Трифенілметанові барвники у вольтамперометричному аналізі

Л.О. Дубенська

Львівський національний університет імені Івана Франка, хімічний факультет, вул. Кирила і Мефодія 6, Львів, Україна, 79005 , dubenskyy@gmail.com

Надійшла: 20 березня 2013 р. / Затверджено до друку: 15 липня 2013 р.

Узагальнено дані літератури з використання трифенілметанових барвників (ТФБ) у вольтамперометричному аналізі. Проаналізовано вплив pH, концентрації, напруги поляризації на відновлення на р.к.е. вісімнадцяти ТФБ та їхніх комплексних сполук з низкою іонів металів, а також органічних речовин. Показані переваги та обмеження такого підходу. Експериментально доведено, що багатостадійне відновлення ТФБ пов'язане не з можливими наповнювачами, домішками чи забрудненнями реагентів, а з особливостями їхньої будови. Встановлено можливість використання окремих ТФБ для полярографічного визначення РЗМ(III), Ga(III), Au(III) з $C_н = n \cdot 10^{-6}$ моль/л.

***L.O. DUBENSKYY**. - TRIPHENYLMETHANE DYES IN VOLTAMMETRIC ANALYSIS. It has been summarized literature data about utilization of triphenylmethane dyes (TPD) in voltammetric analysis. The effect of pH, concentration, polarization voltage on the reduction of eighteen TPD and their complexes with some metal ions and organic compounds on the dropping mercury electrode has been analysed. The advantages and limitations of such approach are shown. The experimental results have proved that multistage reduction of TPD is associated with the peculiarities of their molecular structure, but not with the reduction of possible fillers, impurities or contamination of reagents. It has been shown a possibility of utilization of some TPD for polarographic determination of REE(III), Ga(III) and Au(III) with limit of quantitation $n \cdot 10^{-6}$ M.*

Ключові слова: трифенілметанові барвники, вольтамперометричний аналіз, РЗМ(III), Ga(III),Au(III)

Key words: triphenylmethane dyes, voltammetric analysis, REE(III), Ga(III), Au(III).

Трифенілметанові барвники (ТФБ) – великий клас реагентів, які широко використовують в аналізі, здебільшого, у спектрофотометрії [1]. В останні десятиліття інтенсивний розвиток електрохімічних методів аналізу був пов'язаний з використанням органічних реагентів. Поєднання селективного комплексоутворення з перевагами вольтамперометрії (ВА) (високою чутливістю, можливістю одночасного визначення декількох компонентів тощо) розширило можливості аналізу. Серед значної кількості досліджених з цією метою реагентів ТФБ становлять порівняно невелику групу. Ця робота присвячена огляду можливого використання ТФБ у ВА: перевагам, недолікам, перспективам.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Дослідження виконували на цифровій ВА установці в поєднанні з персональним комп'ютером [2]. Використовували трьохелектродну електролітичну комірку, яка складається з робочого ртутного краплинного електрода (р.к.е.), насиченого каломелевого електрода (н.к.е.) порівняння та платинового допоміжного електрода. Характеристики р.к.е.: $m = 4.6 \cdot 10^{-4}$ г/с; $\tau_з$=10.8 с в 0.2 М розчині NH_4Cl без накладання напруги поляризації. Розчинений кисень з електролітичної комірки усували очищеним аргоном протягом 10–15 хв.

Значення pH контролювали потенціометрично pH-метром MV 870 DIGITAL-pH-MESSGERÄT з арґентумхлоридним електродом порівняння. Необхідне значення pH підтримували ацетатним, ацетатно-аміачним і аміачним буферними розчинами, хлоридною кислотою (pH<3).

Вихідні стандартні розчини (10^{-2} М) отримували розчиненням точної наважки металу, яка містить 0,999 мас. частки основної речовини в концентрованій HCl ("х.ч.") або у царській воді. Додатково стандартизували розчини іонів металів комплексонометричним титруванням.

Вихідні стандартні розчини барвників (10^{-3} М) готували з реактивів "Merck" (ксиленовий оранжевий), "Aldrich" (хромазуролу S), "Chemie" (гліцинкрезоловий червоний), "Chemapol" (еріохромціанін R), а також кваліфікації "ч.д.а.", розчиненням точних наважок у воді чи водно-спиртових розчинах (бромпірогалоловий червоний, ксиленовий оранжевий). Об'ємна частка C_2H_5OH не перевищувала 5 %.

 © Л.О.Дубенська

Робочі розчини готували з вихідних розчинів розведенням їх у мірних колбах двічі перегнаною водою безпосередньо перед виконанням дослідів.

Електрохімія ТФБ

У літературі описані процеси відновлення/окиснення у різних середовищах і на різних електродах ксиленового оранжевого (КО) [3-9], хромазуролу S (XS) [9-13], пірокатехінового фіолетового (ПФ) [14-20], кальцеїну (Кл) [4], еріохромціаніну R (ЕЦR) [9, 21-22], еріохромазуролу B (ЕХВ) [23], бромкрезолового пурпурового (БКП) [24], кристалічного фіолетового (КФ), пірогалового червоного (ПГЧ), малахітового зеленого (МЗ) і брильянтового зеленого (БЗ) [25]. Більшість досліджень виконували на р.к.е. у водних розчинах у контексті використання в аналізі (КО, XS, ЕЦR, БКП). Метиловий фіолетовий (МФ), КФ, МЗ і БЗ досліджували також на платиновому електроді в середовищі рідкого SO_2 [26]. Ми також дослідили відновлення на р.к.е. гліцинкрезолового червоного (ГКЧ), бромпіро-галолового червоного (БПЧ), бромкрезолового зеленого (БКЗ), метилтимолового синього (МТС), алюмінону (Ал) і додатково проаналізували відновлення XS, ЕЦR, Кл і родаміну 6Ж (Р6Ж).

Здебільшого, відновлення ТФБ на р.к.е відбувається у дві стадії (КО, XS, БПЧ, ПФ, ГКЧ, Р6Ж) або в одну (Кл, МТС, Ал). Вважають [12-13, 15-16, 25], що продуктом першої хвилі відновлення є порівняно стабільний вільний радикал, який надалі може димеризувати [12] чи розряджатися [13]. Загалом відновлення відбувається внаслідок наявності у структурі ТФБ центрального атома карбону з недостатньою електронною густиною через утворення карбоній-іону [13, 15-16, 25].

Для окремих ТФБ (ГКЧ, БПЧ) залежно від pH середовища і в умовах великих (10^{-4} моль/л чи більше) концентрацій (КО, XS) на циклічних полярограмах можуть виникати невисокі, широкі додаткові катодні піки, які здебільшого перекриваються з іншими усталеними піками відновлення цих ТФБ. У [9] на прикладі КО і XS зазначають, що це може створювати певні труднощі під час вимірювання потенціалів чи висоти піків, і впливати на відтворюваність результатів. Природа цих піків не обговорюється.

Ми вважаємо, що це, так звані, адсорбційні після- або передпіки, зумовлені відновленням за тим самим механізмом, але з адсорбованого стану. Підтвердженням цього можуть бути обчислені значення критерію швидкості $\Delta lgi/\Delta lgV$, які змінювалися в межах від 0.7 до 0.9, залежно від реагента.

Циклічні полярограми свідчать про необоротність процесів відновлення/окиснення ТФБ. Методами потенціостатичної кулонометрії і вимірювання імпедансу доведено оборотність електронного перенесення. Необоротне полярографічне відновлення, очевидно, наслідок хімічних взаємодій, наступних за електронним перенесенням [22-23]. Автори [3, 13, 15] вказують, що лімітуючою стадією є реакція протонування. Залежність потенціалів відновлення ТФБ від pH зазначена практично для всіх барвників [3, 9, 13, 15-17, 24, 27], а в [13, 24] відзначено кореляцію залежності потенціалу відновлення від pH зі зміною форм існування реагентів. Зі збільшенням pH потенціали піків усіх досліджених нами барвників зміщувалися у катодну ділянку, а струм у піках зменшувався. Така залежність від pH переконливо доводить участь іонів Гідрогену в електрохімічному процесі.

Комерційні препарати ТФБ, здебільшого, не є 100 % хімічними речовинами. Вони можуть містити значну частку індиферентних наповнювачів, кристалізаційну воду. Частка самого реагенту коливається у діапазоні 60–98 % і залежить від виробника, природи реагенту, способів його синтезу та очищення, про що свідчить низка опублікованих робіт. Це викликає труднощі у використанні барвників, особливо для встановлення складу та констант стійкості комплексних сполук. Тому постає потреба стандартизації розчинів. Рекомендовано попередньо очищати препарати ТФБ [28-29]. Вплив процедури очищення на відновлення ТФБ раніше взагалі не досліджувався.

Методом полярографії з лінійною розгорткою потенціалу порівнювали характер відновлення очищених осадженням ацетоном за методикою [29], і неочищених зразків XS, ЕЦR і ГКЧ, (у широких межах pH та концентрації).

Полярограми (рис. 1) у розчинах очищеного марки «Merck» (I), неочищеного марки «Merck» (II) і неочищеного марки «Aldrich» (III) XS є подібні між собою. Для очищеного реагента полярограми дещо чіткіші, а також спостерігаємо незначні зміни значень струмів (на 7 – 30 % залежно від pH і марки реагенту). У сильно кислому середовищі для XS, при pH 5–10 для ЕЦR і pH 5–7 для ГКЧ полярографічні характеристики взагалі не залежать від очищення чи марки реагента.

Отже, багатостадійне відновлення ТФБ пов'язане не з можливими наповнювачами, домішками чи забрудненнями реагентів, а з особливостями їхньої будови і властивостей. Так, для ТФБ, подібних за будовою та розміщенням замісників, отримуємо подібні полярограми, наприклад, рис. 2.

Використання ТФБ у полярографічному аналізі

ТФБ використовують для ПГ і ВА визначення металів. Деякі методики ґрунтуються на зменшенні струму у піку полярографічної кривої реагента за наявності іонів металу [30-31]. Коротка характеристика наявних у літературі методик полярографічного визначення металів з використанням ТФБ наведена у табл. 1. Їх використовували для визначення металів у різноманітних об'єктах: сплавах, склі, природних водах, коров'ячій печінці тощо.

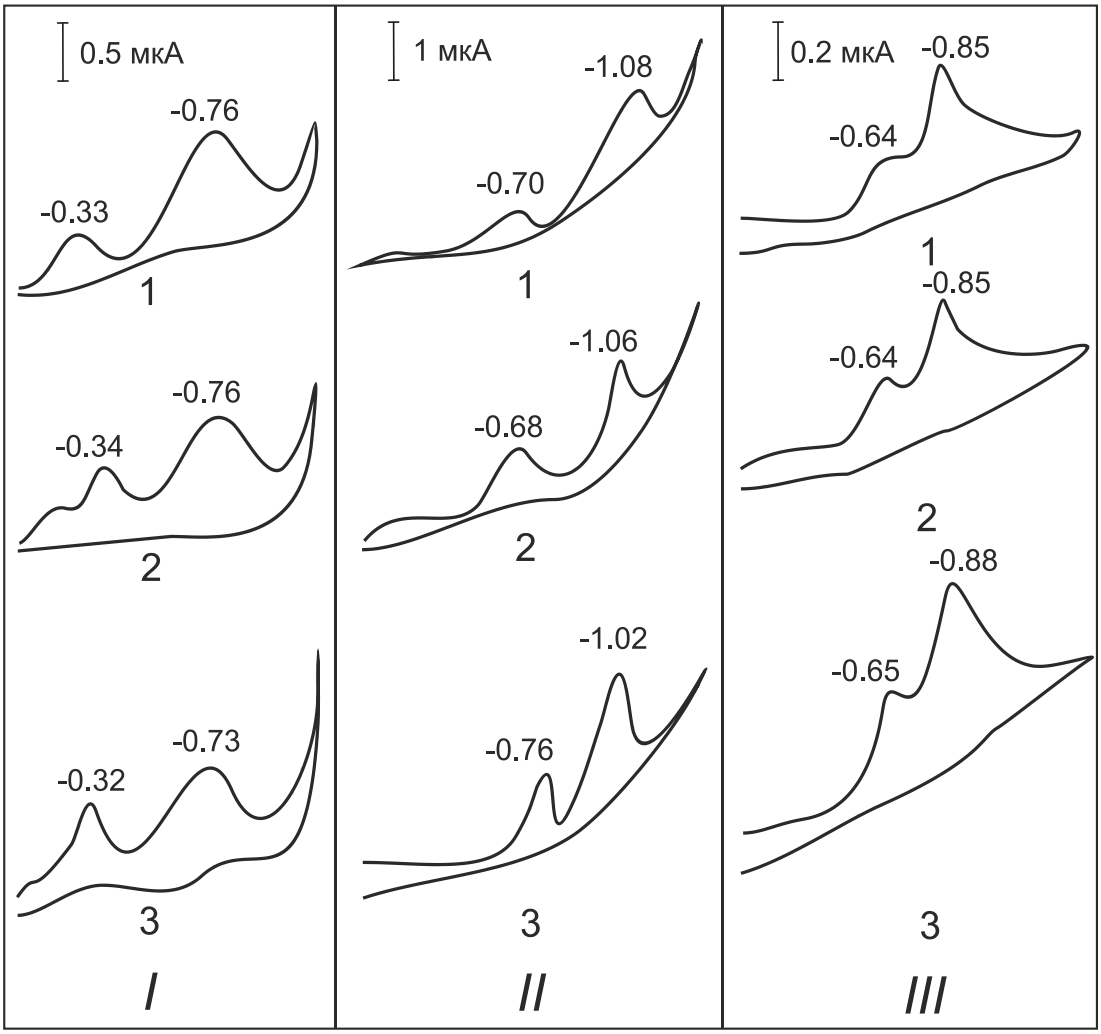

Рис 1. Полярограми у розчині $4 \cdot 10^{-5}$ М XS при pH 2,1 (*I*), pH 3,8 (*II*) і pH 9,9 (*III*) очищеного марки «Merck» (1), неочищеного марки «Merck» (2) і неочищеного марки «Aldrich» (3) реагенту. V=0.5 В/с

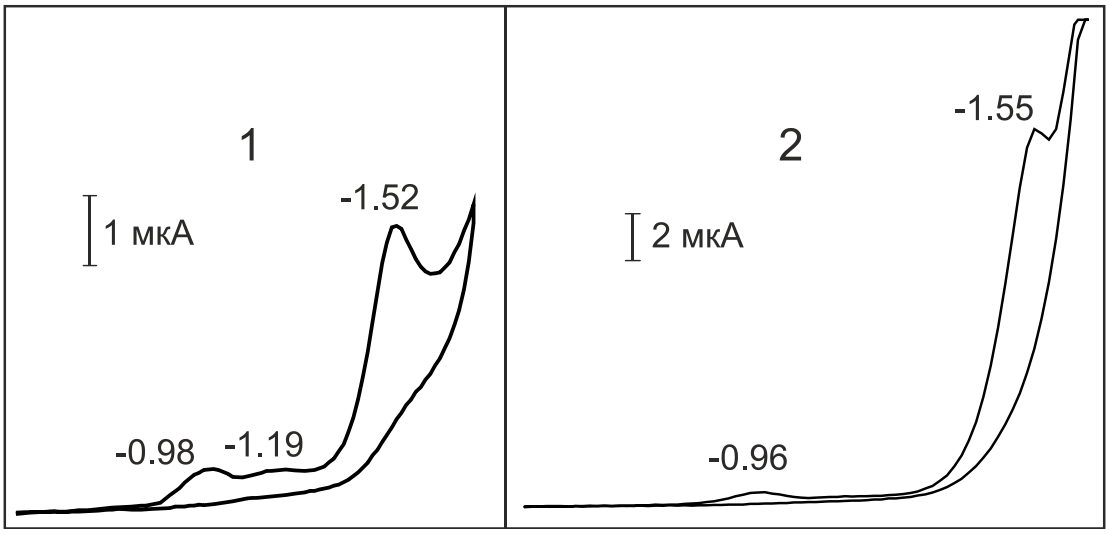

Рис 2. Полярограми у розчинах ГКЧ (1) і КО (2) з $C_{ТФБ}=4 \cdot 10^{-5}$ М і pH 2.0 – 3.0;*V*=0.5 В/с

Оскільки нові піки відновлення комплексних сполук характеризуються, здебільшого, адсорбційною природою струму, то особливо чутливими є методики, розроблені з використанням методу адсорбційної інверсійної вольтамперометрії (AIB, adsorptive stripping voltammetry).

Значно зменшити межу визначення металів можна завдяки каталітичним ефектам, які з ТФБ зареєстровані для V(V), Ti(IV), Eu(III). Наприклад, за наявності РЗМ(III) в ацетатному буферному розчині на полярограмі КО, окрім двох піків відновлення КО, виникає адсорбційний пік комплексу РЗМ–КО. З усіх РЗМ(III) це найчутливіша методика для визначення Eu(III), оскільки у цьому разі новий пік має також і каталітичну природу [6, 31]. Виявлене також підсилення ТФБ каталітичних струмів виділення водню для деяких іонів металів платинової групи [19, 22, 32-33].

Таблиця 1. ТФБ для ВА визначення металів (коротка характеристика методик)

ТФБ	Аналіт	ВА метод	pH	-E, В	Межі лінійності (C_{min}), М	Примітка	Л-ра
ПФ	V(V)	АмПГ	4.7	0.75	$(0.1\cdot10^{-9})$	Заважає Al(III)	41
ПФ	Al	AIB	6.5	0.9	$1\cdot10^{-9}$- $25\cdot10^{-9}$ $(0.1\cdot10^{-9})$	Заважають V(V),V(IV)	17
ПФ	Ga	AIB	3.0	0.89	$5\cdot10^{-8}$- $4.8\cdot10^{-7}$ $(1\cdot10^{-8})$	—	18
ПФ	Ti(IV)	AIB	4.9	0.9	$1\cdot10^{-8}$- $6\cdot10^{-7}$ $(0.55\cdot10^{-8})$	Заважають F^-, ПАР, оксалат, цитрат	42
МТС	Ti(IV)	AIB	2.4-3.8	0.55	$8.7\ 10^{-9}$- $9.3\cdot10^{-8}$ $(1.1\cdot10^{-9})$	Заважають F^-, ПАР, Mo, Al, Fe, Cu, Cd, Zn, Pb (1:100)	4
КО	Ti(IV)	AIB	2.4-3.8	0.55	$8.7\ 10^{-9}$- $6.9\cdot10^{-7}$ $(0.41\cdot10^{-9})$	ПАВ, F, Mo, Fe, Cu, Cd, Zn, Pb, Pr (1:100)	4
Кл	Ti(IV)	AIB	2.4-3.8	0.7	$1.7\cdot10^{-9}$- $1.6\cdot10^{-8}$ $(0.12\cdot10^{-9})$	Заважають ПАВ, F, Mo, Al, Fe, Cu, Cd, Zn, Pb (1:100)	4
ПГЧ	Cu(II)	AIB	3-4.5	0.2	$0.4\cdot10^{-9}$- $60\cdot10^{-9}$ $(0.07\cdot10^{-9})$	Заважають Ca, Mo, Mn, Zr, Zn, Pb, Cd, Al, Mg, Cr, Ni, U, Ba, Ag, Fe, Cl^-, Br^-	43
ТФ	Ca Sr Ba Mg	ІПГ	13	0.84	$2\cdot10^{-6}$-$3\cdot10^{-5}$ $(7.5\cdot10^{-7})$ $8\cdot10^{-6}$-$6\cdot10^{-5}$ $(4{,}0\cdot10^{-6})$	Заважають Sr, Ba Ca, Ba, Mg Sr, Ca, Mg Sr, Ba	44
о-КФ	РЗМ	ІПГ	9.0	0.96	10^{-7} - 10^{-5}	—	30
КО	La	AIB	6.0	1.01	$1\cdot10^{-7}$- $5\cdot10^{-7}$	—	3
ПФ	Al	ДІВ	4.8 8.5			Визначають різні форми Al	45
КО	Pb	AIB	5	0.2	$(3\cdot10^{-10})$	Визначають у морській воді	46
КО	Cu, Cd, Pb	ДІВ	5.5	0.0 0.50 0.35	$1.5\ 10^{-8}$–$7.8\cdot10^{-8}$ $4.5\ 10^{-8}$– $1.4\cdot10^{-6}$ $(1\cdot10^{-8})$ $2\ 10^{-8}$–$7\cdot10^{-7}$ $(5\cdot10^{-9})$	Визначають за суміс-ної наявності	47

Скорочення: ТФ – тимолфталексон; о-КФ – о-крезолфталексон; КПГ – класична полярографія; АмПГ – амальгамна полярографія; ІПГ – імпульсна полярографія; ОПГ – одноциклічна полярографія (на одній краплі); ДІВ – диференційна імпульсна вольтамперометрія.

Ми дослідили також інші системи ТФБ з іонами металів. Так, за наявності Ga(III) нові піки виникають на полярограмах ЕЦR, XS, КО, МТС, ГКЧ, БПЧ, алюмінону (рис. 3). Не всі їх можна використати з аналітичною метою, оскільки у системах з ЕЦR, XS, КО, МТС, ГКЧ чіткі зміни на полярограмах виявляються тільки при значних (більше $8\cdot10^{-6}$ М) концентраціях Ga(III) (рис. 4).

За наявності іонів РЗМ(III) нові піки виникають на полярограмах МТС (pH 6–7) і БПЧ (pH 5–10). На полярограмах усіх досліджених нами барвників за наявності іонів Eu(III) спостерігали збільшення піку, який відповідає відновленню Eu(III) до Eu(II) (рис. 5). Зазначимо, що значення такого збільшення залежить від pH: при pH 2–3 спостерігаємо збільшення $I_{Eu(III)}$ у 1.5–2 рази, а при pH 6–7 – приблизно у 6 разів. Метрологічні характеристики визначення деяких іонів металів за допомогою ТФБ у модельних розчинах наведені у табл. 2.

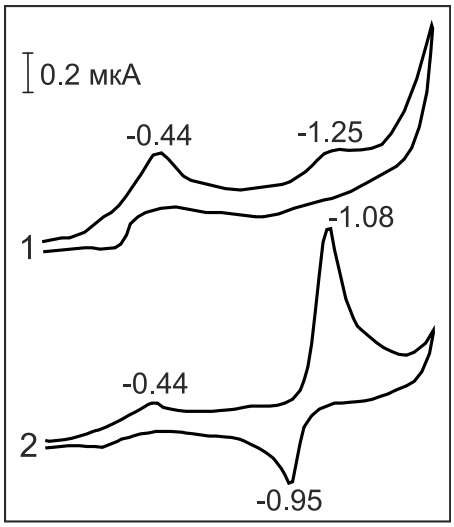

Рис. 3. Полярограми у розчинах Ал за відсутності (1) та за наявності (2) Ga(III); $C_{Ал} = C_{Ga(III)} = 4\cdot10^{-5}$ М; pH 4.0; V=0.5 В/с

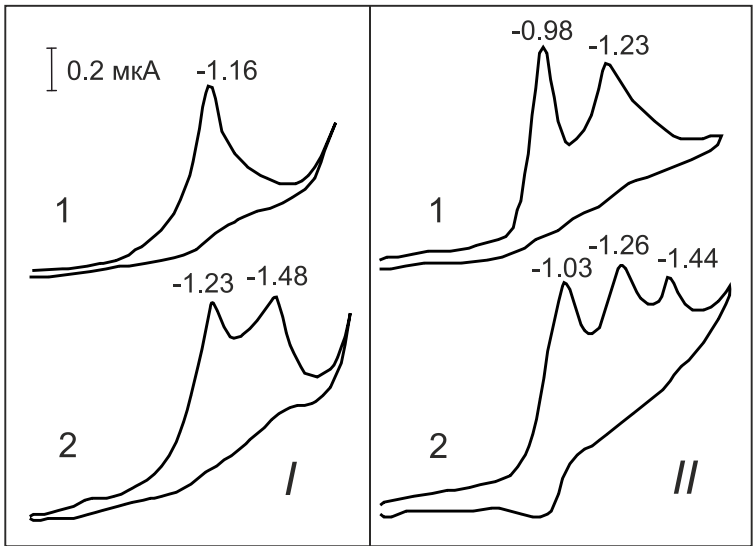

Рис. 4. Полярограми у розчинах КО при pH 6.2 (I) і pH 8.3 (II) за відсутності (1) і за наявності (2) Ga(III); $C_{КО} = C_{Ga(III)} = 4\cdot10^{-5}$ М, V = 0.5 В/с

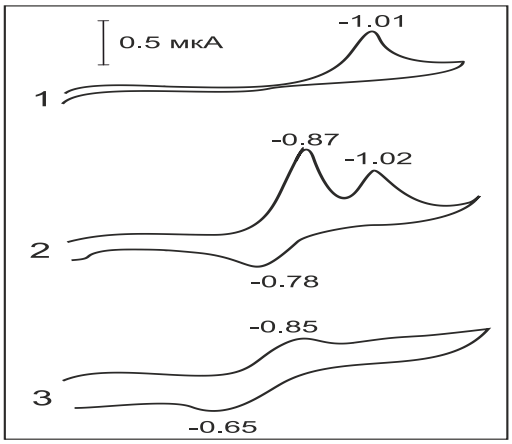

Рис. 5. Полярограми у розчинах ГКЧ при pH 6.0 за відсутності (1) і за наявності (2) Eu(III), а також полярограма Eu(III) на фоні буферного розчину (3); $C_{ГКЧ} = C_{Eu(III)} = 4\cdot10^{-5}$ М, V=0.5 В/с

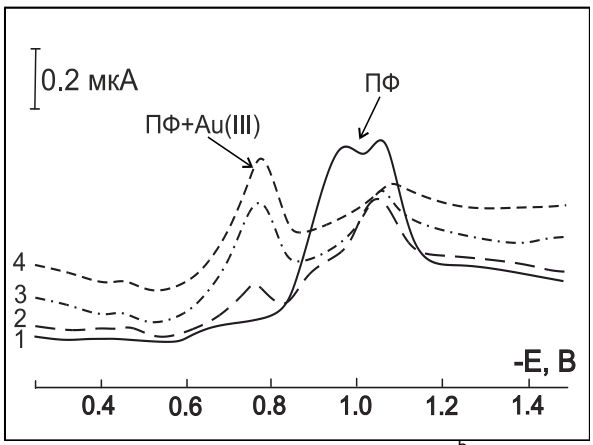

Рис. 6. Полярограми у розчині $4\cdot10^{-5}$ М ПФ при pH=8.3 за відсутності Au(III) (*1*) і за наявності Au(III) $4\cdot10^{-6}$ М (*2*); $8\cdot10^{-6}$ М (*3*) і $1.2\ 10^{-5}$ М (*4*).

Таблиця 2. Метрологічні характеристики визначення іонів деяких металів за допомогою ТФБ у модельних розчинах, $C_{ТФБ} = 8 \cdot 10^{-5}$ М

Аналіт	ТФБ	pH	Межі лінійності $(C_1–C_2)\cdot 10^5$, М	Рівняння графіка	$C_н \cdot 10^6$, М	S_r	R
Ga	БПЧ	2.5	0.4 – 8	$I=0.9+1.1\cdot 10^5 C$	3.9	0.14	0.9973
		6.0	0.1 – 8	$I=0.7+1.5\cdot 10^5 C$	3.0	0.20	0.9863
Ga	Ал	4.0	0.6 – 8	$I=0.4+3.4\cdot 10^4 C$	9.4	0.13	0.9928
Dy	БПЧ	1.2	0.4 – 4	$I=0.2+2.4\cdot 10^4 C$	4.2	0.03	0.9975
Eu	МТС	6.0	0.1 – 4	$I=0.2+1.2\cdot 10^4 C$	1.6	0.02	0.9993
Au	БПЧ	0.1 М HCl	0.2 – 4	$I=0.1+3.6\cdot 10^4 C$	3.0	0.04	0.9943

Особливо цікавим виявилося відновлення ТФБ з Au(III). За наявності Au(III) у вузьких межах pH від 8.0 до 8.5 для ПФ і за pH<1.3 для БПЧ спостерігали зменшення піків відновлення ТФБ і виникнення нових піків, зміщених анодно відносно піків реагентів на фоні індиферентного електроліту (рис. 6). З підвищенням концентрації Au(III) струм нового піку прямолінійно збільшувався. Однак виявилося, що розчини ПФ з Au(III) нестійкі у часі: впродовж 20 хв забарвлення розчинів поступово зникає, а на полярограмах піки зменшуються. Система БПЧ–Au(III) в середовищі 0.1 М HCl є стабільною у часі: жодних змін на полярограмах впродовж 1 год не спостерігали..

Інтерес до електрохімії ТФБ залишається, хоча ВА застосовують часто як метод дослідження [34-35]. Полярографія і вольтамперометрія – визнаний метод визначення барвників у різноманітних об'єктах [36]. В останні роки з'явилися цікаві роботи, присвячені використанню ТФБ для ВА визначення органічних речовин (антибіотиків, білків) [37-40].

Визначення ґрунтуються на утворенні полярографічно неактивних іонних асоціатів чи супрамолекулярних продуктів (наприклад, з сироватковим альбуміном) і, як наслідок, зменшенні висоти піку відновлення ТФБ.

Отже, трифенілметанові барвники менше використовують у вольтамперометричному аналізі, ніж, наприклад, азобарвники. Головний недолік ТФБ полягає у складному, багатостадійному процесі відновлення, який виявляється багатопіковими полярограмами. Зважаючи на складний малюнок полярограм вільних ТФБ, деколи не вдається надійно зареєструвати піки, пов'язані з перетворенням на електроді комплексних сполук.

Виявлені можливості використання ТФБ не завжди реалізовані у придатних аналітичних методиках. Однак поєднання селективного комплексоутворення ТФБ з сучасними вольтамперометричними техніками і математичними методами обробки аналітичного сигналу дає змогу суттєво підвищити селективність і чутливість аналізу.

Перспективним також залишається розроблення методик ВА визначення органічних речовин, які б ґрунтувалися на супрамолекулярній взаємодії.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бишоп Э. Индикаторы: 2 ч. Ч. 2. Москва :Мир, 1976. С. 496.

2. Karbovnyck I., Dubenska L., Poperechna N. Computer-based polarograph *Вісн. Львів. ун-ту.* Сер. хім. 2002, 41, 125-128.

3. Abdel-Hamid R., El–Sagher H. M., Rabia M. K. Electrochemical studies on sulfophthaleins. Part 3. Kinetics of electrochemical reduction of xylenol orange and square-wave adsorptive cathodic stripping voltammetry of its lanthanum complex. *Can. J. Chem*. 1997, 75(2), 162-168.

4. Gawryś M., Golimowski J. Sensitive and very selective determination of titanium by adsorptive catalytic stripping voltammetry with methythymol blue, xylenol orange and calcein. *Anal. Chim. Acta*. 2001, 427(1), 55 – 61.

5. Veber M., Csangi L.J. Polarographic study of xylenol orange. *J. Electroanal. Chem*. 1979, 101(3), 419 – 428.

6. Gao X., Zhang M. Studies on the electroanalytical chemistry of rare earth elements. Polarographic catalytic wave of europian – xylenol orange

system. *Sci. Sin. B*. 1982, 25(7), 690 – 697. Цит. за Internet chem. Databases NLM ACS. – CODEN: SSBSEF, CAN 97: 174094 AN 1982: 574094.

7. Meryan V. T. Voltammetric determination of calcium in the presence of xylenol orange. *Bul. Acad. Stiinte Rupub. Mold. Stiinte Biol. Chim*. 1993, (1), 60 – 63. Цит. за Internet chem. Databases NLM ACS. – CODEN: IAMNEN, CAN 119: 84785 AN 1993: 484785.

8. Zhang Qin, Qi Shixue. Polarographic adsorptive complex wave of indium – xylenol orange. *Huaxe Shiji*. 1987, 9(1), 9 – 11. Цит. за Internet chem. Databases NLM ACS. – CODEN: HUSHDR, CAN 106: 226656 AN 1987: 226656.

9. Тимошук О., Харчук Р, Ридчук П. Вольтамперометрія барвників трифенілметанового ряду: еріохромціаніну R, хромазуролу S та ксиленового оранжевого. *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2011, 52, 203-210.

10. Liu Yanmin, Yu Zemu, Wang Erkang. Polarography of chromeasurol S. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*. 1985, 6(1), 9 – 11. Цит. за Internet chem. Databases NLM ACS. – CODEN: KTHPDM, CAN 103: 168563 AN 1985: 568563.

11. Ishida Ryoei, Mizuma Akiko. Polarography of chromeasurol S. *Wippon Kagaku Zasshi* .1969, 90(11), P. 1130 – 1133. Цит. за Internet chem. Databases NLM ACS. – CODEN: NPKZAZ, CAN 72: 62214 AN 1970: 62214.

12. Boodts J.F.C., Rudnytskij R., Romero J.R. The reduction mechanism at the mercury electrode in neutral and alkaline media of an acid hydroxy triphenylmethane dye: Chromazurol S. *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.* 1983, 149 (1–2), 139 – 152.

13. Левицкая Г.Д, Пястка Л.О, Дубас Л.З. Определение европия методом переменнотоковой полярографи в присутствии хромазурола S. *Журн. аналит. химии*. 1998, 53(11), 1180 – 1183.

14. Abdel-Hamid R. Electrochemical studies on sulphonaphthaleins. Part 1. Polarographic reduction of pyrocatechol violet. *J. Electrochem. Soc. India.* 1985, 34 (2), 93 – 96.

15. Abdel-Hamid R. Electrochemical studies on sulphonaphthaleins. Part 2. Electrochemical reduction mechanism of catechol violet in aqueous solutions on a mercury electrode. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2***,** 1996, 4, 691-696.

16. Margit Véber, László J. Csányi . A polarographic study of pyrocatechol violet. *J. Electroanal. Chem.* 1981, 124 (1-2), 221 – 228.

17. Vukomanovic D.V., Page J.A., vanLoon G.W. Voltammetric determination of Al(III) with adsorptive preconcentration of the pyrocatechol violet complex. *Can. J. Chem*. 1991, 69(9), 1418-1426.

18. Jesús Gómez González, Olga Dominguez Renedo, Asunción Alonso Lomillo, Julia Arcos Matinez. Determination of Galium by adsorptive stripping voltammetry. *Talanta*. 2004, 62, 457 – 462

19. Врублевська Т., Тимошук О. Дослідження вольтамперометричної поведінки іонів Ru(IV) в присутності пірокатехіну та пірокатехінового фіолетового. *Вопросы хим. и химич. технол.* 2001, 2, 9-11.

20. Тимошук О., Врублевська Т. Вольтамперометрія пірокатехінового фіолетового в водних розчинах. *Вісн. Ужгород. ун-ту. Сер.хім.* 2001, 6, 77-80.

21. Boodts J.F.C., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H. The reduction mechanism at the mercury electrode in a 0.9 *M* $NaClO_4$+0.1 *M* $HClO_4$ supporting electrolyte of an hydroxytriphenylmethane: Eriochrome Cyanine R. *J. Electroanal. Chem.* 1979, 105(1), 189-203.

22. Тимошук О., Врублевська Т., Ридчук П. Вольтамперометричне визначення Rh(III) за допомогою еріохромціаніну R. *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2006, 47, 87-93.

23. Boodts J.F.C., Custodio R., Romero J.R. The reduction mechanism at the mercury electrode in neutral and alkaline aqueous media of an hydroxytriphenylmethane dye: Eriochrome Azurol B. *J. Electroanal. Chem*. 1982, 139 (1), 143-156.

24. Goel H.C., Singh M., Jha S.K. Polarographic reduction of bromcresol purple. *J. Indian Chem. Soc.* 1978, 56 (8), 819 – 821.

25. Kaye R.C., Stonehill H.I. The polarographic reduction of crystal-violet, brilliant-green, malachite-green and auramine. *J. Chem. Soc*. 1952, 8, 3231–3239.

26. Hall D.A., Sakuma M., Elving P.J. Voltammetric oxidation of triphenylmethane dyes at platinum in liquid sulphur dioxide. *Electrochim*. *Acta*. 1966, 11 (3), 337-350.

27. Sarswat I.P., Sharma C.L., Bembi R., Sharma A. Polarographic reduction of sulphophtalein dyes and studies on their Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) complexes. *Indian J. Chem*. 1980, 19(10), 961 – 963

28. Dixon E.J., Grisley L.M., Sawyer R. The purification of Solochrome Cyanine R. *Analyst*. 1970, 95, 945 – 949.

29. Панталер Р.П., Пуляєва И.В. Очистка хромазурола S и ериохромцианина R для аналитических целей. *Ж. аналит. химии.* 1980, 35 (5), 1021 – 1023.

30. Gao X., Zhang M. Polarographic adsorptive complex of light rare earth metal with tymolphtalexone. *Anal. Chem*. 1984, 56, 1912 – 1916.

31. Gao X. Polarographic analysis of the rare earths: Handbook on the physics and chemistry of the rare earths. North-Holland Physic Publishing: Amsterdam, 1986. V.8. P. 163-201.

32. Врублевська Т.Я., Тимошук О.С. Про механізм виникнення поляро-графічних каталітичних

струмів водню у розчинах рутенію(IV). *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2002, 3, 73-78.

33. Тимошук О., Врублевська Т., Нагорний В. Вольтамперометрія іридію в присутності барвників трифенілметанового ряду. *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2005, 46, 124-129

34. Ricardo E. Palma-Goyes, Fernando L. Guzmán-Duque, Gustavo PeñuelaIgnacio González, Jose L. Nava, Ricardo A. Torres-Palma. Electrochemical degradation of crystal violet with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products. *Chemosphere.* 2010, 81(1), 26–32.

35. Camilo E. La Rotta H., Gustavo P.M.K. Ciniciato, Ernesto R. González. Triphenylmethane dyes, an alternative for mediated electronic transfer systems in glucose oxidase biofuel cells. *Enzyme and Microbial Technol.* 2011, 48 (6–7), 487–497.

36. Bersier P.M., Bersier J. Polarography and voltammetry of dyes and intermediates. *Trends in Anal. Chem.* 1986, 5 (4), 97–102.

37. Xue Liang Wang, Zhang Yu Yu, Kui Jiao Voltammetric studies on the interaction of amikacin with methyl blue and its analytical application. *Chin. Chem. Lett*. 2007, 18 (1), 94–96.

38. Peng Z., Zheng Y.-q. Electrochemical study on the interaction between malachite green and bovine serum albumin (BSA). *Chem. Reagents*. 2009, 31(1), 49-51.

39. Peng Z., Zhang Z.-p., Xue J.-y. Electrochemical Study of the Interaction between Crystal Violet and Bovine Serum Albumin (BSA). *Chem. World* (Shanghai). 2006, 47(2), 78-80.

40. Wei Yongju, Li Kean, Tong Shenyang. Interaction of Bromocresol Green With Serum Albumin in Acid Solution. *Chin. J. Anal. Chem*. 1996, 24(4), 389–391.

41. Vukomanovic D.V., vanLoon G.W. Voltammetric determination of Vanadium with adsorptive preconcentration of the pyrocatechol violet complex. *Talanta*. 1994, 41(3), 387 – 394.

42. Vukomanovic D.V., vanLoon G.W. New methods for trace titanium determination by adsorptive preconcentration voltammetry with pyrocatechol violet. *Fres. J. Anal Chem*. 1994, 350(6), 352–358.

43. Safavi A., Shams E. Determination of trace amounts of copper(II) by adsorptive stripping voltammetry of its complex with pyrogallol red. *Anal. Chim. Acta*. 1999, 385(1-3), 265 – 272.

44. Zhang Qing, Huang Yuying. Polarographic adsorptive waves of alkaline-earth metal complexes with o-cresolphtalexone. *Talanta*. 1987, 34(6), 555 – 559.

45. Jian Liu, Xianlong Wang, Gang Chen, Ning Gan, Shuping Bi Speciation of aluminium(III) in natural waters using differential pulse voltammetry with a PyrocatecholViolet-modified electrode. *Analyst*. 2001,126(8), 1404-1408.

46. Qingguo Wu, Graeme E. Batley. Determination of sub-nanomolar concentrations of lead in sea water by adsorptive stripping voltammetry with xylenol orange. *Anal. Chim. Acta.* 1995, 309(1–3), 95–101.

47. Ensafi Ali A., Khayamian T., Benvidi A., Mirmomtaz E. Simultaneous determination of copper, lead and cadmium by cathodic adsorptive stripping voltammetry using artificial neural network. Anal. Chim. Acta. 2006, 561(1–2), 225–232.