

УДК 543.555

**ИМПЕДАНСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ТИТРОВАНИЯ****© А. В. Сидельников, Д. И. Дубровский, Ф. Х. Кудашева,  
Э. И. Максютова\*, А. А. Тихонова***Башкирский государственный университет  
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.**Тел.: +7 (347) 229 97 12.**\*Email: elzesh@gmail.com*

*Разработана методика импедансометрического определения катионных поверхностно-активных веществ в воде и водно-органических эмульсиях в присутствии минеральных солей, полиакриламида и нефти. Оптимизированы условия получения кривых импедансометрического титрования, оценены метрологические характеристики методики анализа с использованием распределения Стьюдента и метода главных компонент. Показано, что предложенный метод импедансного спектроскопического титрования позволяет анализировать ПАВы в растворах и органических смесях с высокой минерализацией и в присутствии высокомолекулярных соединений.*

**Ключевые слова:** импедансная спектроскопия, поверхностно-активные вещества, хеометрика, олефинсульфонаты натрия, додецилсульфат натрия.

**Обозначения:**

ЦПХ – цетилпиридиний хлористый

АПАВ – анионные поверхностно-активные вещества

КПАВ – катионные поверхностно-активные вещества

**Введение**

Пути повышения селективности методик определения в аналитической химии, как известно, разнообразны. Например, в потенциометрии разрабатывают мембраны для изготовления ионоселективных сенсоров, во многих других методах селективность повышают экстракцией или сорбцией веществ или сочетанием методов. Важнейшими задачами при этом остаются повышение селективности, чувствительности определения веществ при одновременном улучшении характеристик экспрессности, автоматизации для проведения on-line, in-line и at-line анализа. Первостепенно такие задачи необходимо решать при разработке методик определения и контроля загрязнителей, масштабно используемых в промышленности и быту. Одними из таких веществ являются поверхностно-активные вещества. ПАВы нашли широкое применение в производстве косметико-гигиенических препаратов, антистатиков и кондиционеров для тканей, в медицине – в качестве дезинфекционных и антисептических средств, в нефтедобывающей промышленности – в качестве агентов повышения нефтеотдачи.

Для определения АПАВ в водных средах и водно-нефтяных эмульсиях наибольшее распространение получили методы спектрофотометрии и потенциометрии [1–3]. Потенциометрический метод основан на использовании ПАВ-селективных электродов, но имеет ограничения по чувствительности и селективности при анализе многокомпонентных водно-органических сред и водно-нефтяных эмульсий, содержащих вязкие органические компоненты, нефть и т.п. [3, 4]. Для определения АПАВ в таких объектах, как

правило, предварительно разделяют водно-органические смеси для сохранения селективности и стабильности работы сенсорных мембран ПАВ-селективных электродов, что значительно усложняет и удорожает анализ. Спектрофотометрическое определение АПАВ в этих целях применяют реже вследствие присутствия в водно-нефтяных эмульсиях окрашенных и коллоидных частиц, а также рассеивания светового потока из-за наличия гетерогенных фаз [3]. Еще одним недостатком современных методов контроля содержания ПАВ является необходимость использования больших объемов анализируемого раствора и токсичных веществ.

Использование некоторых других методов расширяет возможности определения АПАВ [3, 5], например, при определении низких концентраций ПАВ и малых значениях аналитического сигнала, а также недостаточной селективности отклика ПАВ-чувствительных электродов, когда определение индивидуальных ПАВ в реальных объектах невозможно. К таким методам относится кондуктометрическое титрование, которое применяют при анализе многокомпонентных смесей сложного состава [2, 3].

Перспективен метод импедансной спектроскопии, в основе которого лежит измерение зависимости импеданса электрохимической ячейки от частоты переменного тока [6]. Анализируемые объекты различной природы и состава и протекающие на электродах процессы характеризуются разными зависимостями составляющих импеданса (мнимая и действительная части) от частоты переменного тока, что позволяет использовать метод в аналитических целях для определения ПАВ. Важное преимущество метода – высокая чувствительность измерений, отсутствие требований к селективности электродов, присутствию окрашенных компонентов, наличию гетерогенных фаз и др.

С использованием хеометрического метода главных компонент (МГК) в настоящей работе апробирована методика определения катионных ПАВ

методом импедансной спектроскопии. С применением распределения Стьюдента оценена прецизионность анализа ПАВ в присутствии минеральных солей, поликарбиламида, широко используемого в нефтедобывающей промышленности, и разных по составу нефтей.

### Материалы и методы

В качестве анализируемых ПАВ использовали хлорид цетилпиридиния. Для приготовления растворов КПАВ 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1% взвешивали на аналитических весах навески массами 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1 г ЦПХ (ч.), количественно переносили их в мерные колбы объемом 100.00 мл и доводили до метки дистиллированной водой.

Для приготовления раствора 1% АПАВ взвешивали на аналитических весах навеску массой 1 г сульфоната натрия, количественно переносили в мерную колбу на 100.00 мл и доводили до метки дистиллированной водой.

Для приготовления растворов полимера 500, 1000, 2000 ppm взвешивали на аналитических весах навески массами 0.025, 0.05, 0.1 г полиакриламида, количественно переносили их в мерные колбы объемом 50.00 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Растворы отстаивались для набухания полимера в течение 24 часов.

Для приготовления растворов хлорида калия 0.007, 0.015, 0.03, 0.05% взвешивали на аналитических весах навески массами 0.35, 2.5, 1.5, 2.5 г, количественно переносили их в мерные колбы объемом 50.00 мл и доводили до метки дистиллированной водой.

Использовали два образца нефти, групповой углеродный состав и плотность которых приведены в табл. 1.

Исследуемую смесь для анализа влияния полимера готовили непосредственно перед экспериментом в электрохимической ячейке, путем смешивания 5 мл КПАВ и 5 мл полимера, с дальнейшим перемешиванием на магнитной мешалке.

Исследуемую смесь для анализа влияния минерализации готовили непосредственно перед экспериментом в электрохимической ячейке, путем смешивания 5 мл КПАВ и 5 мл хлорида калия, с дальнейшим перемешиванием на магнитной мешалке.

Исследуемую смесь для анализа влияния нефти готовили непосредственно перед экспериментом в электрохимической ячейке, путем смешивания 5 мл КПАВ, 5 мл дистиллированной воды и 0.1, 0.3; 0.5, 0.7, 0.9 мл нефти, с дальнейшим перемешиванием на магнитной мешалке.

Для импедансометрического титрования использовали трехэлектродную ячейку с индикаторным, вспомогательным электродами и противоэлектродом, каждый из которых изготавливали из нержавеющей стали с площадью поверхности 125 мм<sup>2</sup>, длиной 50 мм и толщиной 0.8 мм (рис. 1).

Спектры импеданса регистрировали на импедансометре «Элинс» Z500P (Elins, Черноголовка, <http://elins.su/product/potentiostat-impedance>) в диапазоне частот переменного тока от 50 Гц до 300 КГц

с амплитудой 100 мВ при нулевом потенциале индикаторного электрода с постоянным перемешиванием на магнитной мешалке. Подача титранта производилась механическим дозатором, который калибровался перед экспериментом с использованием аналитических весов. Время между добавлением дозы титранта и снятием спектра составляет 30 с. Время снятия одного спектра при данных характеристиках составляет 10–15 с.

Таблица 1

| Характеристики образцов нефти  |            |            |
|--------------------------------|------------|------------|
| Групповой углеродный состав, % |            |            |
| Соединения                     | Образец №1 | Образец №2 |
| Парафино-нафтеновые            | 36.9       | 36.5       |
| – моноциклические              | 17.1       | 21.7       |
| Ароматические                  | 8.0        | 8.3        |
| – бициклические                | 23.3       | 19.5       |
| – тяжелые                      | 4.3        | 4.5        |
| Смолы                          | 7.8        | 7.7        |
| – спиртобензольные             | 2.6        | 1.8        |
| Асфальтены                     |            |            |
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>   |            |            |
| Образец №1                     | 908.8      | Образец №2 |
|                                |            | 878.7      |

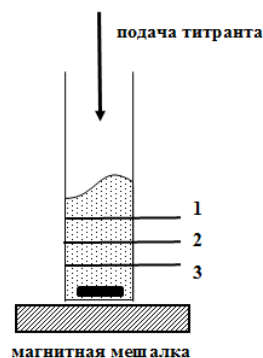


Рис. 1. Ячейка для импедансометрического титрования: 1 – противоэлектрод, 2 – рабочий электрод, 3 – вспомогательный электрод.

Первичные данные спектра импеданса получали в текстовом файле (.txt), который содержит значения действительной и мнимой составляющей спектра. Далее файл экспортируют в Microsoft Excel. Массив данных форматируется таким образом, чтобы в одном столбце содержались данные действительной составляющей и под ней следом мнимой. Количество столбцов определяется количеством спектров в титровании и равно числу доз титранта в процессе титрования. Число строк характеризует количество точек в одном спектре. С учетом количества доз (10–15) конечный массив данных будет составлять 2000–3000 значений импеданса.

Для обработки большого массива данных использовали метод главных компонент с помощью программного обеспечения Chemometrics Add-In для Microsoft Excel [7]. В процессе подготовки для

построения математической модели провели шкалирование, что включает в себя центрирование данных. Для получения данных о титровании достаточно было использовать две первые главные компоненты. Методом для проверки математической модели использовали Lavege Correction.

### Результаты и обсуждение

В основе предложенного метода импедансного спектроскопического титрования лежит взаимодействие АПАВ с КПАВ с образованием ионных ассоциатов:



Наряду с уменьшением концентрации КПАВ образование ионных ассоциатов отражается на кривых зависимости мнимой ( $Im$ ) и действительной ( $Re$ ) составляющих импеданса (годограф импеданса) от частоты переменного тока (рис. 2 и 3).

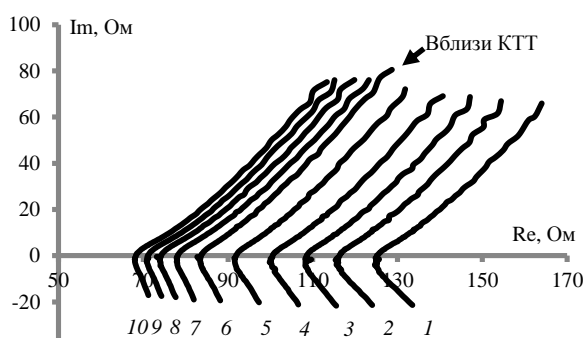


Рис. 2. Спектры импеданса при титровании 0.09% (масс.) раствора ЦПХ,  $V_T$ , мл: 1–0.18, 2–0.36, 3–0.54, 4–0.72, 5–0.9, 6–1.08 (КТТ), 7–1.26, 8–1.44, 9–1.62, 10–1.8.

На рис. 2 видно, что в ходе титрования наблюдается последовательное смещение спектров импеданса, обусловленное изменением сопротивления раствора при добавлении титранта. До точки эквивалентности наблюдается большой шаг смещения кривых, что связано с уменьшением содержания ионного ПАВ в растворе и превращения его в менее подвижный ионный ассоциат.

Известно [8], что спектры импеданса в случае различных процессов, протекающих в электрохимической ячейке (перенос заряда, полубесконечная квазисферическая диффузия, а также диффузия в конечной области с «отражающими» граничными условиями, нефарадеевские процессы в условиях сорбции-десорбции вещества на электроде, смешанный адсорбционно-диффузионный контроль и др.), имеют различный вид. Так в работах [9, 10] с помощью импедансной спектроскопии по частотной зависимости адмитанса (мнимая составляющая) при более отрицательных потенциалах, чем потенциал пика сорбции-десорбции изучена кинетика адсорбции децилсульфата натрия на поверхности ртутного электрода. Установлено, что диффузия децилсульфата натрия является скоростью определяющей стадией процесса адсорбции ниже и выше критической концентрации мицеллообразования. Таким образом,

протекание любых процессов в ячейке (на поверхности электрода, в двойном электрическом слое, в растворе и т. п.) влияет не только на абсолютные значения импеданса, как при обычном кондуктометрическом титровании, но и на форму годографа импеданса, которая отражает природу протекающих процессов. В динамических условиях протекания реакции между катионным и анионным ПАВ изменяются как количественные соотношения компонентов раствора, так и его качественный состав, что отражается на мнимой и действительной составляющих импеданса.

Изучая изменение мнимой и действительной составляющей в процессе титрования можно отметить, что характер кривых при разных частотах переменчив – наблюдаются разные наклоны, форма и монотонность кривых, которые зависят как от природы импеданса, так и от частоты переменного тока (рис. 3).

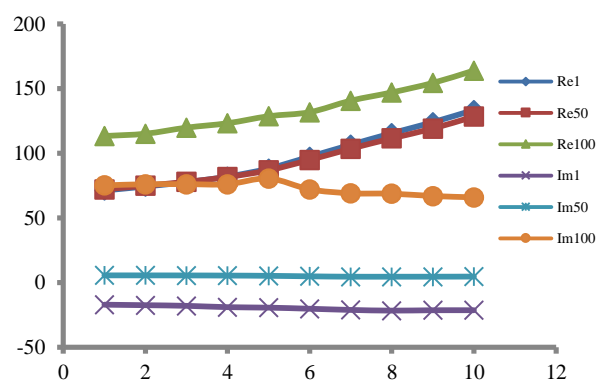


Рис. 3. Зависимость импеданса от доз титранта при титровании 0.09% раствора КПАВ.  $Re$  ( $Im$ ) – действительная и мнимая составляющая импеданса; 1, 50, 100 – номер точки в спектре импеданса, которым соответствуют частоты переменного тока 300 КГц, 4 КГц, 50 Гц.

Ранее в статье [11] показано, что изменение импеданса системы в ходе титрования описывается зависимостями, во многом похожими на кривые кондуктометрического титрования [12] – имеются участки уменьшения и увеличения импеданса. Так как спектр импеданса, полученный после добавления аликвоты титранта, представляет собой не одно значение, а массив экспериментальных данных, для его обработки использовали проекционный метод хемометрики – метод главных компонент [7], который позволяет выявить внутренние закономерности, характерные для массива данных, и использовать их в аналитических целях. Методом главных компонент спектры мнимой и действительной составляющих импеданса после преобразования представляли в виде точек в многомерном пространстве и проецировали их на первую главную компоненту, построенную вдоль максимального изменения данных эксперимента. Затем строили следующую главную компоненту, которая ортогональна первой и направлена вдоль следующего по величине изменения многомерных данных, и т. д. С помощью указанной хемометрической операции осуществляли сжатие экспериментальных данных: из 100 сигналов импеданса

для каждого спектра получали две обобщенные координаты – точки на плоскости ГК1 и ГК2 (рис. 4).

Из графических данных на рис. 4 следует, что в большинстве случаев спектры импеданса, преобразованные методом МГК, образуют кривые с характерным переломом вблизи точки эквивалентности как для мнимой, так и действительной составляющей импеданса. Область перегиба совпадает с моментом достижения состояния эквивалентности – минимального содержания в растворе ионных ПАВ. В исследуемом диапазоне концентраций информация о достижении точки эквивалентности на графике счетов при МГК-моделировании раскрывается чаще всего второй главной компонентой (объясненная дисперсия варьирует от 0.01 до 20%, а в редких случаях и до 40% в зависимости от сложности состава исследуемого раствора). Первая главная компонента связана с изменением общего сопротивления раствора (объясненная дисперсия принимает чаще большие значения от 60 до 99%).

Для установления степени влияния мешающих факторов и оценки прецизионности провели титрование ПАВ в присутствии хлорида калия и полиакриламида. Хлорид калия – стандартный раствор для моделирования растворов с разной минерализацией, полиакриламид – полимер, который чаще используется при нефтевытеснении. Результаты статистической обработки представлены в табл. 2.

Данные табл. 2 указывают на отсутствие систематической ошибки в результатах определения

КПАВ в присутствии полимера и при минерализации раствора от 1 до 50 г/л. Относительное стандартное отклонение не превышает 0.07. Концентрационная зависимость объема КТТ от концентрации цетилпиридиния в нефти представлена на рис. 5.

Таблица 2

Результаты определения хлорида цетилпиридиния в присутствии хлорида калия и полиакриламида ( $w(\text{ЦПХ}) = 0.5\% \text{ масс.}$ ,  $P = 0.95$ ,  $n = 5$ )

| № п/п | Мешающий компонент | Концентрация | Найдено цетилпиридиния, % масс. | Sr   |
|-------|--------------------|--------------|---------------------------------|------|
| 1.1   | Полиакриламид      | 500 ppm      | $0.049 \pm 0.002$               | 0.03 |
| 1.2   |                    | 1000 ppm     | $0.051 \pm 0.001$               | 0.02 |
| 1.3   |                    | 2000 ppm     | $0.048 \pm 0.003$               |      |
| 2.1   | KCl                | 1 г/л        | $0.049 \pm 0.002$               | 0.03 |
| 2.2   |                    | 5 г/л        | $0.047 \pm 0.004$               | 0.07 |
| 2.3   |                    | 10 г/л       | $0.048 \pm 0.003$               | 0.05 |
| 2.4   |                    | 30 г/л       | $0.051 \pm 0.001$               | 0.02 |
| 2.5   |                    | 50 г/л       | $0.052 \pm 0.003$               | 0.05 |

При коэффициенте корреляции 0.99 отсечение по оси ординаты отсутствует, что свидетельствует о правильности выбранных условий титрования ПАВ в присутствии органических примесей нефти.

Влияние нефти на прецизионность метода определения ПАВ оценили методом варьирования

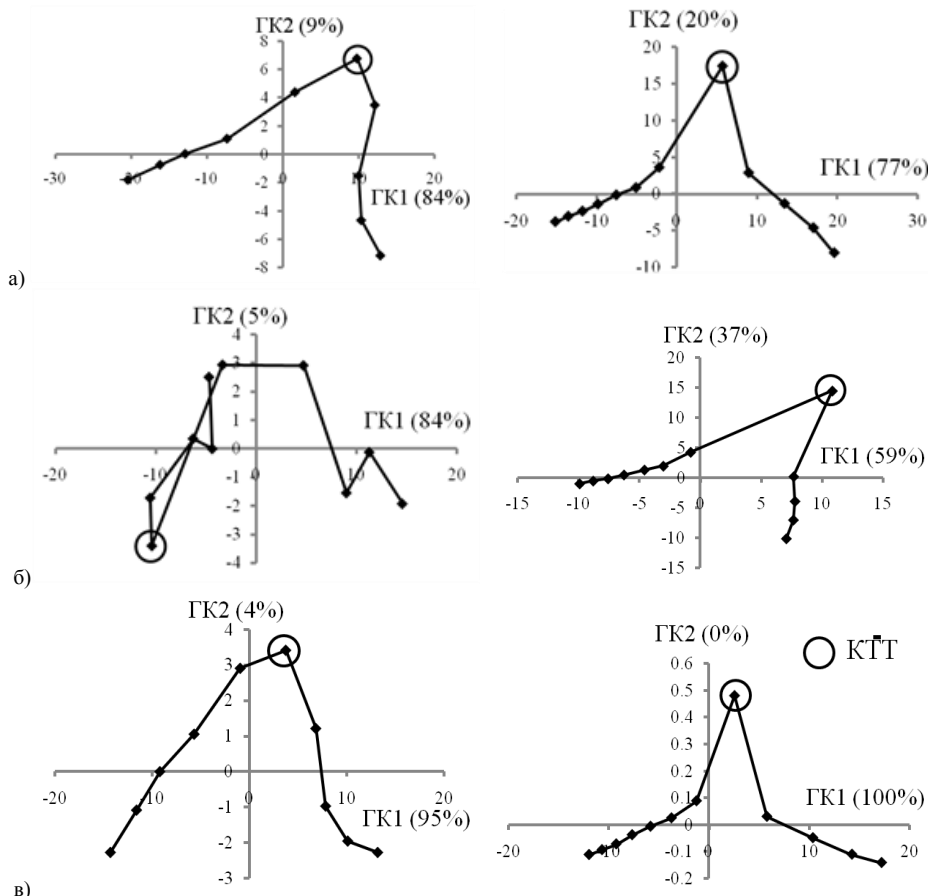


Рис. 4. Графики счетов МГК-моделирования спектров импеданса при титровании цетилпиридиния хлорида по данным: а) Re + Im, б) Im, в) Re.

проб с разным содержанием нефти в эмульсиях (табл. 3).

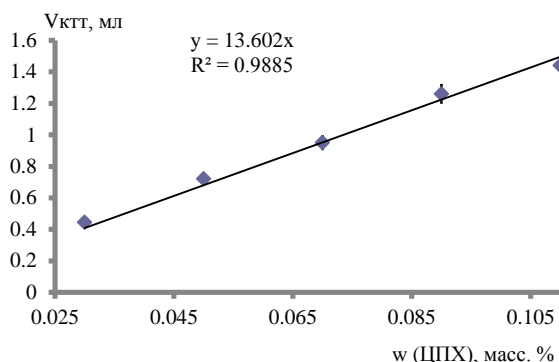


Рис. 5. Концентрационная зависимость объема КТТ от содержания ЦПХ в присутствии 0.1 г нефти №2.

Таблица 3

Результаты определения хлорида цетилпиридиния в нефтяной эмульсии (w(ЦПХ) = 0.5% масс., P = 0.95, n = 5)

| № п/п    | Масса нефти, г/10 г воды | Объясненные дисперсии GK1/GK2 | Найдено ЦПХ, масс. % | Sr   |
|----------|--------------------------|-------------------------------|----------------------|------|
| Нефть №1 |                          |                               |                      |      |
| 1        | 0.1                      | 80/20                         | 0.49                 | 0.04 |
| 2        | 0.3                      | 95/5                          | 0.49                 | 0.04 |
| 3        | 0.5                      | 90/10                         | 0.51                 | 0.06 |
| 4        | 0.7                      | 70/30                         | 0.50                 | 0.07 |
| 5        | 0.9                      | 80/20                         | 0.52                 | 0.07 |
| Нефть №2 |                          |                               |                      |      |
| 1        | 0.1                      | 87/13                         | 0.48                 | 0.03 |
| 2        | 0.3                      | 85/15                         | 0.49                 | 0.03 |
| 3        | 0.5                      | 90/10                         | 0.51                 | 0.04 |
| 4        | 0.7                      | 74/26                         | 0.48                 | 0.04 |
| 5        | 0.9                      | 81/19                         | 0.47                 | 0.08 |

### Выводы

Таким образом, с использованием предложенного подхода возможно анализировать маленькие по объему пробы – до 0.1 г в присутствии избытка нефти и с высокой (до 50 г/л) минерализации растворов. Точность определения ПАВ в предложенном способе определяется точностью заданного объема дозы титранта. Результаты анализа свидетельствуют об отсутствии систематической составляющей, как в присутствии органических примесей, так и в отсутствии их (полимера и нефти), а относительная погрешность определения не превышает 5%.

Важным преимуществом метода импедансного спектроскопического титрования перед кондуктометрическим и потенциометрическим методами является возможность варьирования селективности отклика изменением диапазона частот переменного тока и потенциала электрода. Не менее важна высо-

кая скорость регистрации импеданса ячейки в отличие от потенциометрии, где состояние равновесного потенциала достигается в течение нескольких минут. Существуют перспективы разработки высокочувствительных экспрессных способов определения ПАВ и других микрокомпонентов не только в гомогенных системах, но и на границах раздела фаз (мицеллы, наночастицы и др.) в растворах сложного состава. Весьма перспективно применение предложенного метода определения КПАВ в фармацевтике. Как известно, КПАВ обладают бактерицидной активностью (например, диметилцетилбензиламмония хлорид, цетилтриметиламмония хлорид), в связи с чем нашли применение в медицине. Однако КПАВ способны взаимодействовать со многими лекарственными компонентами, что требует осторожного применения. Таким образом, на основе предложенного способа определения катионных ПАВ возможно создание высокочувствительных сенсоров для контроля качества фармацевтических средств.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант №17-43-020232 р-Поволжье-а.

### ЛИТЕРАТУРА

- Sanchez J., Valle M. Determination of Anionic Surfactants Employing Potentiometric Sensors – A Review // Crit. Rev. Anal. Chem. 2005. Vol. 35. No 1. Pp. 15–29.
- Kulapina E. G., Chernova R. K., Makarova N. M., Pogorelova E. S. Methods for determining synthetic surfactants // Rev. J. Chem. 2013. Vol. 3. No 4. Pp. 323–362.
- Bazel Ya. R., Antal I. P., Lavra V. M., Kormosh Zh. A. Methods for the determination of anionic surfactants // J. Analyt. Chem. 2014. Vol. 69. No 3. Pp. 211–236.
- Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия, 2004. 240 с.
- Сумина Е. Г., Штыков С. Н., Тюрина Н. В. Поверхностно-активные вещества в тонкослойной хроматографии // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. №8. С. 808–818.
- Barsoukov E., Macdonald J. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. N. Y.: Wiley, 2005. 616 p.
- Pomerantsev A. L. Chemometrics in Excel. N. Y.: Wiley, 2014. 336 p.
- Retter U., Lohse H. Electrochemical impedance spectroscopy // Electroanalytical Methods, Guide to Experiments and Applications / Ed. F. Scholz, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002. Pp. 149–166.
- Vollhardt D., Modrow U., Retter U., Jehring H., Siegler K. Investigations on adsorption kinetics of sodium decyl sulphate at the mercury/electrolyte interface: Part I. Examination of different models for the adsorption process by non-linear regression analysis // J. Electroanal. Chem. 1981. Vol. 125. No 1. Pp. 149–156.
- Vollhardt D., Retter U., Szulzewsky K., Jehring H., Lohse H., Siegler K. Investigations on adsorption kinetics of sodium decyl sulphate at the mercury/electrolyte interface: Part II. Effect of bulk concentration // J. Electroanal. Chem. 1981. Vol. 125. No 1. Pp. 157–166.
- Sidelnikov A. V., Bikmeev D. M., Dubrovskii D. I., Kudasheva F. Kh., Maistrenko V. N. Determination of anionic surfactants using methods of impedance spectroscopy and chemometrics // J. Analyt. Chem. 2015. Vol. 70. No 7. Pp. 837–842.
- Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяселев М. Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир: Бинном ЛЗ, 2003. 592 с.

Поступила в редакцию 03.05.2017 г.

## IMPEDIMETRIC DETERMINATION OF CATION SURFACTANTS BY TITRATION METHOD

© A. V. Sidelnikov, D. I. Dubrovskiy, F. Kh. Kudasheva,  
E. I. Maksyutova\*, A. A. Tikhonova

*Bashkir State University  
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Phone: +7 (347) 229 97 12.*

*\*Email: elzesh@gmail.com*

The method of impedimetric determination of cationic surfactants in water and water-organic emulsions in the presence of mineral salts, polyacrylamide, and oil has been developed. The conditions of obtaining impedimetric titration curves are optimized; metrological characteristics of the analysis methodology using the Student's distribution and the method of principal components are estimated. It is shown that the proposed method of impedimetric titration can be used to analyze surfactants in solutions and organic mixtures with high mineralization and in the presence of high-molecular compounds. Using the proposed approach, it is possible to analyze small samples by volume – up to 0.1 g in the presence of excess oil and with high (up to 50 g/l) mineralization of solutions. The accuracy of the determination of surfactants in the proposed method is determined by the accuracy of the assigned dose volume of the titrant. The results of the analysis testify to the absence of a systematic component, both in the presence of organic impurities, and in the absence of them (polymer and oil), and the relative error in determination does not exceed 5%. There are prospects for the development of highly sensitive, rapid methods for determining surfactants and other micro-components, not only in homogeneous systems, but also at the phase interfaces (micelles, nanoparticles, etc.) in complex composition solutions.

**Keywords:** impedance spectroscopy, surfactants, chemometrics, sodium olefin sulfonates, sodium dodecyl sulfate.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at [bulletin\\_bsu@mail.ru](mailto:bulletin_bsu@mail.ru) if you need translation of the article.

## REFERENCES

1. Sanchez J., Valle M. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2005. Vol. 35. No 1. Pp. 15–29.
2. Kulapina E. G., Chernova R. K., Makarova N. M., Pogorelova E. S. *Rev. J. Chem.* 2013. Vol. 3. No 4. Pp. 323–362.
3. Bazel Ya. R., Antal I. P., Lavra V. M., Kormosh Zh. A. *J. Analyt. Chem.* 2014. Vol. 69. No 3. Pp. 211–236.
4. Lange K. R. *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva: sintez, svoistva, analiz, primenenie* [Surfactants: synthesis, properties, analysis, application]. Saint Petersburg: Professiya, 2004.
5. Sumina E. G., Shtykov S. N., Tyurina N. V. *Zhurn. analit. khimii.* 2003. Vol. 58. No. 8. Pp. 808–818.
6. Barsoukov E., Macdonald J. *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications.* N. Y.: Wiley, 2005.
7. Pomerantsev A. L. *Chemometrics in Excel.* N. Y.: Wiley, 2014.
8. Retter U., Lohse H. *Electroanalytical Methods, Guide to Experiments and Applications.* Ed. F. Scholz, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002. Pp. 149–166.
9. Vollhardt D., Modrow U., Retter U., Jehring H., Siegler K. J. *Electroanal. Chem.* 1981. Vol. 125. No 1. Pp. 149–156.
10. Vollhardt D., Retter U., Szulzewsky K., Jehring H., Lohse H., Siegler K. J. *Electroanal. Chem.* 1981. Vol. 125. No 1. Pp. 157–166.
11. Sidelnikov A. V., Bikmeev D. M., Dubrovskii D. I., Kudasheva F. Kh., Maistrenko V. N. *J. Analyt. Chem.* 2015. Vol. 70. No 7. Pp. 837–842.
12. Budnikov G. K., Maistrenko V. N., Vyaselev M. R. *Osnovy sovremennogo elektrokhimicheskogo analiza* [Basics of modern electrochemical analysis]. Moscow: Mir: Binom LZ, 2003.

*Received 03.05.2017.*