода поляризацією його змінним струмом в розчині фону (інколи після механічної та завжди хімічної) та доцільність використання рекомендованої нами методики [7] одержання достовірної інформації про відтворення стану поверхні електрода.

Отже, відтворення одержаних нами полярограм, напевно, є результатом того, що поверхня розмежування платина / розчин є багатокомпонентною системою і для її відтворення потрібне досить значне число циклів послідовних поляризацій і деполіаризацій електрода в одному й тому ж діапазоні потенціалів. Про це свідчить динаміка змін параметрів полярограм впродовж 10 хв., тобто до стабілізації їх (рис. 3, 4).

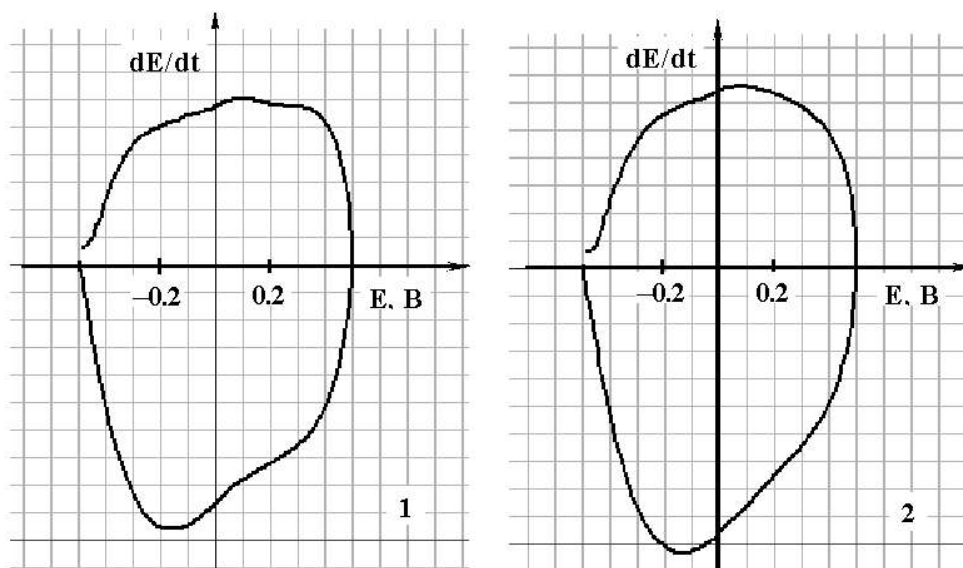


Рис. 3. Полярограми dE/dt , E 0.5 М розчину Na_2SO_4 (початкова анодна поляризація, $E_{\text{поч}} = -0.5$ В; $PII = 1.0$ В): 1. $\tau_{\text{стаб}} = 1$ хв.; 2. $\tau_{\text{стаб}} = 10$ хв.

Найшвидше стабілізуються полярограми фону, що одержані при початкових катодній поляризації і потенціалі електрода 0.5 В та початкових анодній поляризації і потенціалі електрода 0.1 В. Це, мабуть, обумовлено або меншою кількістю хемосорбованого водню, або його відсутністю. Тож характерні западини на полярограмах хлоридного фону або гальмування зміни величини dE/dt для сульфатного фону, швидше всього, відповідають процесам, пов'язаним з появою хемосорбованого водню [13].

На нашу думку, багатокомпонентність поверхні розмежування платина / розчин для досліджуваних нами електродних процесів обмежується поверхневими атомами платини та хемосорбованим киснем або воднем. Атмосферний кисень в досліджених розчинах можна віднести до більш-менш інертного компоненту. Підтвердженням цього можна вважати практичну ідентичність полярограм, одержаних як в аргоновому середовищі, так і без нього (рис. 5, 6) за будь-якої початкової поляризації електрода.

У даній роботі, в основному співставлені полярограмами, які одержані за тих умов поляризації електрода, за яких параметри полярограм (I_{max} ; $I_{\text{max, а}}$; $I_{\text{max, к}}$) розчинів фону та НК і НКА відрізняються найпомітніше (рис. 7-14, табл. 1).

Одержані результати дослідження вважаємо за доцільне покласти в основу розробок методики кількісного аналізу нейтральних розчинів НК та НКА.

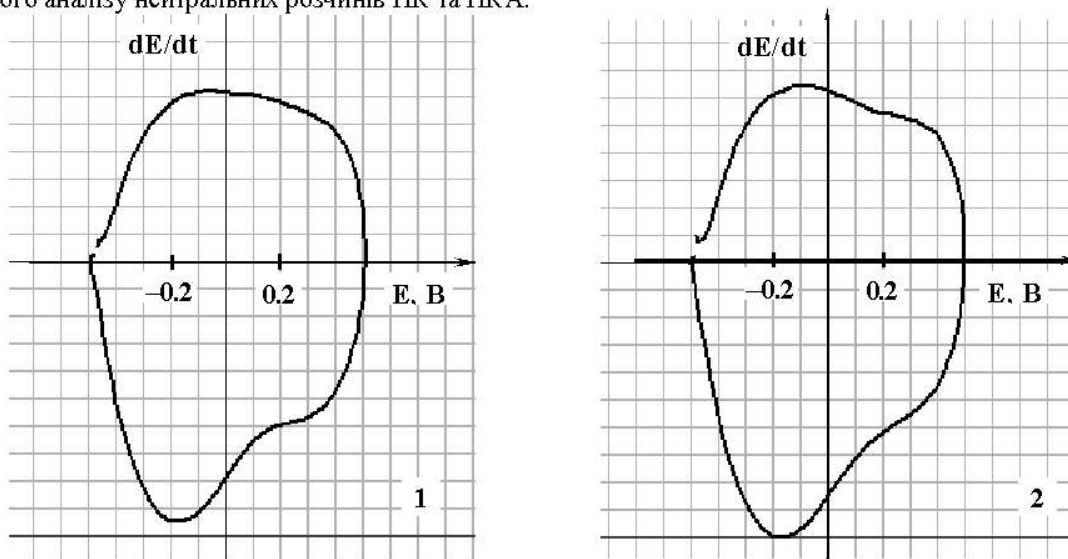


Рис. 4. Полярограми dE/dt , E 1 М розчину KCl (початкова анодна поляризація, $E_{\text{поч}} = -0.5$ В; $PII = 1.0$ В; аргонове середовище): 1. $\tau_{\text{стаб}} = 1$ хв.; 2. $\tau_{\text{стаб}} = 10$ хв.

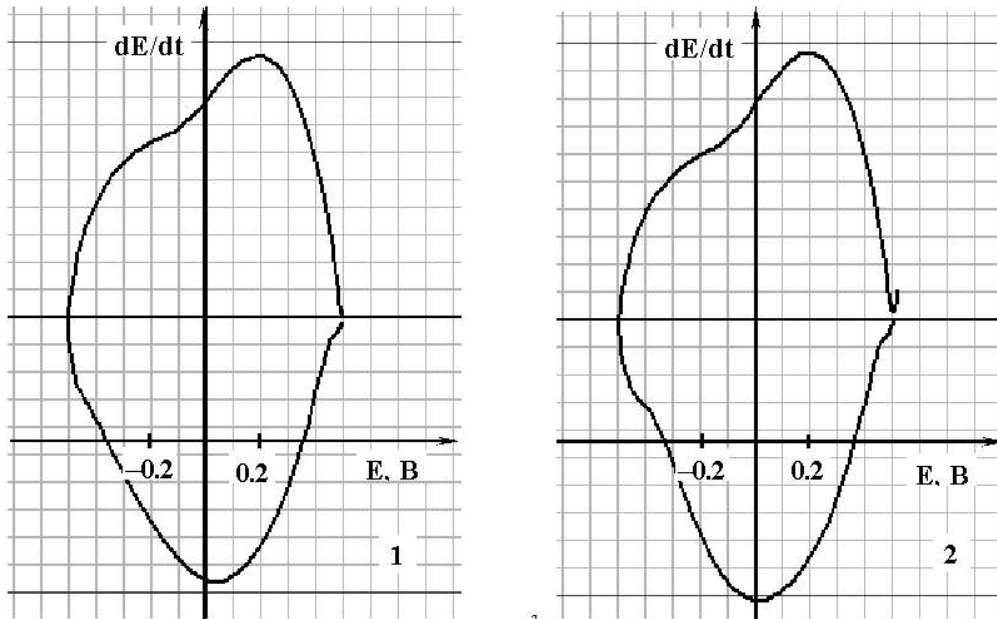


Рис. 5. Полярограми dE/dt , $E \cdot 10^{-3}$ М НК на фоні 0.5 М розчину Na_2SO_4 (початкова катодна поляризація, $E_{поч} = 0.5$ В; $PP = 1.0$ В; $\tau_{стаб} = 10$ хв.):

1. без аргону; 2. аргонне середовище.

Вивчення механізмів електродних процесів в $dE/dt, E$ -методі базується на спостереженні за формою, параметрами полярограм та їх зміною під впливом різних факторів [4, 9]. В інтервалі потенціалів, в якому речовина адсорбована на електроді, ємність подвійного електричного шару зменшується і похідна dE/dt збільшується. При цьому контури полярограм досліджуваної речовини в розчині фону виходять за межі полярограм розчину фону.

Співставлення та аналіз одержаних у даній роботі полярограм дозволяють зробити низку висновків.

На полярограмах $dE/dt, E$ однаково добре проявились як НК, так і НКА (рис. 8, 9, 12, 13). Це ще раз переконує в тому, що можливості хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом можуть суттєво доповнити результати досліджень з використанням постійнострумових методів як для розробки методик електроаналізу, так і для вивчення кінетики електродного процесу. Зокрема, методом анодної циклічної вольтамперометрії не вдалося одержати, при застосуванні платиного електрода, характерних кривих для НКА. На полярограмах як для розчинів НК, так і для розчинів НКА не спостерігається характерних зубців чи западин, які теж вказували б на їх здатність адсорбуватися. Така їх властивість проявляється у виході контурів полярограм за контури полярограм фону.

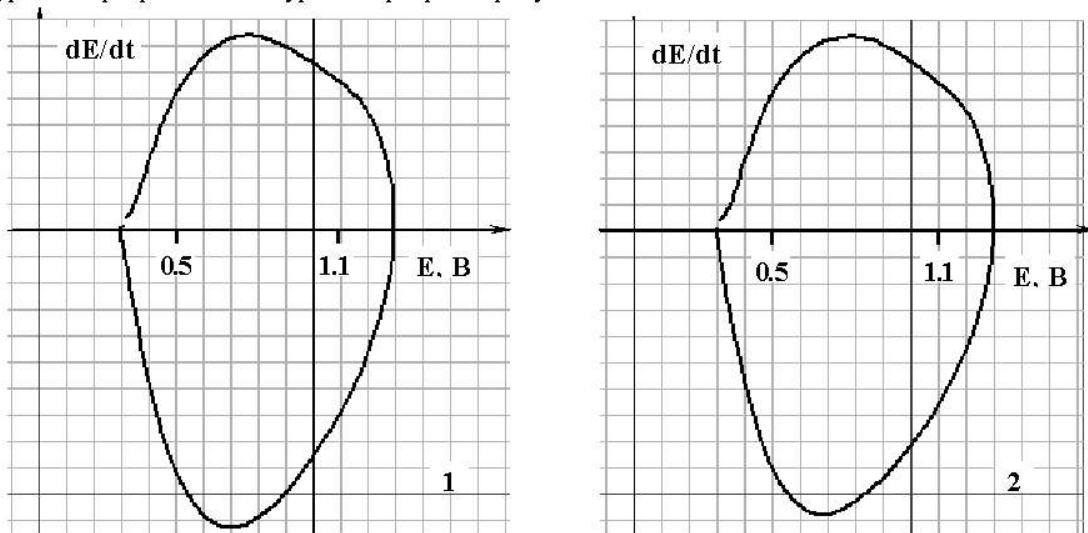


Рис. 6. Полярограми dE/dt , $E \cdot 10^{-3}$ М НКА на фоні 1 М розчину KCl (початкова анодна поляризація, $E_{поч} = 0.3$ В; $PP = 1.0$ В; $\tau_{стаб} = 10$ хв.):

1. аргонне середовище; 2. без аргону.

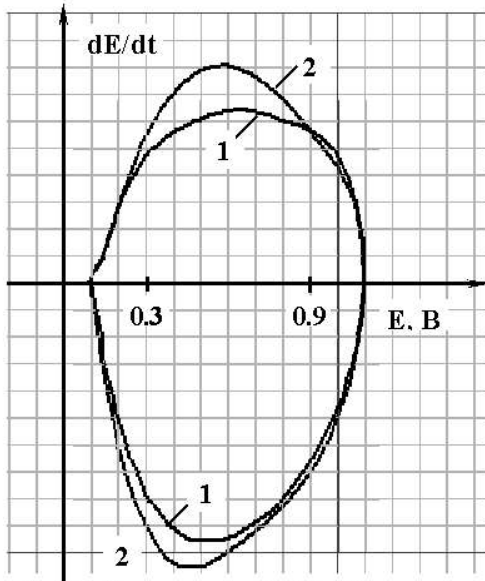


Рис. 7. Полярोगрами dE/dt , E (початкова анодна поляризація, $E_{\text{поч}} = 0.1 \text{ В}$, $PP=1.0 \text{ В}$; $\tau_{\text{стаб}} = 10 \text{ хв}$):
 1. 1 М розчин KCl ;
 2. $5 \cdot 10^{-3}$ М НК на фоні 1 М розчину KCl .

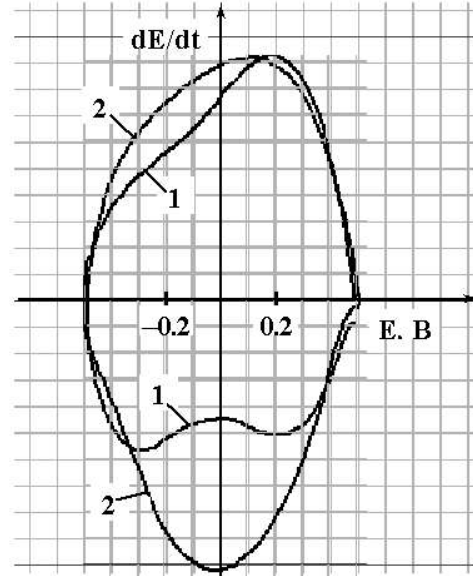


Рис. 8. Полярोगрами dE/dt , E (початкова катодна поляризація, $E_{\text{поч}} = 0.5 \text{ В}$; $PP=1.0 \text{ В}$; $\tau_{\text{стаб}} = 10 \text{ хв}$):
 1. 1 М розчин KCl ;
 2. $5 \cdot 10^{-3}$ М НК на фоні 1 М розчину KCl .

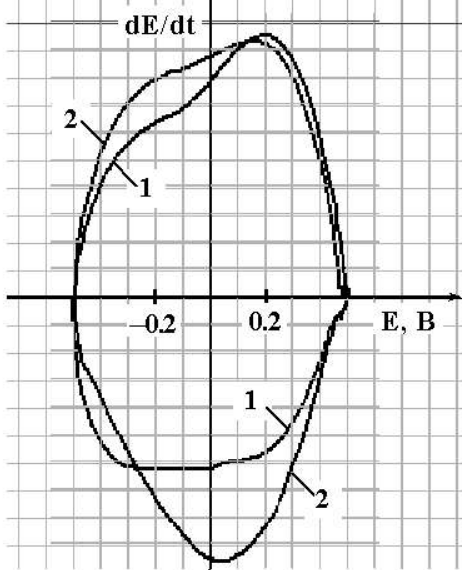


Рис. 9. Полярोगрами dE/dt , E (початкова катодна поляризація, $E_{\text{поч}} = 0.5 \text{ В}$, $PP=1.0 \text{ В}$, $\tau_{\text{стаб}} = 10 \text{ хв}$):
 1. 0.5 М розчин Na_2SO_4 ;
 2. $5 \cdot 10^{-3}$ М НК на фоні 0.5 М розчину Na_2SO_4 .

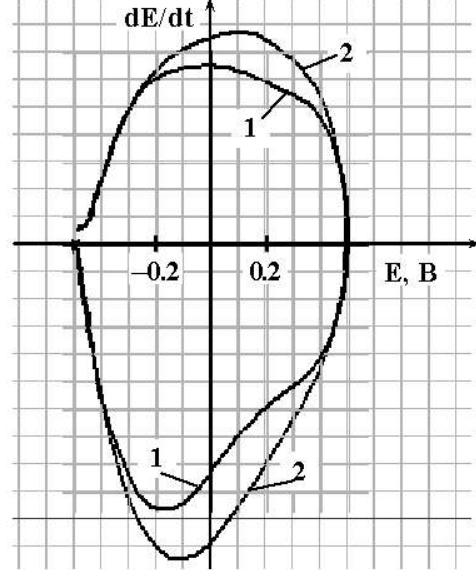


Рис. 10. Полярोगрами dE/dt , E (початкова анодна поляризація, $E_{\text{поч}} = -0.5 \text{ В}$, $PP=1.0 \text{ В}$, $\tau_{\text{стаб}} = 10 \text{ хв}$):
 1. 1 М розчин KCl ;
 2. $5 \cdot 10^{-3}$ М НКА на фоні 1 М розчину KCl .

Можливість і у НК, і у НКА проявлятися через свою адсорбційну здатність на полярोगрамах при поляризації електрода в достатньо широкому діапазоні потенціалів ($-0.5 \div 1.3 \text{ В}$) свідчать про те, що кисень і водень проявляють значно слабшу адсорбційну здатність, а кисень – і здатність утворювати оксидні плівки. На полярोगрамах (рис. 11) для розчинів, одержаних в межах потенціалів $0.3 \div 1.3 \text{ В}$ активність приповерхневого кисню, напевно, підвищується і тому зменшується $\Delta I_{\text{max,a}}$ навіть для НКА. Це можна пояснити тільки певними специфічними змінами у подвійному електричному шарі (п.е.ш.), що пов'язані із механізмом електродного процесу. Адже відомо [9], що якщо концентрація адсорбованої речовини на поверхні електрода достатньо велика, то це приводить до збільшення dE/dt . Тобто при формуванні п.е.ш. настає стабільність і надлишкова речовина, адсорбуючись, обумовлює зростання товщини п.е.ш. Тоді контури полярोगрама для досліджуваного розчину йдуть поверх полярोगрама фону.

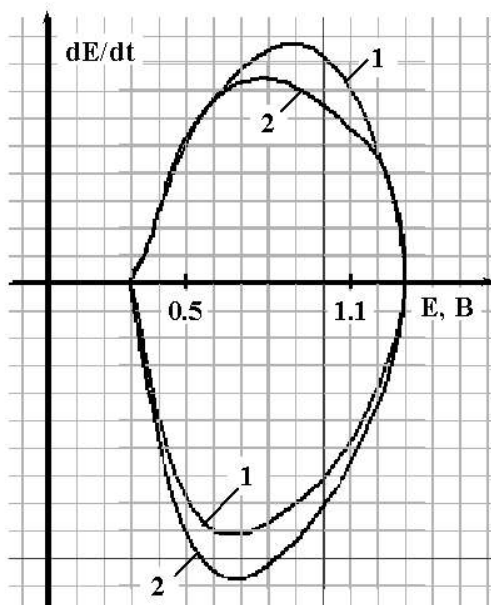


Рис. 11. Полярограми dE/dt , E (початкова анодна поляризація, $E_{\text{поч}} = 0.3 \text{ В}$; $PP=1.0 \text{ В}$; $\tau_{\text{стаб}} = 10 \text{ хв.}$):

1. 1 М розчин KCl ;
2. $5 \cdot 10^{-3}$ М НКА на фоні 1 М розчину KCl

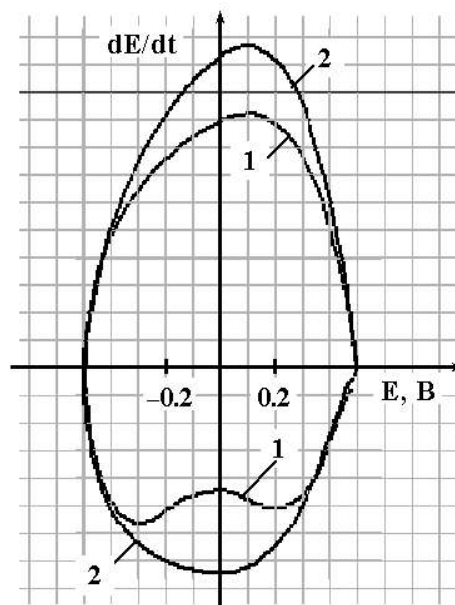


Рис. 12. Полярограми dE/dt , E (початкова катодна поляризація, $E_{\text{поч}} = 0.5 \text{ В}$; $PP=1.0 \text{ В}$; $\tau_{\text{стаб}} = 10 \text{ хв.}$):

1. 1 М розчин KCl ;
2. $5 \cdot 10^{-3}$ М НКА на фоні 1 М розчину KCl

Більшу адсорбційну здатність НК та НКА виявили у “водневій” області, що, мабуть, можна пояснити відсутністю або послабленням адсорбційних властивостей водню в присутності достатньо активних до адсорбції речовин. Для НК це було показано і методом циклічної вольтамперометрії на вуглецевому електроді, модифікованому платиною [18]. Крім того, полярограми для розчинів НК та НКА як на хлоридному (рис. 8, 12), так і на сульфатному (рис. 13, 14) фоні відрізняються ще й тим, що (за величиною $\Delta I_{\text{макс}}$) НКА проявляє адсорбційну здатність як при катодній, так і анодній поляризації електрода, тоді як НК – лише при катодній. Це, напевно, обумовлено тим, що у НКА крім π -системи піридинового кільця, атома Нітрогену в ньому, які прийнято вважати [19] центрами адсорбційної здатності органічних речовин на платиновому електроді, є ще один атом Нітрогену.

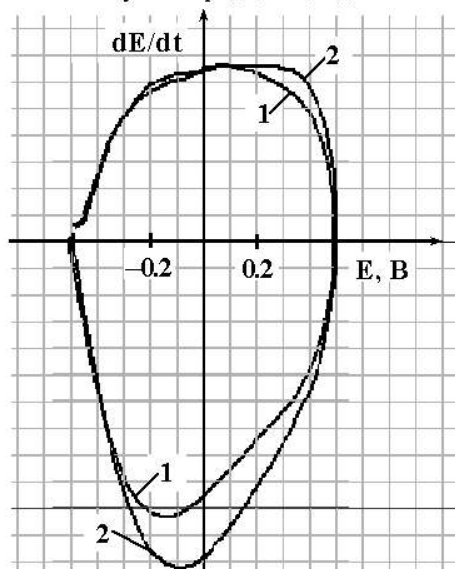


Рис. 13. Полярограми dE/dt , E (початкова анодна поляризація, $E_{\text{поч}} = -0.5 \text{ В}$, $PP=1.0 \text{ В}$, $\tau_{\text{стаб}} = 10 \text{ хв.}$):

1. 0.5 М розчин Na_2SO_4 ;
2. $5 \cdot 10^{-3}$ М НКА на фоні 0.5 М розчину Na_2SO_4

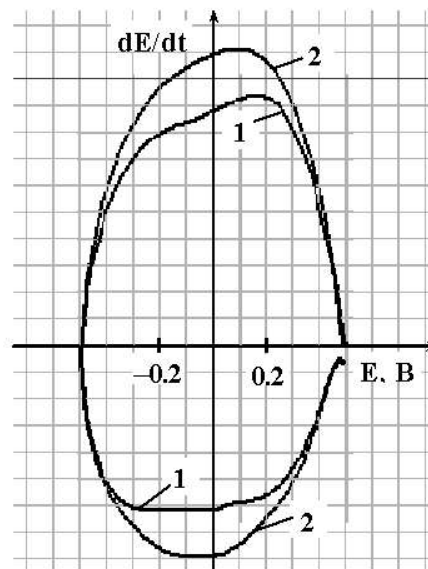


Рис. 14. Полярограми dE/dt , E (початкова катодна поляризація, $E_{\text{поч}} = 0.5 \text{ В}$, $PP=1.0 \text{ В}$, $\tau_{\text{стаб}} = 10 \text{ хв.}$):

1. 0.5 М розчин Na_2SO_4 ;
2. $5 \cdot 10^{-3}$ М НКА на фоні 0.5 М розчину Na_2SO_4

Спостерігається відмінність полярограм хлоридного та сульфатного фону. Зокрема, при початкових катодній поляризації та потенціалі електрода 0.5 В (рис. 8, 9, 12, 14) западина на катодній стороні полярограми досить чітка тільки для хлоридного фону. При початкових анодній поляризації та потенціалі електрода – 0.5 В має місце лише деяке гальмування зростання dE/dt . Співставлення полярограм, одержаних за тих же умов поляризації електрода для розчинів сульфатного фону практично привело до таких же висновків. Щоправда, при потенціалах чіткої западини на полярограмах хлоридного фону, для сульфатного спостерігається лише область гальмування зростання dE/dt . Величини I_{max} на полярограмах для розчину сульфатного фону дещо більші, ніж для хлоридного (рис. 10, 13), що можна пояснити слабшою здатністю сульфат-іонів адсорбуватись на платиновому електроді [20]. За інших умов поляризації електрода полярограми фону мають форму овалу, характерну для використаного методу дослідження.

Таблиця 1

Величини ΔI_{max} , $\Delta I_{max,a}$, $\Delta I_{max,k}$ на полярограмах dE/dt , E для $5 \cdot 10^{-3}$ М розчинів НК та НКА за умов: катодна поляризація, $E_{поч} = 0.3$ В, РП=1.0 В

Речовина	Фон	Параметри полярограм		
		ΔI_{max}	$\Delta I_{max,a}$	$\Delta I_{max,k}$
НК	0,5 М Na ₂ SO ₄	3.8	0.1	3.7
	1 М KCl	5.7	0.0	5.7
НКА	0,5 М Na ₂ SO ₄	3.7	1.8	1.9
	1 М KCl	5.0	2.0	3.0

Оптимальними умовами для електроаналізу нейтральних розчинів НК та НКА (за величиною ΔI_{max} або $\Delta I_{max,k}$) слід вважати початкову катодну поляризацію та розгортку потенціалу електрода в межах – 0.5 ÷ 0.5 В (табл. 1). В цьому ж інтервалі потенціалів вдалось [18], використавши катодну циклічну вольтамперометрію з лінійно змінюваним потенціалом, одержати характерні піки струму при потенціалі – 0.1 В на анодному та при потенціалі – 0.2 В на катодному сканях для слабколужних розчинів НК на фоні амоніачного буферу, що було покладено в основу рекомендацій для кількісного аналізу. Крім того, результати цих досліджень вказали на необоротність процесу, яка зменшується при збільшенні величини рН. Різниця у величинах потенціалів максимального струму на циклічних вольтамперограмах (0.1 – 0.2 В) є такою ж, як між максимальними величинами dE/dt на анодній і катодній сторонах полярограм dE/dt , E. На більшу необоротність процесу в розчинах фону, особливо хлоридного, вказує наявність западини на катодній стороні полярограми та її відсутність – на анодній (рис. 12). Можна допустити, що за умов поляризації електрода до 0.5 В западини або області гальмування dE/dt на полярограмах фону обумовлені хемосорбованим воднем. Відсутність таких при поляризації його в області більш позитивних потенціалів (до 1.3 В) вказує на появу іншого продукту розряду води, можливо, так званого приповерхневого кисню [15].

Співставлення полярограм з початковими і анодною, і катодною поляризаціями електрода показало досить помітну зміну параметрів полярограм (рис. 8, 9, 10, 12). Це проявилось і для величин таких параметрів як $\Delta I_{max,a}$ та $\Delta I_{max,k}$ при практичному збереженні величини ΔI_{max} . Крім того, можна вести мову про можливість вказати величину параметра $\Delta I_{max,a}$ тільки на полярограмах, одержаних на хлоридному фоні при початкових анодній поляризації та потенціалі електрода – 0.5 В (рис. 10, 13).

Результатами нами виконаного експерименту, так як і в роботах [15-17], підтверджується, що “старіння” платинового електрода, під яким варто вважати не лише результат тривалої поляризації, а й умови зберігання між дослідями, помітно змінює форму і параметри полярограм (рис. 1).

Отже, в даній роботі показана доцільність використання хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом в дослідженні розчинів органічних речовин, що мають помітну поверхневу активність на поверхні розмежування електрод / розчин.

РЕЗЮМЕ

Досліджено нікотинову кислоту та нікотинамід на фоні водних нейтральних хлоридного та сульфатного розчинів. Показано, що хронопотенціометрія з контрольованим змінним струмом розширює, в порівнянні з постійнострумовими методами, можливості вивчення електродних процесів, зокрема, з участю органічних речовин, здатних до адсорбції на поверхні електрода.

РЕЗЮМЕ

Исследовано никотиновою кислотою и никотинамид на фоні водних нейтральних хлоридного и сульфатного розчинів. Показано, що хронопотенціометрія з контролюваним перемінним током розширює, по порівнянню з постійноточковими методами, можливості вивчення електродних процесів, в частині, з участю органічних речовин, здатних до адсорбції на поверхні електрода.

SUMMARY

Nicotine acid and nicotinamide against the background of water neutral chloride and sulphuric solutions were researched. It was shown that chronopotentiometric with the controlled alternating current broadens possibilities of electrodes processes learning in comparison with the permanent current methods particularly with the participation of organic substances which are ready for absorption on the surface of the electrode.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зареченський М. А., Петухова І. Ю., Гайдукович О. М. // Вісник фармації. - 1995. - № 2. - С. 53-57.
2. Мискиджян С. П., Кравченко Л. П. Поляррографія лікарських препаратів. К.: Вища школа, 1976. - С. 200-210.
3. Бойко В.І. // Вісник Київського університету. Сер. хім. - 2001. - Т. 37. - С. 37-40.
4. Kalvoda Dr. R. Technika Oscilografických merení. SNTL, Praga, 1963. - 151 p.
5. Гейровський Я., Кута Я. Основи поляррографії. М.: Мир, 1965. - С. 11-42, 468-499.
6. Белый О. В., Галаган Р. Л., Лут Е. А., Бочарникова В. Н., Хомич А. П. Применение поляррографии с заданным синусоидальным током для количественного определения гидрохинона // Материалы научно-практической конференции // Перспективные разработки науки и техники. - Том 9. Химия. Белгород: Руснаучкнига, Днепропетровск: Наука и образование. - 2004. - С. 3-7.
7. Галаган Р. Л., Хомич О. П., Лут О. А., Біла Л. М., Бочарнікова В. М., Карловська Н. Є., Нелень Т. І., Білий О. В. Про відтворюваність поляррограм, одержаних методом хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом, при комп'ютерній їх реєстрації // Materiały II Międzynarodowej naukowej-praktycznej konferencji "Wykszta, cenie i nauka bez granic-2005". - Tom 12. Chemia i chemiczne technologie. - Przemysl-Praha, 2005. - P. 52-63.
8. Бонд А. М. Поляррографические методы в аналитической химии: Пер. с англ. / Под ред. С. И. Жданова. - М.: Химия, 1983. - С. 277-281.
9. Гороховская В. И., Гороховский В. М. Практикум по осциллографической поляррографии. - М.: Высшая школа, 1973. - С. 94-101.
10. Файт Л., Душински Г. Идентификация лекарственных веществ и ядов. - М.: Медицина, 1979. - 290 с.
11. Білий О. В., Галаган Р. Л., Біла Л. М., Гуржій Т. В. Про застосування осцилографічної поляррографії на твердих електродах у фармацевтичному аналізі // Фармацевтичний журнал. - 1981. - № 6. - С. 45-50. Осцилографічне визначення тіаміну та рибофлавіну в суміші. // Фармацевтичний журнал. - 1983. - № 5. - С. 63-64.
12. Карловська Н., Галаган Р., Біла Л., Бочарнікова В., Нелень Т., Хомич О., Білий О. Хронопотенціометрія з контрольованим синусоїдним струмом у дослідженні водного розчину N,N-диметиланіліну та 4-тіоціано-N,N-диметиланіліну // Збірник наукових праць «Львівські хімічні читання - 2007», 2007. - Ф30.
13. Делимарский Ю. К., Скобец Е. М. Поляррография на твердых электродах. - К.: Техніка, 1970. - С. 134.
14. Органическая электрохимия / Под ред. В. А. Петросяна, Л. Г. Феоктистова. - М.: Химия, 1988. - Т. 1. - С. 73.
15. Данилов А. И., Молодкина Е. Б., Полукаров Ю. М. Поверхностный и подповерхностный кислород на платине. Раствор 0,5 М Н₂SO₄. // Электрохимия. - 2004. - Т. 40. - № 6. - С. 667-679.
16. Данилов А. И., Молодкина Е. Б., Полукаров Ю. М. Поверхностный и подповерхностный кислород на платине. Раствор 0,5 М Н₂SO₄ + 0,01 М CuSO₄. // Электрохимия. - 2004. - Т. 40. - № 6. - С. 680-687.
17. Данилов А. И., Молодкина Е. Б., Полукаров Ю. М. Поверхностный и подповерхностный кислород на платине в растворе хлоридной кислоты Электрохимия. - 2004. - Т. 40. - № 7. - С. 779-783.
18. Бойко В.І. Вольтамперометричне визначення вітамінів групи В на хімічно модифікованих скловуглецевих електродах. Дис... канд. хім. наук: 02.00.02 - аналітична хімія. - Черкаси, 2001. - 140 с.
19. Электрохимия органических соединений / Под ред. А.П. Томилова, Л.Г. Феоктистова. - М.: Мир, 1976. - С. 617.
20. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975. - С. 77.

Поступило до редакції 09.01.2008 р.