

УДК: 544.6

ТЕОРЕТИЧНИЙ ОПИС МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ВАНАДІЙ (III) ОКСИГІДРОКСИДУ ЯК МОДИФІКАТОРА КАТОДУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ НІТРИТУ

Ткач В.В.^{1,2}, Сторощук Н. М.¹, Кушнір М.В.¹, Іванушко Я. Г.¹, Олівейра С. С.², Ягодинець П.І.

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Україна

²Федеральний університет штату Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилія

У статті теоретично вивчається можливість визначення концентрації нітриту з допомогою катоду, модифікованого ванадій (III) оксигідроксидом.

Мета: з'ясувати можливість визначення концентрації нітриту на катоді, модифікованому ванадій (III) оксигідроксидом (в тому числі, на карбоновій або полімерній поверхні).

Методи: З послідовності реакцій, що призводять до появи аналітичного сигналу, було виведено математичну модель і проаналізовано з допомогою лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу.

Результати та висновки: Було показано, що ванадій (III) оксигідроксид може бути добрим модифікатором електроду для визначення йонів нітриту, причому кисле середовище є запорукою ефективного електроаналітичного процесу (до певної міри). З іншого боку, осциляторна та монотонна нестійкості в даній системі можливі і можуть бути спричинені виключно впливами електрохімічної реакції на подвійний електричний шар. Однак, коли рН достатньо низький для того, щоби розчинити ванадій(III) оксигідроксид, процес розчинення додає поверхневих та ємнісних впливів, також здатних спричинити осциляторну поведінку.

Ключові слова: хімічно модифіковані електроди, нітрит, ванадій (III) оксигідроксид, електрохімічні сенсори, стійкий стаціонарний стан

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОКСИГИДРООКИСИ ВАНАДИЯ (III) КАК МОДИФИКАТОРА ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРИТА

Ткач В.В.^{1,2}, Сторощук Н. Н.¹, Кушнір М.В.¹, Іванушко Я. Г.¹, Олівейра С. С.², Ягодинець П.І.

¹Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, Украина

²Федеральный университет штата Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилия

В статье теоретически изучается возможность определения концентрации нитрита с помощью катода, модифицированного оксигидроокисью ванадия (III).

Цель: выяснить возможность определения концентрации нитрита на катоде, модифицированном оксигидроокисью ванадия (III) оксигідроксидом (в том числе, на углеродной и полимерной поверхности).

Методы: На основе последовательности реакций, приводящих к появлению аналитического сигнала, было выведено математическую модель и проанализировано систему с помощью линейной теории устойчивости и бифуркационного анализа.

Результаты и выводы: Было показано, что оксигидроокись трехвалентного ванадия может быть хорошим модификатором электрода для определения ионов нитрита, при этом кислая среда поддерживает эффективность электроаналитического процесса (в определенной мере). С другой стороны, автоколебательная и монотонная неустойчивости в данной системе возможны, будучи вызванными исключительно влияниями электрохимической реакции на двойной электрический слой. Однако, когда рН достаточно низок для того, чтобы растворить оксигидроокись, процесс растворения прибавляет поверхностные и емкостные влияния, также способные вызвать автоколебания.

Ключевые слова: химически модифицированные электроды, нитрит, оксигидроокись ванадия (III), электрохимические сенсоры, устойчивое стационарное состояние

THE THEORETICAL INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF THE USE OF VANADIUM (III) OXYHYDROXIDE AS A CATHODE MODIFIER FOR NITRITE DETERMINATION

V.V. Tkach.^{1,2}, N.M. Storoshchuk¹, M.V. Kushnir¹, Ya. G. Ivanushko¹, S. C. de Oliveira², P. I. Yagodnyets¹

¹*Chernivtsi National University, Ukraine*

²*Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brazil*

The nitrite ions are very common in nature (NO_2^-) and widely used in food conservation. They are also used as reductants and oxidants in organic synthesis, including the *in situ* promoted polypyrrole cathodic electrodeposition

On the other hand, these ions are nocive for the human health. Its excessive concentration may cause cancer, due to the formation of N-nitrosoderivatives. Moreover, in high concentration in blood plasma it reacts with hemoglobin, forming methemoglobine, incapable to transport oxygen. So, the development of an efficient, precise, rapid and exact sensor for its concentration remains actual problem.

Various electrode modifier have been used for electrochemical determination of nitrite – either for cathodic, or for anodic process. One of interesting electrode modifiers could be vanadium (III) oxyhydroxide, a compound, with the similar structure to cobalt (III) oxyhydroxide and also with the tendence to flexible electrochemical behavior, but, contrarily to $\text{CoO}(\text{OH})$, representing anodic behavior in neutral and alkaline media, $\text{VO}(\text{OH})$ is more inclined to the cathodic behavior in neutral, lightly and moderately acid solutions, in which nitrite may be effectively reduced.

Nevertheless, no works, concerning electroanalytical function of $\text{VO}(\text{OH})$ with nitrite or other analytes, have been published for now. Only one work concerning the use of vanadium oxyhydroxide as an electrode modifier for capacitors is known. On the other hand, the development of a principally new electrode modifier may confront some problems, like the indecision about the mechanism of electrochemical action of the electrode modifier with the analyte, the possibility of the appearance of electrochemical instabilities, characteristic for the electrosynthesis and action of $\text{CoO}(\text{OH})$, a similar compound.

These problems may be solved, if the experimental essays are preceded by an *a priori* theoretical investigation of the electroanalytical system. So, in this work, the theoretical mechanistic investigation of $\text{VO}(\text{OH})$ -assisted nitrite electrochemical determination is given.

Materials and methods. Even in the simplest case, the electroanalytical will be described by a trivariant equation set with the variables, designing nitrite concentration in the pre-surface layer, ν – vanadium dioxide surface coverage degree and proton concentration in the pre-surface layer. The model is developed and analyzed by means of linear stability theory and bifurcation analysis.

Conclusions. From the theoretical investigation of the possibility of the nitrite electrochemical detection, assisted by vanadium(III)oxyhydroxide, it is possible to conclude that:

- $\text{VO}(\text{OH})$ may serve as an excellent modifier for nitrite quantification. The stable steady-state is maintained easily, if the pH isn't extremely low. The system is electroanalytically efficient;
- Depending on the polymer nature and solution composition, the process may be diffusion- or reaction-controlled;
- The oscillatory behavior in this system is possible, being caused only by DEL influences of the electrochemical process. The amplitude is dependent on the polymer and colution composition. Nevertheless, if the pH is low enough to dissolve $\text{VO}(\text{OH})$, this dissolution will produce surface and capacitance factors, also responsible for the oscillatory behavior.

Keywords: chemically modified electrodes, nitrite, vanadium (III) oxyhydroxide, electrochemical sensors, stable steady-state

ВСТУП

Нітрит-йони (NO_2^-) дуже часто зустрічаються у природі [1] і широко використовуються як консерванти у харчовій промисловості, попереджуючи дію деяких штамів мікроорганізмів, таких як *Clostridium Botulinum* [2]. Вони також застосовуються як відновники та окисники в органічному синтезі – в тому числі в *in situ* електроосажденні провідних полімерів на катоді [3]:





де утворені катіон-радикали рекомбінують і сприяють росту ланцюга за механізмом Діаса [4].

З іншого боку, ці йони є шкідливими для людини [7]. Їх надлишок може призвести до раку, через утворення N-нітрозопохідних [5 –9]. Мало того, при високій концентрації нітритів в плазмі крові, вони реагують з гемоглобіном, утворюючи метгемоглобін, нездатний транспортувати кисень в організмі [10 – 11]. Таким чином, розробка ефективного, точного, швидкого та чутливого сенсора для визначення їх концентрації залишається актуальним завданням.

Для визначення нітритів було розроблено ряд електрохімічних методів, причому використовувався як катодний, так і анодний процес (в залежності від середовища) [12 – 13]. Одним із цікавих модифікаторів електроду міг би бути ванадій (III) оксигідроксид – сполука, структура якої подібна до вже інтенсивно вивченого кобальт (III) оксигідроксиду [14 – 15] за структурою та гнучкістю електрохімічної поведінки. Однак, на противагу $\text{CoO}(\text{OH})$, який проявляє себе більше як модифікатор аноду у нейтральному та лужному середовищі, $\text{VO}(\text{OH})$ більш схильний до катодної поведінки у слабко та помірно кислих розчинах, в яких нітрит може бути ефективно відновленим.

Наразі, невідомо жодної опублікованої роботи яка б описувала дію $\text{VO}(\text{OH})$ як модифікатора електроду в електрохімічному аналізі з нітритом, або будь-яким іншим аналітом. І лишень одна відома робота описує дію ванадій (III) оксигідроксиду як модифікатора електроду для суперконденсаторів [16]. Мало того, застосуванню принципово нового модифікатора електроду для електрохімічного аналізу передують розв'язок певних проблем – таких, як:

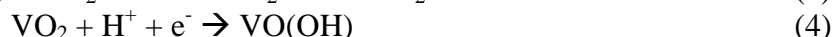
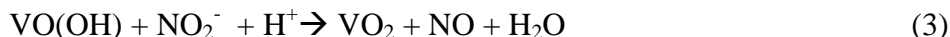
- Невизначеність щодо механізму електрохімічної дії модифікатора електроду із аналізом, а також його ролі в електроаналітичній системі;
- Можливість появи електрохімічних нестійкостей (осциляторної і монотонної), характерних для електросинтезу схожого на ванадій (III) оксигідроксид за складом та деякими властивостями $\text{CoO}(\text{OH})$ [17 – 18] і для деяких інших аналогічних систем [19 – 21].

Ці проблеми можна вирішити на етапі розробки сенсора, якщо експериментальним пробам передуватиме *a priori* теоретичне механістичне дослідження електроаналітичної системи, яке включатиме розробку та аналіз математичної моделі, що б адекватно описувала електроаналітичну систему. Таким чином, головною метою даної роботи є теоретичний опис електрохімічної системи для визначення нітриту на катоді, модифікованому ванадій (III) оксигідроксидом. Для цього, потрібно досягнути проміжних цілей, а саме:

- Представити послідовність хімічних та електрохімічних перетворень, що призводять до появи аналітичного сигналу і, відповідно, складають основу електроаналітичного процесу;
- Розробити на основі даної послідовності реакцій, з врахуванням фізичних процесів, що їх супроводжують, математичну модель, яка б адекватно описувала поведінку даної системи;
- Проаналізувавши модель, знайти умови стійкості стаціонарного стану (і, відповідно, найефективнішої роботи сенсору і найкраще інтерпретованого аналітичного сигналу), а також осциляторної та монотонної нестійкості;
- Порівняти поведінку даної системи з аналогічними [22 – 24].

СИСТЕМА ТА ЇЇ МОДЕЛЬ

Схематично, послідовність реакцій, що призводять до появи аналітичного сигналу, може бути описаною як:



В даному випадку, ванадій (III) оксигідроксид є активною речовиною. При цьому його можна розмістити як безпосередньо на електроді (і тоді можна говорити про пряму передачу електронів). Однак для деяких середовищ зручніше використати опосередковану передачу електронів, в якій $\text{VO}(\text{OH})$ осаджений на карбоновий матеріал або провідний полімер, причому останній грає роль медіатора.

В електроаналітичному процесі протони відіграють важливу роль, оскільки беруть участь в обох реакціях, що призводять до утворення аналітичного сигналу. Однак, занадто низький рН може призвести до розчинення ванадій (III) оксигідроксиду. Воно відбувається без окисно-відновного процесу, за рівнянням (5):



В принципі, часткове розчинення оксигідроксиду може надати йому додаткової пористості, збільшивши активну поверхню, аналогічно до вже описаного для $\text{CoO}(\text{OH})$ у [19 – 20]. Однак, повна деструкція матеріалу знівелює його електроаналітичні властивості, що буде описано в одній з наших наступних робіт, тому регулювання рН є необхідним при використанні ванадій (III) оксигідроксиду у слабо- і середньокислих розчинах.

У даній роботі розглядається найпростіший випадок, коли ванадій (III) оксигідроксид майже не деградує. Однак, навіть в такому випадку для описання поведінки даної системи необхідно ввести три змінні:

n – концентрація нітрит-йону в приповерхневому шарі;

v – ступінь заповнення поверхні електроду ванадій (IV) оксидом;

h – концентрація протонів у приповерхневому шарі.

З метою спрощення розрахунків, ми припускаємо, що реакційна суміш інтенсивно перемішується (і ми можемо знехтувати конвективним потоком), що фоновий електроліт знаходиться у надлишку (так, що ми можемо знехтувати міграційним потоком). Також ми припускаємо, що концентраційний розподіл речовин у приповерхневому шарі є лінійним, а сама товщина шару – сталою, рівною δ , а ванадій (III) оксигідроксид в початковий момент покриває усю поверхню електроду.

Можна показати, що для найпростішого випадку (реакція (5) реалізується настільки повільно, що її швидкістю можна знехтувати) електроаналітичний процес описується системою трьох рівнянь (6)

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (n_0 - n) - r_3 \right) \\ \frac{dv}{dt} = \frac{1}{G} (r_3 - r_4) \\ \frac{dh}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (h_0 - h) - r_3 - r_4 \right) \end{cases} \quad (6),$$

де D і Δ – коефіцієнти дифузії протонів та аналізу відповідно, n_0 і h_0 – концентрації нітриту та протонів у товщі розчину, G – максимальна концентрація ванадій (IV) оксиду на поверхні електроду, а r_3 і r_4 – швидкості реакцій (3) і (4), які можуть бути розрахованими як:

$$r_3 = k_3 n h (1 - v) \quad (7)$$

$$r_4 = k_4 h v \exp\left(-\frac{F\varphi_0}{RT}\right) \quad (8),$$

де параметри k – константи відповідних реакцій, F – число Фарадея, φ_0 – стрибок потенціалу відносно потенціалу нульового заряду, R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура розчину.

Якщо рН середовища не менший певної граничної величини, ванадій (III) оксигідроксид може бути ефективним модифікатором електроду для визначення нітриту, що буде показано нижче.

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Для вивчення поведінки процесу електрохімічного визначення нітриту на ванадій (III) оксигідроксиді, ми аналізуємо систему балансових диференціальних рівнянь (6), з огляду на алгебраїчні відношення (7) та (8), методами лінійної теорії стійкості. Стационарні елементи функціональної матриці Якобі запишуться як:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (9)$$

де:

$$a_{11} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{D}{\delta} - k_3 h(1-v) \right) \quad (10)$$

$$a_{12} = \frac{2}{\delta} (k_3 n h) \quad (11)$$

$$a_{13} = \frac{2}{\delta} (-k_3 n(1-v)) \quad (12)$$

$$a_{21} = \frac{1}{G} (k_3 h(1-v)) \quad (13)$$

$$a_{22} = \frac{1}{G} \left(-k_3 n h - k_4 h \exp\left(-\frac{F\varphi_0}{RT}\right) - j k_4 h v \exp\left(-\frac{F\varphi_0}{RT}\right) \right) \quad (14)$$

$$a_{23} = \frac{1}{G} \left(k_3 n(1-v) - k_4 v \exp\left(-\frac{F\varphi_0}{RT}\right) \right) \quad (15)$$

$$a_{31} = \frac{2}{\delta} (-k_3 h(1-v)) \quad (16)$$

$$a_{32} = \frac{2}{\delta} \left(k_3 n h - k_4 h \exp\left(-\frac{F\varphi_0}{RT}\right) - j k_4 h v \exp\left(-\frac{F\varphi_0}{RT}\right) \right) \quad (17)$$

$$a_{33} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{D}{\delta} - k_3 n(1-v) - k_4 v \exp\left(-\frac{F\varphi_0}{RT}\right) \right) \quad (18)$$

Розглянувши вирази (10), (14) та (18) можна побачити, що в головній діагоналі матриці Якобі є лишень один елемент, здатний бути позитивним, і, відповідно, описувати позитивний зворотний зв'язок. Це елемент $-j k_4 h v \exp\left(-\frac{F\varphi_0}{RT}\right) > 0$, якщо $j < 0$, який описує впливи на ємність ПЕШ електрохімічного відновлення ванадій (IV) оксиду до ванадій (III) оксигідроксиду. Це означає, що біфуркація Хопфа і описувана нею осциляторна поведінка можливі, однак спричиненою така поведінка може тільки і виключно впливами електрохімічного відновлення на ємність ПЕШ. Як буде показано нижче, осциляторна поведінка спостерігатиметься поза межею визначення і мало впливатиме на електроаналітичні властивості матеріалу.

Варто, однак, помітити, що цей фактор є єдиним відповідальним за осциляторну поведінку тільки при відсутності розчинення ванадій (III) оксигідроксиду. Якщо це розчинення відбувається, то його фактори теж зможуть стати причиною появи автоколивань в системі.

З метою уникнення появи громіздких виразів при аналізі детермінанту якобіану, введемо нові змінні таким чином, що детермінант запишеться як:

$$\frac{4}{\sigma\delta^2} \begin{vmatrix} -\kappa_1 - \varepsilon & \Lambda & -K \\ \varepsilon & -\Lambda - \Omega & K - \Pi \\ -\varepsilon & \Lambda - \Omega & -K - \Pi - \kappa_2 \end{vmatrix} \quad (19)$$

Критерієм стійкості стаціонарного стану вважається так званий критерій Рауса-Гурвиця. Можна показати, що для триваріантних систем він зводиться до нерівності $-\text{Det } J > 0$, або, відтак, $\text{Det } J < 0$. Розкриваючи детермінант матриці і застосовуючи до нього нерівність, яка впливає з критерію, можна отримати умову стійкості стаціонарного стану, записану як:

$$-\kappa_1(2\Lambda\Pi + \Lambda\kappa_2 + 2\Omega K + \Omega\kappa_2) - \varepsilon(2\Lambda\Pi + \Omega\kappa_2) < 0 \quad (20)$$

і ця умова гарантовано задовольняється, якщо параметр j набуває позитивних значень (що, в більшості випадків, спостерігається). Таким чином, стаціонарний стан є стійким в достатньо широкій області параметрів, що з електроаналітичної точки зору означатиме, що система електроаналітично ефективна, оскільки в ній залежність між електрохімічним параметром (в даному випадку, струмом) і концентрацією нітриту є лінійною, а аналітичний сигнал легко інтерпретується.

Крім того, вид нерівності (20) вказує на те, що електроаналітичний процес відбувається в дифузійному режимі. Перехід у кінетичний режим можливий тільки при відносно низьких рН (близьких до ліміту), відносно високих концентрацій аналіту і якщо розмір електроду відносно малий.

Межа визначення визначається реалізацією монотонної нестійкості, яка відповідає реалізації біфуркації сідло-вузол, точка якої відділяє стійкі стаціонарні стани від нестійких станів. Умовою її появи для даної системи є:

$$-\kappa_1(2\Lambda\Pi + \Lambda\kappa_2 + 2\Omega K + \Omega\kappa_2) - \varepsilon(2\Lambda\Pi + \Omega\kappa_2) = 0 \quad (21)$$

Інтервал рН, в якому ванадій (III) оксигідроксид є дієвим і стійким водночас, дозволяє застосовувати модифікований ним електрод для визначення нітритів в деяких фізіологічних рідинах організму (жовчі, сечі), а також у продуктах харчування (овочах, фруктах, фруктових соках, деяких видах чаїв, настійок, деяких алкогольних напоях – вино, сидр, джин, ракія, раки, текіла, кашаса та ін.). Однак, застосування аналізу *in vivo* може бути поставленим під питання, через токсичність сполук ванадію. Таким чином, доцільнішим буде аналізувати зразки вказаних матеріалів *ex vivo*. Аналіз *in vitro* зразків, попередньо адаптованих до умов аналізу, також допускається.

ВИСНОВКИ

Теоретичний аналіз можливості визначення електрохімічного визначення концентрації нітриту на катоді, модифікованому ванадій (III) оксигідроксидом, дав можливість зробити висновок про те, що:

- Ванадій (III) оксигідроксид може бути відмінним модифікатором електроду для визначення концентрації нітриту. Система є електроаналітично ефективною, оскільки стійкість стаціонарного стану підтримується легко і у широкій області параметрів;
- В більшості випадків, електроаналітичний процес проходить у дифузійному режимі. За низьких рН за високих концентрацій аналіту і на малих електродах, однак, можливий перехід у кінетичний режим;
- Осциляторна поведінка в даній системі можлива і вона спричиняється тільки і виключно впливами електрохімічної стадії на ПЕШ;
- Інтервал рН, в якому дана електроаналітична система є дієвою, відповідає значенню водневого показника багатьох біологічних об'єктів та їх похідних. Проведенню аналізу в самому організмі, однак, не сприяє токсичність сполук ванадію.

ЛІТЕРАТУРА

1. <http://www.inmoment.ru/beauty/health-body/nitrates.html>
2. Yetim H., Kayacier A., Kesmen Z., Sagdic O., The effects of nitrite on the survival of *Clostridium sporogenes* and the autoxidation properties of the Kavurma, *Meat Sci.*, 2006, 72, 206
3. Jung Y., Singh N., Choi K.-Sh., Cathodic Deposition of polypyrrole enabling the one-step assembly of metal–polymer hybrid electrodes *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 8331
4. Sadki S., Schottland P., Brodie N., Saboraud G., The mechanisms of pyrrole electropolymerization, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 29, 283
5. Alizadeh N., Babaei M., Nabavi S., Gas sensing ability of a nanostructured conducting polypyrrole film prepared by catalytic electropolymerization on Cu/Au interdigital electrodes, *Electroanal.*, 2013, 25, 2181
6. Gholami M., Ghasemi A.-M., Loghavi M.M. *et. al.*, Preparation of a miniaturised iodide ion selective sensor using polypyrrole and pencil lead: effect of double coating , electropolymerisation time, and current density *Chem. Papers*, 2013, 67, 1079
7. I.A. Wolff, A.E. Wasserman, Nitrates, nitrites and nitrosamines, *Science*, 177, 15 (1972).
8. C. Yang, Q. Lu, S. Hu, A novel nitrite amperometric sensor and its application in food analysis, *Electroan.*, 18, 2188 (2006)
9. M.J. Moorcroft, J. Davis, R.G. Compton, Detection and determination of nitrate and nitrite: A review, *Talanta*, 54, 785 (2001).
10. E. Morcos, N.P. Wiklund, Nitrite and nitrate measurement in human urine by capillary electrophoresis, *Electrophoresis*, 22, 2763 (2001) Titov V.Y., Petrenko Y.M., *Biochemistry*, 2005, 70, 473
11. L. Ruhlmann, G. Genet, Wells–Dawson-derived tetrameric complexes {K₂H₈[P₂W₁₅Ti₃O₆₀.5]₄} electrochemical behaviour and electrocatalytic reduction of nitrite and of nitric oxide, *J. Electroanal. Chem.*, 568, 315 (2004).
12. R. Ojani, M.A. Rahmanifar, P. Naderi, Electrocatalytic reduction of nitrite by phosphotungstic heteropolyanion. Application for its simple and selective determination, *Electroanal.* 20, 1092 (2008).
13. L.A.P. Filho, R.M. Takeuchi, M.A.G. Trindade, A.L. Santos, Determinação voltamétrica de nitrito empregando o íon [Fe(CN)₆]³⁻ como mediador eletroquímico, *Orbital Elec. J. Chem.*, 7, 10 (2015).
14. A. Stadnik, E.M. Caldas, A. Galli, F.J. Anaissi, Eletrodo modificado com [CoO(OH)] coloidal aplicado na detecção de ácido oxálico, *Orbital. Elec. J. Chem.*, 7(2015), 122
15. J.S. Bonini, F.Q. Mariani, E. Guimarães Castro *et. al.*, Partículas de CoO(OH) dispersas em pasta de carbono aplicado na eletrooxidação de compostos fenólicos, *Orbital Elec. J. Chem.*, 7(2015), 318
16. Zhao Y.Y., Li L., Chen T., Chu X., *Anal. Meth.*, 37(2017), 5518
17. Stadnik O., Ivanova N., Boldyrev Y., 218th Int. Electrochem. Soc. Meeting. Abstract # 2240, <http://ma.ecsdl.org/content/MA2010-02/38/2240.full.pdf> Accessed at 8th of August 2015
18. Stadnik O. Synthesis, Electrochemical and Photoelectrochemical Properties of the Oxide-hydroxide Compounds of Cobalt, *Diss. Kand. Chim. N.* – Kyiv. – 2011

19. M. Bazzaoui, E.A. Bazzaoui, L. Martins, J.I. Martins, Electropolymerization of pyrrole on zinc-lead-silver alloys' electrodes in neutral and acid organic media, Synth. Met., 130, 73 (2002).
20. De Andrade V.M., "Confecção de biossensores através da imobilização de biocomponentes por eletropolimerização de pirrol", Tés. M. Eng. UFRGS., Porto Alegre, 2006
21. Tosar Rovira J.P.. Estudio de la inmovilización de oligonucleótidos a elétrodos modificados de oro:polipirrol, y detección electroquímica de secuencias complementarias, Tes. Lic. Bioquím., Universidad de la República, Montevideo, 2008
22. Tkach V., De Oliveira S.C., Neves V.*et. al.*, The mechanistic investigation for the possibility of the use of CoO(OH) as an electrode modifier for complex-forming substances, Mor. J. Chem., 4(2016), 678
23. Tkach V. V., De Oliveira S. C., Ojani R.*et al.*, The Theoretical Evaluation for the Possibility of Electrochemical Pyriproxifen Detection in Water, Anal. Bioanal. Electrochem., 8(2016), 358
24. Tkach V. V., Ivanushko Ya. G., Lukanova S. M. *et al.*, The Theoretical Evaluation for the Possibility of CoO(OH)- assisted Electrochemical Pyriproxifen Detection in Water Appl. J. Envir. Eng. Sci., 3(2017), 90

Рецензенти: Корнет М.М., к.б.н., доцент кафедри хімії ЗНУ;
Лашко Н.П., к.х.н., доцент кафедри хімії ЗНУ.