

POMIARY WOLTAMPEROMETRYCZNE

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z metodami woltamperometrycznymi służącymi do charakterystyki pracy biosensorów w zadanym zakresie potencjałów.

Zakres wymaganych wiadomości

1. Charakterystyka ogólna woltamperometrii.
2. Układy elektrodowe.
 - 2.1 Elektroda pracująca.
 - 2.2 Elektroda odniesienia.
 - 2.3 Elektroda pomocnicza.
3. Roztwory elektrolityczne.
4. Aparatura do pomiarów woltamperometrycznych.
5. Podstawy fizykochemiczne.
6. Techniki woltamperometryczne.
7. Woltamogram i jego interpretacja.
8. Przebieg ćwiczenia.
 - 8.1. Stanowisko pomiarowe.
 - 8.2. Wykonanie ćwiczenia.
 - 8.3. Opracowanie wyników.

1. Charakterystyka ogólna woltamperometrii.

Metody woltamperometryczne, ze względu na swoje liczne zalety, są narzędziem, po które chętnie sięgają współcześni naukowcy. Cechują się wysoką czułością, selektywnością w odniesieniu do cząsteczek elektroaktywnych, szerokim zakresem liniowości, przenośną i tanią aparaturą i dużą różnorodnością stosowanych elektrod. Dzięki temu możliwe są oznaczenia bardzo małych stężeń w bardzo małych próbkach.

W pomiarach bada się zależność natężenia prądu elektrycznego od przyłożonego napięcia lub potencjału elektrody. Zmiana potencjału powoduje, że cząsteczki chemicznie pobierają lub pozbywają się elektronu, co oznacza, że mogą ulegać procesom utleniania i redukcji. W wyniku tego płynie prąd elektryczny, który zależy od szybkości, z jaką elektrony przemieszczają się na styku elektroda-roztwór.

Pomiar prowadzony jest w tak dobranych warunkach, aby mierzony prąd odzwierciedlał przebieg procesu. Aby proces przebiegał prawidłowo muszą być spełnione następujące warunki:

- procesy będące podstawą pomiaru przebiegają na elektrodzie pracującej, która ma niewielką powierzchnię i jest elektrodą polaryzowalną. Niewielka powierzchnia zapewnia, że mierzone prądy są małe, a ilość analitu ulegającego redukcji jest tak mała, że nawet wielokrotne powtarzanie pomiaru nie powoduje zauważalnej zmiany jego stężenia.
- druga elektroda w układzie to odwracalna i niepolaryzowalna elektroda odniesienia o powierzchni na tyle dużej, by przepływający przez nią prąd nie powodował zmiany jej potencjału. Jeżeli nie jest to możliwe do spełnienia stosowany jest dodatkowy układ elektroniczny – potencjostat i trzecia elektroda pomocnicza, przez którą przepływa prąd.
- potencjał elektrody pracującej jest zmieniany w trakcie pomiaru zgodnie z programem wynikającym ze stosowanej techniki, a mierzony prąd jest rejestrowany w postaci zależności od przyłożonego napięcia tworząc krzywą o kształcie fali lub piku nazywaną *woltamogramem*.

2. Układy elektrodowe.

Obecnie najczęściej wykonuje się pomiary w układzie trójelektrodowym z elektrodą pracującą, elektrodą odniesienia i elektrodą pomocniczą. Układ taki wymaga zastosowania potencjostatu, w który zwykle wbudowany jest analizator elektrochemiczny. Czasem wykorzystuje się układ dwuelektrodowy złożony z elektrody pracującej i elektrody odniesienia. W tym przypadku elektroda odniesienia powinna mieć powierzchnię znacznie większą niż elektroda pracująca.

2.1 Elektroda pracująca.

Elektroda pracująca, na której przebiegają procesy będące podstawą pomiaru, jest elektrodą polaryzowalną. Oznacza to, że w nieobecności depolaryzatora przyjmuje potencjał zewnętrznego źródła napięcia. W zależności od znaku przyłożonego napięcia może być katodą (potencjał ujemny) lub anodą (potencjał dodatni). Zakres polaryzacji elektrody ograniczony jest od strony potencjałów ujemnych rozkładem elektrolitu podstawowego (wydzielaniem wodoru), a od strony potencjałów dodatnich elektrochemicznym rozpuszczaniem materiału elektrody.

Aby stosować elektrodę pracującą w zakresie potencjałów dodatnich stosuje się inne metale szlachetne (Pt, Au, Ag, Ir) lub elektrody węglowe (węgiel szklisty, grafit). Wszystkie te materiały są ciałami stałymi, które umożliwiają z jednej strony nadanie elektrodzie praktycznie dowolnego kształtu, z drugiej jednak powierzchnia elektrody musi być przed pomiarem perfekcyjnie przygotowana. Osiąga się to na drodze mechanicznej poprzez polerowanie (na wodnych zawiesinach Al_2O_3 o granulacji poniżej $1\ \mu\text{m}$) lub w wyjątkowych przypadkach na drodze elektrochemicznej.

2.2 Elektroda odniesienia.

Drugą obok elektrody pracującej niezbędną do przeprowadzenia pomiaru jest elektroda odniesienia. Elektroda ta powinna być niepolaryzowalna tzn. jej potencjał nie powinien ulegać zmianie przy przepływie prądu. W woltamperometrii wykorzystywane są głównie trzy elektrody odniesienia - chlorosrebrowa, kalomelowa i siarczanowa.

2.3 Elektroda pomocnicza.

Jak zostało wspomniane do pomiarów najczęściej stosowany jest układ trójelektrodowy. W tym przypadku elektroda odniesienia nie musi mieć bardzo dużej powierzchni, ponieważ nie przepływa przez nią prąd. Dodatkowa stosowana w tym układzie elektroda - elektroda pomocnicza przyjmuje prąd płynący przez elektrodę pracującą. Wykonywana jest zwykle z metalu szlachetnego (najczęściej platyny) lub węgla szklistego. Należy pamiętać, że na elektrodzie pomocniczej przebiega także reakcja elektrochemiczna, a jej produkty mogą zanieczyścić roztwór badany. Dlatego elektroda ta powinna być okresowo czyszczona.

3. Roztwory elektrolityczne.

Aby pomiar woltamperometryczny mógł być przeprowadzony naczynie musi być wypełnione roztworem (elektrolitem) o wystarczającym przewodnictwie elektrycznym. Elektrolit podstawowy powinien spełniać następujące wymagania:

- powinien zapewniać wystarczająco szeroki zakres potencjałów umożliwiający oznaczenie obecnych w próbce depolaryzatorów,
- nie powinien tworzyć z depolaryzatorami soli nierozpuszczalnych,

Spośród często stosowanych elektrolitów podstawowych wymienić można KCl , KNO_3 , HCl , NaOH oraz bufory amonowy, fosforanowy, octanowy i wiele innych. Od elektrolitu podstawowego zależy położenie piku lub fali na osi potencjałów.

4. Aparatura do pomiarów wolt amperometrycznych.

Wykonanie pomiaru woltamperometrycznego wymaga doprowadzenia do układu elektrod napięcia polaryzującego zmieniającego się zgodnie z programem charakterystycznym dla stosowanej techniki pomiarowej. Jednocześnie musi być dokonywany pomiar prądu przepływającego przez elektrodę pracującą oraz rejestrowana w postaci zależności prądu od napięcia polaryzującego krzywa woltamperometryczna.

Generator napięcia liniowego wytwarza napięcie zmieniające się liniowo z zadaną szybkością (rzędu miliwoltów na sekundę) pomiędzy potencjałem początkowym, a końcowym wybranego zakresu polaryzacji. Potencjostat kontroluje potencjał elektrody pracującej względem elektrody odniesienia. Budowa potencjostatu zapewnia, że prąd przepływa pomiędzy elektrodą pracującą, a elektrodą pomocniczą. Nie przepływa natomiast przez elektrodę odniesienia, dzięki czemu jej potencjał jest stały. Sygnał z układu pomiaru prądu zapisywany jest w funkcji napięcia polaryzującego przez rejestrator.

5. Podstawy fizykochemiczne.

W woltamperometrii sygnałem jest prąd związany z redukcją lub utlenianiem oznaczanej substancji (zwanej **depolaryzatorem**) na elektrodzie pracującej. Proces ten traktowany jako całość podlega prawom elektrolizy. Natomiast chwilowa wielkość przepływającego prądu zależy od szeregu czynników. Zakładając, że potencjał elektrody jest wystarczający do zajścia reakcji elektrodowej wyróżnić można trzy stadia procesu:

- doprowadzenie depolaryzatora do powierzchni elektrody (transport),
- właściwa reakcja elektrodowa polegająca na przeniesieniu n elektronów z elektrody do depolaryzatora (redukcja) lub z depolaryzatora do elektrody (utlenienie),
- produkt reakcji, w zależności od jego postaci chemicznej może być odtransportowany od powierzchni elektrody bądź pozostać na jej powierzchni.

O wielkości prądu decyduje etap najwolniejszy. W warunkach pomiaru woltamperometrycznego nie obserwuje się ustalenia prądu, krzywa ma charakter piku, którego wielkość jest także ograniczona najwolniejszym procesem.

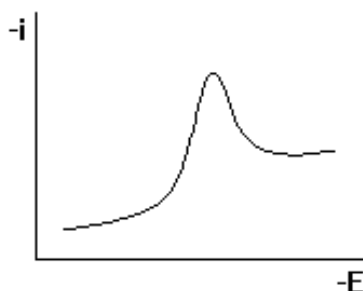
Podstawowym prądem mierzonym w woltamperometrii jest prąd dyfuzyjny. Powstaje on w przypadku, gdy proces elektrodowy jest wystarczająco szybki - nazywamy go wówczas procesem odwracalnym. Zmiana potencjału elektrody pracującej powoduje, że reakcja elektrodowa zaczyna przebiegać i w pobliżu powierzchni elektrody pracującej zaczyna ubywać jonów depolaryzatora. Wytwarza się zatem gradient stężenia depolaryzatora powodujący jego dyfuzję do elektrody. W miarę dalszej zmiany potencjału elektrody, szybkość reakcji wzrasta powodując dalsze obniżenie stężenia przy powierzchni elektrody aż do chwili, gdy stężenie na jej powierzchni spadnie do zera. Od tego momentu reakcji elektrodowej będą ulegały wszystkie docierające do elektrody w jednostce czasu jony depolaryzatora. Dalsza zmiana potencjału elektrody nie powoduje już wzrostu prądu, ponieważ ilość docierających jonów depolaryzatora już nie wzrasta.

6. Techniki woltamperometryczne.

Właściwości analityczne oraz związek mierzonego prądu z parametrami pomiarowymi zależy od programu zmiany napięcia polaryzującego elektrody oraz od sposobu pomiaru prądu. Te dwie charakterystyki tj. program zmian napięcia i sposób pomiaru prądu definiują *technikę woltamperometryczną*. Do analiz analitycznych w celu określenia składu badanej próbki stosowane są następujące metody woltamperometryczne:

6.1 Woltamperometria liniowa lub schodkowa (LSV).

W tej woltamperometrii do elektrody pracującej przykładane jest zmieniające się liniowo lub schodkowo w czasie napięcie. Zastosowanie sygnału schodkowego pozwala wyeliminować z prądu mierzonego niepożądanego prądu tła, powstającego na skutek ładowania warstwy podwójnej. Szybkość zmian napięcia zawiera się zwykle w przedziale 20-100 mV/s. Sygnał schodkowy ma kształt kolejno po sobie następujących skoków napięcia o wysokości 10 mV i czasie trwania 50 ms. Analizowany składnik, który znajduje się w roztworze elektrolitu przechodzi do przestrzeni przyelektrodowej. Gdy potencjał elektrody osiągnie wartość, przy której reakcja elektrodowa przebiega z dużą szybkością, rejestrowany jest pik odpowiedzi prądowej. Wysokość piku jest proporcjonalna do stężenia oznaczonej substancji i szybkości zmian napięcia. Technika jest wykorzystywana do celów badawczych, w których niska granica oznaczalności nie jest wymagana.



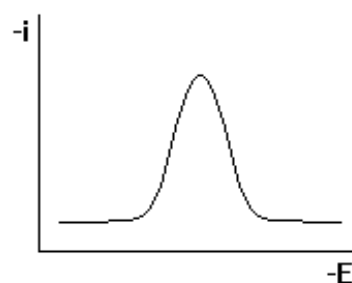
6.2 Woltamperometria pulsowa normalna (NP).

Pulsowe techniki pomiarowe opierają się na pomiarze prądu w funkcji czasu, po impulsowej zmianie potencjału. W woltamperometrii pulsowej normalnej stosuje się impulsy prostokątne o amplitudzie liniowo wzrastającej w czasie, nałożone na stały potencjał początkowy zwany potencjałem odniesienia. Zmierzony prąd jest przekazywany do rejestratora jako stały sygnał aż do czasu, gdy zastąpiony zostanie prądem zmierzonym w czasie trwania następnego impulsu. Na wyjściu otrzymuje się schodkową krzywą w kształcie całki, przedstawiającą zależność prądu od potencjału impulsu. Oznaczalność woltamperometrii pulsowej normalnej wynosi 10^{-7} M, niezależnie od stopnia odwracalności reakcji. Ze względu na to, że odwracalność procesu nie ma wpływu na wartość rejestrowanego prądu granicznego, woltamperometria pulsowa normalna jest odpowiednia do badania parametrów fizykochemicznych nieodwracalnych reakcji elektrodowych.



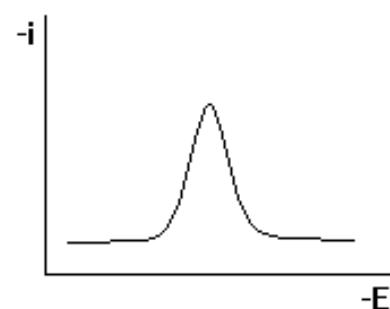
6.3 Woltamperometria pulsowa różnicowa (DP).

W przypadku tej woltamperometrii impulsy o stałej wysokości nałożone są na liniowo (lub schodkowo w nowoczesnych cyfrowych lub skomputeryzowanych instrumentach) zmieniające się napięcie. Prąd próbkowany jest dwukrotnie - przed impulsem i na impulsie a rejestrowana jest ich różnica. Technika impulsowa różnicowa jest najczulszą z omawianych technik woltamperometrycznych i pozwala na osiągnięcie najniższej granicy oznaczalności. Maksymalny prąd pikowy jest wprost proporcjonalny zarówno do stężenia substancji elektroaktywnej jak również do amplitudy impulsów. Oznaczalność tej metody wynosi dla procesów odwracalnych 10^{-8} M i 5×10^{-8} M dla procesów nieodwracalnych. Ten rodzaj woltamperometrii znalazł zastosowanie w oznaczaniu śladowych ilości substancji.



6.4 Woltamperometria zmiennoprądowa sinusoidalna (AC).

Woltamperometria zmiennoprądowa wykorzystuje sinusoidalny sygnał modelujący o małej amplitudzie i określonej częstotliwości nałożony na liniowo i wolno zmieniający się potencjał DC. W typowym eksperymencie przyjmuje się, że amplituda sygnału zawiera się w przedziale od 5mV do 50 mV, a jego częstotliwość od 50 Hz do 100 Hz. Składowa stała całkowitego prądu wyjściowego jest elektronicznie eliminowana, natomiast sygnałem użytecznym jest składowa zmienna prądu przedstawiona w funkcji potencjału stałego. Próg oznaczalności tej metody dla odwracalnych reakcji elektrodowych wynosi około 5×10^{-7} M. Ten rodzaj woltamperometrii umożliwia badanie procesów adsorpcyjno – desorpcyjnych i oznaczanie substancji powierzchniowo czynnych na podstawie pomiaru prądu pojemnościowego. Metoda ta pozwala na badanie procesów redoks, substancji nieorganicznych i organicznych oraz kinetyki procesów elektrodowych. Ta odmiana techniki zmiennoprądowej nazywa się tensametrią.



6.5 Woltamperometria hydrodynamiczna z wirującą elektrodą.

Metoda oparta jest na transporcie masy substratów reakcji i ich produktów. Zaletą tej metody jest wzrost czułości wynikający ze wzrostu efektywności przenoszenia masy substancji elektroaktywnych do elektrody. Pomiarzy mogą być wykonywane z dużą precyzją ze względu na to, że dość szybko osiągany jest stan ustalony systemu. Używana tu wirująca elektroda, może mieć kształt dysku, który wyciąga płyn z głębi celki pomiarowej na jej powierzchnię. Prędkość obrotów powinna być większa niż 10 s^{-1} , lecz na tyle mała, aby utrzymać

przepływ. Z kolei szybkość zmian potencjału elektrody musi być wolna w porównaniu z szybkością obrotów, aby uzyskać stan ustalony układu. Niekiedy do elektrody dyskowej dodaje się niezależną elektrodę pierścieniową, co umożliwia badanie bardziej złożonych reakcji elektrochemicznych. Elektroda pierścieniowa pełni rolę drugiej elektrody pracującej. W takim układzie elektroda dyskowa generuje chemiczne czynne cząsteczki, natomiast elektroda pierścieniowa elektrochemicznie monitoruje przemieszczanie się cząsteczek.

6.6 Woltamperometria hydrodynamiczna z elektrodą przepływową.

Pomiary elektrochemiczne w systemach przepływowych polegają na wymuszeniu określonego stałego potencjału na elektrodzie pracującej i pomiarze prądu w funkcji czasu. Rejestrowany prąd odzwierciedla profil stężenia danego składnika w trakcie przepływu przez celkę pomiarową. Systemy przepływowe znajdują powszechne zastosowanie w laboratoriach klinicznych lub przemysłowych.

6.7 Woltamperometryczne techniki strippingowe.

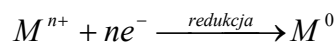
W technikach tych pomiar realizowany jest w dwóch etapach. W pierwszym etapie, nazywanym załadowaniem, na elektrodzie gromadzony jest oznaczany składnik w wyniku:

- elektrolizy - ta technika nazywa się anodową woltamperometrią strippingową (ASV) lub woltamperometrią inwersyjną,
- reakcji elektrodowej prowadzącej do utworzenia trudno rozpuszczalnego związku na powierzchni elektrody - katodowa woltamperometria strippingowa (CSV)

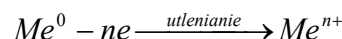
W drugim etapie, nazywanym strippingiem, w wyniku zmiany potencjału elektrody nagromadzony depolaryzator ulega reakcji elektrodowej. W etapie strippingu rejestrowana jest krzywa woltamperometryczna w postaci pików a najczęściej wykorzystywana jest tu technika impulsowa różnicowa lub liniowa.

6.7.1 Anodowa woltamperometria strippingowa (ASV).

W metodzie ASV proces elektrolizy realizowany jest poprzez elektrochemiczną redukcję oznaczanej substancji przy stałym potencjale, połączony z jednoczesnym mieszaniem roztworu. Proces gromadzenia przebiega zgodnie z reakcją:



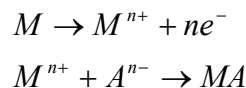
W zależności od charakteru wydzielonego metalu oraz materiału elektrody, ulega on rozpuszczeniu lub tworzy błonę na powierzchni elektrody. Po elektrolitycznym załadowaniu elektroda polaryzowana jest w kierunku anodowym i przy odpowiedniej wartości potencjału, wydzielony metal przechodzi do roztworu (proces ten jest połączony z rejestracją prądu płynącego przez komórkę pomiarową):



Anodowa woltamperometria strippingowa jest najstarszą stosowaną metodą strippingową. Metoda ta dzięki wysokiej czułości, niskiej granicy oznaczalności, znajduje zastosowanie w analizie wielu próbek naturalnych oraz przemysłowych.

6.7.2. Katodowa woltamperometria strippingowa (CSV).

Metoda ta jest lustrzanym odbiciem metody ASV. Proces elektrolizy oznaczanej substancji w tym przypadku polega na tworzeniu trudno rozpuszczalnych soli na powierzchni elektrody. Proces gromadzenia przebiega zgodnie z przedstawionym schematem:



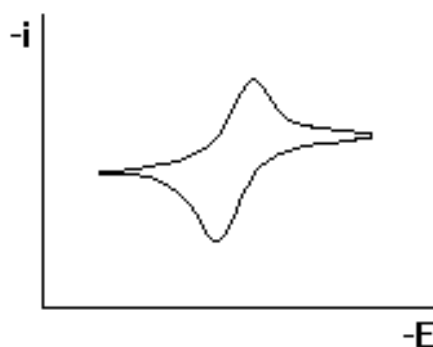
gdzie: M jest materiałem elektrody, A^{n-} jest analitem, a MA jest nierozpuszczalną solą powstałą na powierzchni elektrody.

Wzrost czułości i obniżenie granicy oznaczalności w technikach strippingowych wynika z faktu, że załadowanie następuje na powierzchni lub w objętości elektrody, która jest znikomo mała w stosunku do objętości roztworu. Zatem w metodach strippingowych osiągnąć są bardzo niskie granice oznaczalności sięgające 10^{-9} M dla pospolitych w środowisku metali aż do 10^{-12} M dla substancji nie występujących w środowisku.

6.8. Woltamperometria cykliczna (CV).

Przebieg krzywych woltamperometrycznych przedstawiających zależność natężenia od przyłożonego napięcia dostarcza informacji o jakościowym i ilościowym składzie analizowanego roztworu. W eksperymentach jakościowych i diagnostycznych najczęściej stosuje się woltamperometrię cykliczną.

Woltamperometria cykliczna polega na cyklicznej zmianie potencjału elektrody stałej zanurzonej w stojącym roztworze i na pomiarze powstałego prądu. Sygnał pobudzający jest liniowo zmieniającym się napięciem w kształcie symetrycznego trójkąta między dwiema wartościami nazywanymi potencjałami przełączania. Zakres szybkości zmian potencjału zawarty jest w przedziale od kilku miliwoltów na sekundę do setek wolt na sekundę. Przy zmniejszaniu się potencjału pojawia się pik prądu katodowego (redukcja), natomiast po odwróceniu kierunku zmian potencjału pojawia się pik prądu anodowego (utlenianie). Zmiany potencjału mogą ograniczać się do jednego cyklu, lecz możliwe jest n-krotne powtarzanie cykli pomiarowych. Ważnymi parametrami na cyklicznej krzywej katodowej wolt amperometrycznej są wartości anodowego piku prądu, katodowego piku prądu, potencjału piku anodowego i potencjału katodowego. Woltamperometria cykliczna jest szeroko stosowaną techniką pozwalającą na uzyskanie jakościowych informacji o reakcjach elektrochemicznych, jest często pierwszym eksperymentem w badaniach elektroanalitycznych. W szczególności pozwala ona na szybką lokalizację potencjałów erdoks oraz ocenę wpływu ośrodka, w którym zachodzą procesy redoks.



7. Woltamogram i jego interpretacja.

W wyniku przeprowadzenia eksperymentu woltamperometrycznego uzyskuje się krzywą zależności prądu od napięcia polaryzującego nazywaną woltamogramem. W zależności od zastosowanej techniki pomiarowej krzywa ma charakter fali, symetrycznego piku bądź piku niesymetrycznego. Każda z takich krzywych niesie informację jakościową, ilościową oraz o przebiegu reakcji elektrodowej.

Interpretacja jakościowa. Informacja o rodzaju substancji ulegającej reakcji elektrodowej związana jest z położeniem piku lub fali na osi potencjałów. Położenie to określone jest przez potencjał piku (E_p). Wielkości te są charakterystyczne dla poszczególnych depolaryzatorów, jednak należy podkreślić, że oprócz depolaryzatora na wartość charakterystycznego potencjału ma wpływ użyta elektroda, rodzaj i stężenie elektrolitu podstawowego, obecność substancji kompleksujących, temperatura oraz niektóre parametry pomiarowe takie jak szybkość zmian potencjału elektrody (szybkość polaryzacji) czy amplituda impulsu.

Interpretacja ilościowa woltamogramu związana jest z jego charakterystycznym prądem, którym może być wysokość piku. Stężenie oznaczanego składnika wyznacza się z wielkości prądu metodą kalibracyjną.

8. Przebieg ćwiczenia.

8.1 Stanowisko pomiarowe.

Wszystkie badania elektrochemiczne, sprawdzające działanie biosensora zostaną przeprowadzone przy użyciu potencjostatu Autolab z oprogramowaniem, używając technik woltamperometrycznych. Do eksperymentów chemicznych użyte zostaną elektrody: odniesienia - kalomelowa, pomocnicza - platynowa oraz pracująca - platynowa.

8.2. Wykonanie ćwiczenia.

1. Elektrode pracującą (platynową) należy odłączyć odpowiednio w roztworze propanolu, metanolu i wodzie redestylowanej w płuczce ultradźwiękowej.
2. Przygotowane elektrody: pracującą (platynową), odniesienia (patynową) i pomocniczą (kalomelową) należy podłączyć w układ trójelektrodowy zgodnie ze schematem aparaturowym.
3. Zmontowany układ trójelektrodowy zanurzyć do:
 - a) zlewki zawierającej 20 cm³ roztworu 0,1 M PBS (pH=7,4) zawierającego 1 M KCl, dodać 2 mM żelazocyjanku potasu KFe[CN]₆, 5 mg enzymu (oksydaza glukozy) oraz 5 mM glukozy. Następnie przeprowadzić pomiar zmian wartości natężenia prądu w zależności od zastosowanego zakresu potencjału przy pomocy woltametrii cyklicznej (3 cykle).
Dane: zakres potencjałów: -0,8 V do +0,8 V, prędkość skanowania: 50 mV/s. Dane wyeksportować do Excela. Dodatkowo, tak przygotowany układ należy scharakteryzować za pomocą amperometrii dla stałych wartości potencjałów: -0,6 V, -0,3 V, 0 V, +0,3 V, +0,6 V, czas: 400 s. Dane wyeksportować do Excela.
 - b) analogiczne pomiary elektrochemiczne przeprowadzić dla roztworu z punktu A z dodatkiem 25 mM glukozy.

8.3 Opracowanie wyników.

1. Na podstawie otrzymanych wyników wykreślić woltamogramy zależności natężenia prądu od potencjału i scharakteryzować reakcje, jakie zachodzą na powierzchni elektrody.
2. Porównać otrzymane charakterystyki układu i omówić.
3. Wykreślić krzywą kalibracyjną zmian natężenia prądu w czasie.

Literatura

1. Szyszko E., *Instrumentalne metody analityczne*, PZWL, Warszawa 1982.
2. Cygański A., *Metody elektroanalityczne*, WNT, Warszawa 1991.
3. Bard A., *Electrochemical methods, Fundamental and Applications*, New York, 1980.
4. Torbicz W., *Biopomiary*, Tom2, Akad. Oficyna Wyd. Exit, Warszawa 2001.