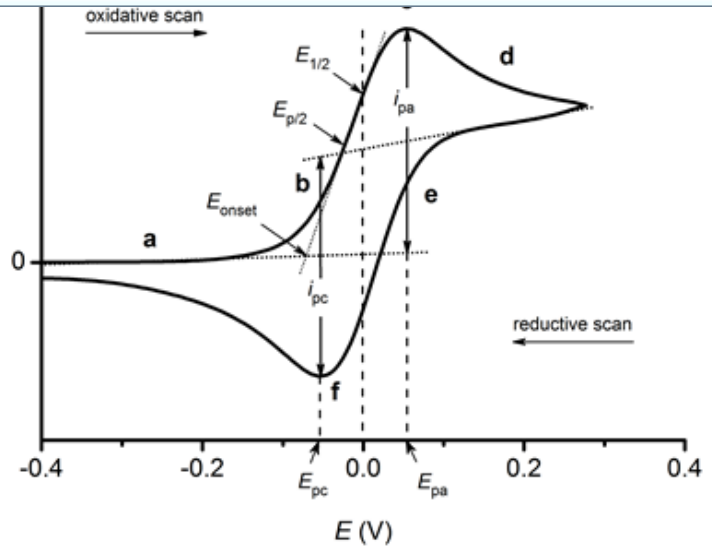
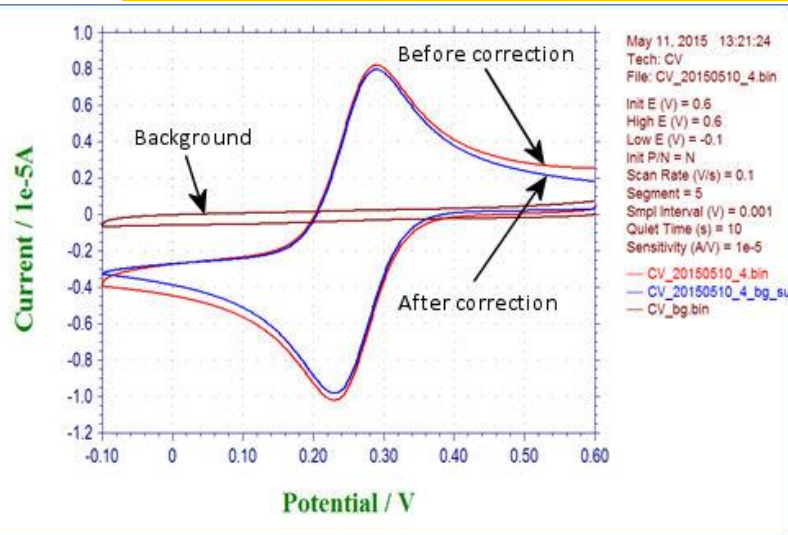


Statistical Methods in Analytical Chemistry and Chemometrics in Voltammetry

Rubin Gulaboski,
Goce Delcev University Stip, Macedonia



Statistics Formula

$$\text{Mean } \bar{x} = \frac{\sum x_i}{N}$$

$$\text{Variance} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N}$$

$$\text{Median} = \begin{cases} \frac{(N+1)^{\text{th}}}{2} \text{ term; when } N \text{ is even} \\ \frac{N^{\text{th}}}{2} \text{ term} + \left(\frac{N}{2} + 1\right) \text{ term} \\ \frac{\quad}{2}; \text{ when } N \text{ is even} \end{cases}$$

Mode = The value in the data set that occurs most frequently

Аналитичките мерења треба да ги
Задоволат пропишаните барања

Аналитичките мерења треба да се извршат со
Техника и инструментација
Соодветна за барањата

Тимот што ги изведува
Аналитичките мерења мора да биде
квалификуван

Треба да има редовни НЕЗАВИСНИ
Контроли на работата во дадена Лабораторија

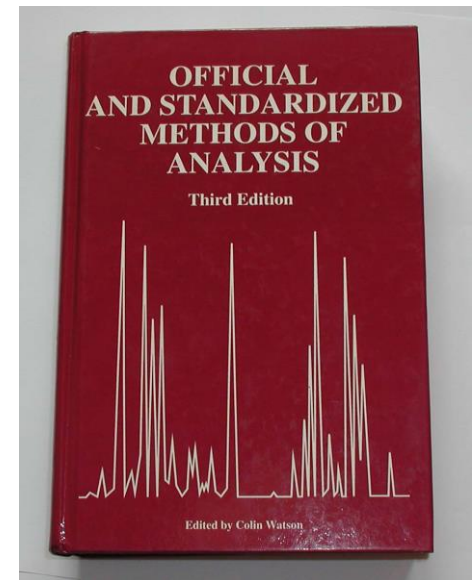
Аналитичките мерења
Изведени на едно место
МОРА да важат
и да се повторливи и во
Други лаборатории

При аналитичките мерења
МОРА да се почитуваат
Воспоставени
Процедури и
протоколи

ИЗБОР на Метода за анализа

Важно е на почеток да разликуваме ‘аналитичка метода’ (што е комбинација од постапки во еден т.н. ‘аналитички процес’) и ‘аналитичка техника’ (што е хемиска или инструментална процедура, што може да доведе до добивање на одфредени податоци). При изборот на аналитичка метода, ние треба да внимаваме при избор на:

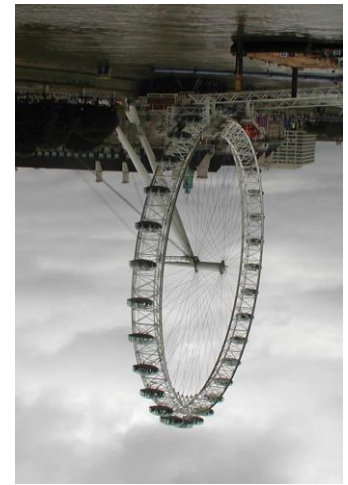
- **тип и количина на примерок за анализа**
- **каков тип на податоци ни требаат (квали или кванти);**
- **Очекувана содржина на аналитот/итие;**
- **прецизност и точност на метода;**
- **можни интерференци;**
- **број на примероци за анализа и ...најважно**
- **Каква инструментација имаш на располагање!**



Најдобро е при
Анализата да
Употребуваш
Т.н.
СТАНДАРДНА
МЕТОДА за анализа
Веќе позната во
Литература и
Разработена
(има протокол)

Разработка на метода и валидација

*‘никогаш не се обидувај да откриеш
топла вода!’*



Во аналитичката хемија, ДОБРО е да ЗНАЕШ
Дали аналитичка метода што сакаш да ја примениш за
Квантитативна анализа на дадена супстанца,
ВЕЌЕ Е ПОЗНАТА, ПОСТОИ, КОИ СЕ НЕЈЗИНИТЕ
МОЖНОСТИ, КОИ СЕ СЛАБИТЕ И ДОБРИТЕ СТРАНИ
НА ТАА МЕТОДА. Значи, пред да почнеш со анализа
ПРОВЕРИ ВО ЛИТЕРАТУРА, За таа супстанца што
Сакаш да ја анализираш (аналитот), КОЈА МЕТОДА
Или МЕТОДИ стојат на располагање, што се веќе
Етаблирани и за кои методи постојат протоколи

Карактеристики на аналитичката метода

Ова се најважни карактеристики на секоја
Аналитичка метода:

осетливост прецизност

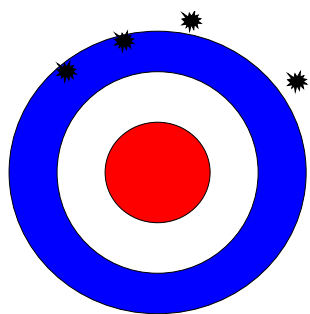
точност **граница на детекција(LoD)**

селективност **регион на линеарност**

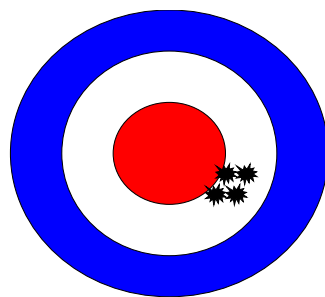
Точност и прецизност



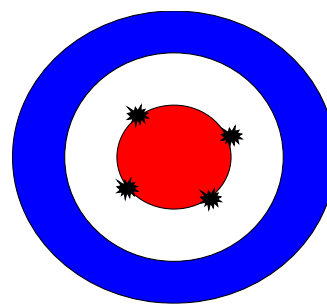
Иако термините **‘точност’** и **‘прецизност’** личат дека се идентични, сепак во аналитичката хемија тие имаат различно Значење што е покажано на дијаграмите подолу



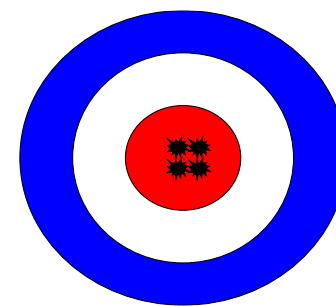
Лоша точност
Лоша прецизност



Добра прецизност
ЛОША точност

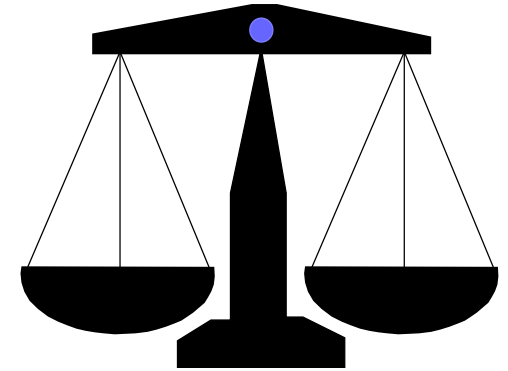


Добра средна точност
Лоша прецизност



Добра точност
Добра прецизност

Точност и прецизност



Точноста може да се
Дефинира
како:

*Блискост на средната вредност од неколку последователни
Мерења до т.н. „вистинска вредност,, на резултатот*

Прецизноста може да се дефинира како:

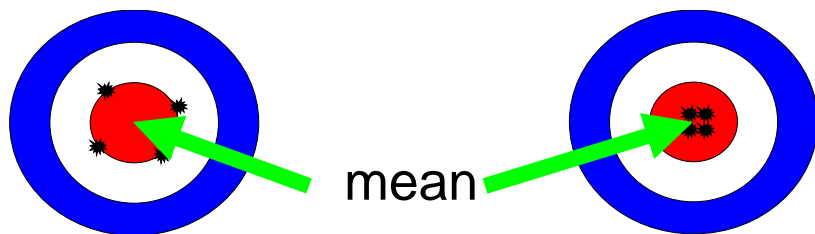
*Распон на добиените резултати од неколку последователни мерења
околу дадена вредност*

Распределбата на последователните мерења
се изразува преку т.н. **Стандардна девијација (s)** или
варијанца (s²)

Случајни и систематски грешки во Аналитичката Хемија

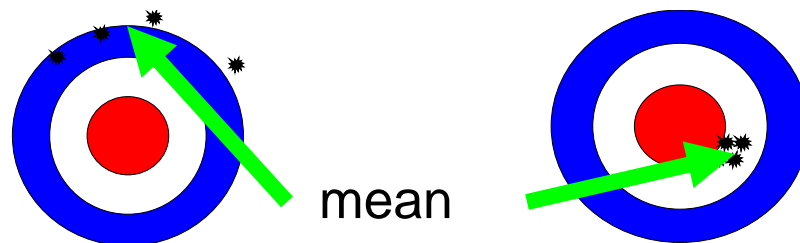
Случајни грешки

Случајни грешки се тие што произлегуваат од Причини што се надвор од контролата на Аналитичарот и се повторуваат. Пример: непрецизност при Калибрација на Апаратот/инструментот или лошо отчитување на аналитичарот



Систематски грешки

Систематски грешки се тие што се јавуваат поради Причини што предизвикуваат Промена на мерената Величина во една насока. Пример: неправилно Направен стандарден раствор



Отстапување, стандардна девијација и варијанца



Раствор што содржи бакарни Cu^{2+} јони е Анализиран 10 пати последователно со мерење со Техника УВ ВИС.

Резултатите добиени за содржината на Cu^{2+}

Во ppm биле:

10.08, 9.80, 10.10, 10.21, 10.14, 9.88, 10.02, 10.12, 10.11, 10.09

Прецизноста во мерењата

Може да се пресметаат

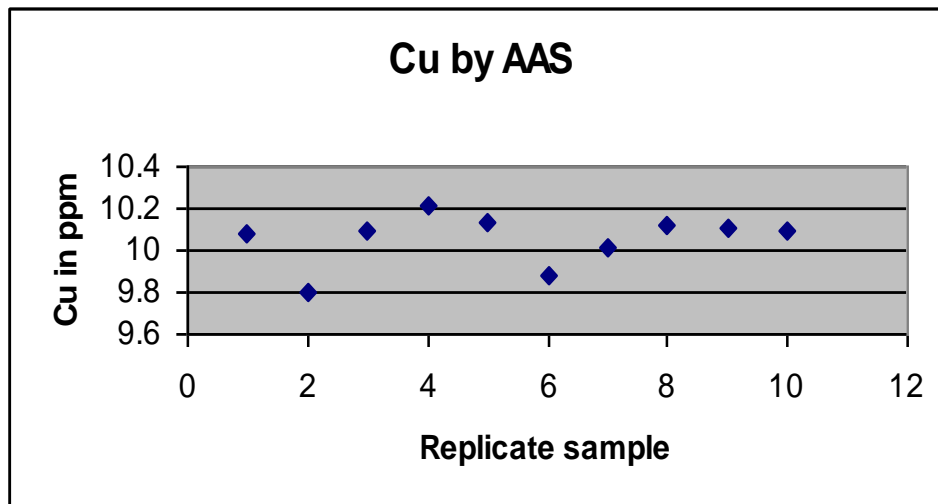
Преку стандардната девијација

Доколку се знае, на пример, дека 10.00 ppm е вистинската вредност

За конц на Cu^{2+} јоните.

, може да го пресметаме и

отстапувањето



отстапување = средна вредност - вистинска вредност
= 10.06 - 10.00
= **0.06 ppm**

Стандардна девијација (SD) = 0.12(4)

Релативна SD = 100 X SD/10.00 = 1.2%

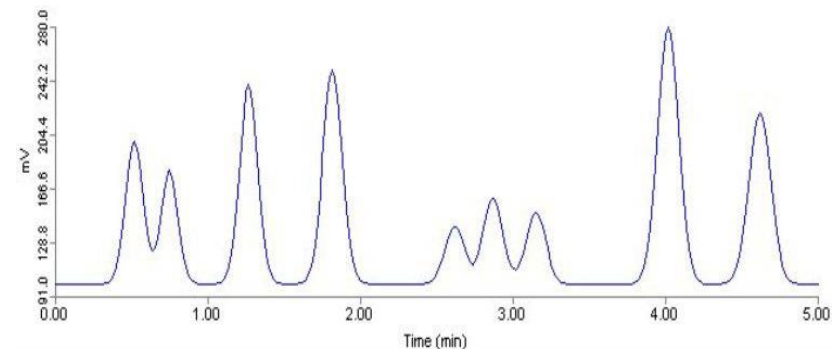
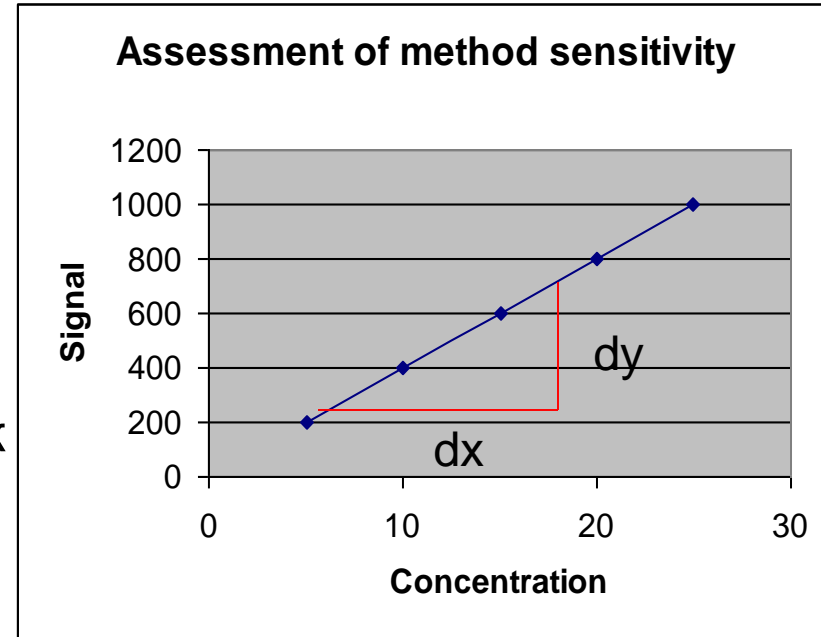
Заклучок – методот дава добра точност (мало отстапување) и
Добра прецизност (RSD = 1.2%)

Осетливост и селективност

Сензитивност е промена во Мериот сигнал при единична Промена на концентрацијата На анализот. Овој параметар може Да се добие од т.н. Калибрационен график

$$\text{сензитивност} = dy/dx$$

Селективност е способност На аналитичката метода да може Да го разликува анализот од Останатите (евентуално) присутни Сустанции во даден Примерок за анализа.



Hplc chromatogram

Граница на детекција (LoD)

Овој параметри се однесува
На статистички параметри,
При што вредностите
(резултатите) добиени под
Овие вредности за граница на
Детекција не треба да
Бидат презентирани. За овој
Параметар треба да се
Знае т.н. Вредност на сигнал на
„бланк или слепа проба,, и **стандардна**
Девијација на „бланк,, сигналот.

Пример: при анализа на
Cd со плазма спектроскопија, добиени
Се следните параметри:

- ср.вредност на blank (BI) 4
- SD на „бланк,, 12
- сигнал на 500 ppb Cd 2000

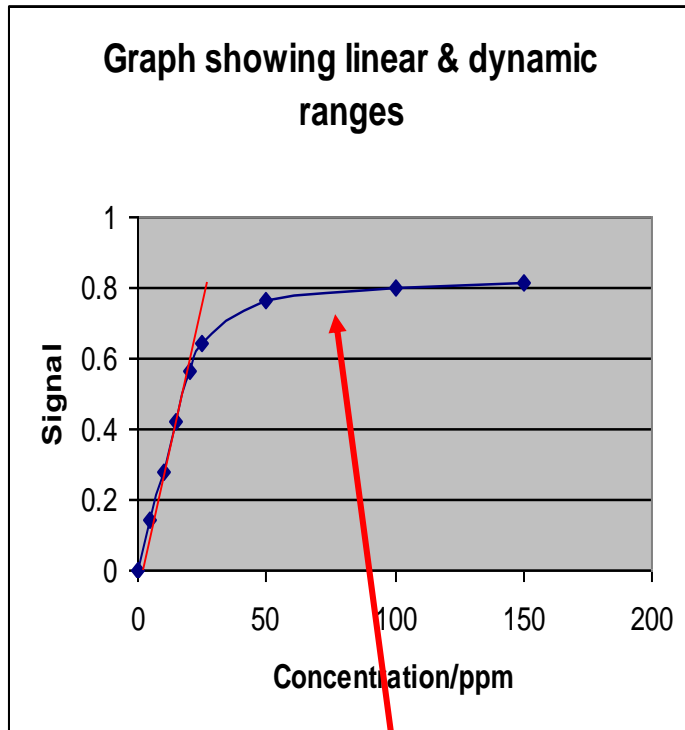
$$\begin{aligned}\text{LoD} &= \text{BI} + 3(\text{SD на BI}) \\ &= 4 + 3(12) \\ &= 40\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{или: } & [40/2000] \times 500 \text{ ppb} \\ &= 10 \text{ ppb Cd}\end{aligned}$$

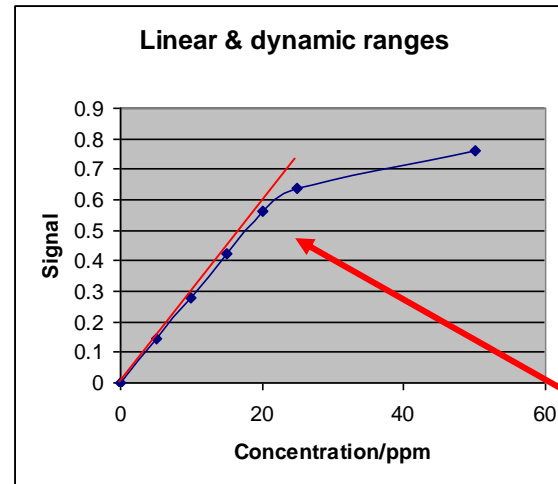
Линеарен и динамичен ранг

Овие два термини се однесуваат на широчината на Методот за да продуцира точни квантитативни податоци

Од графикот, може да се види дека линеарниот ранг е до околу 25 ppm а динамичниот ранг е до околу 75 ppm. При концентрации поголеми од 75 ppm скоро и да нема зголемување на Сигналот со зголемување на конц.



Extent of dynamic range



Од овој график се Гледа дека Нелинеарноста Почнува од околу 20 ppm.

Top of linear range



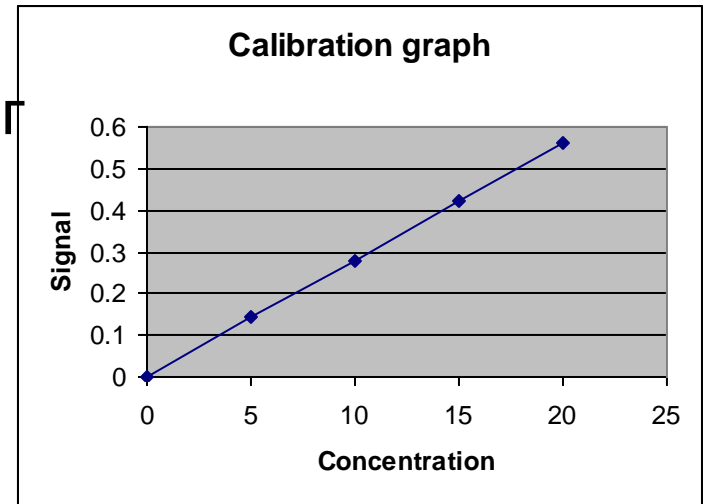
Метод на валидација

Под терминот ВАЛИДАЦИЈА се подразбира доказ дека Аналитичкиот метод што сме го употребиле е доверен и репродуцибилен, кога истиот би се повторил од било кој аналитичар и во било која лабораторија, при исти услови во какви ние сме работеле. **Потребно е при валидација да се спроведат голем број на**

Валидацијата бара многу време, но посебно кога се воведува нова Аналитичка метода, таа е неопходна за да се уверат Клиентите/институциите дека податоците што ги Даваме од аналитичката метода се релевантни, точни и повторливи

Постапки при Валидација- линеарност

Се проверува линеарниот ранг
Помеѓу 50 - 150% од
Очекуваната концентрација
нааналитот



Линеарност

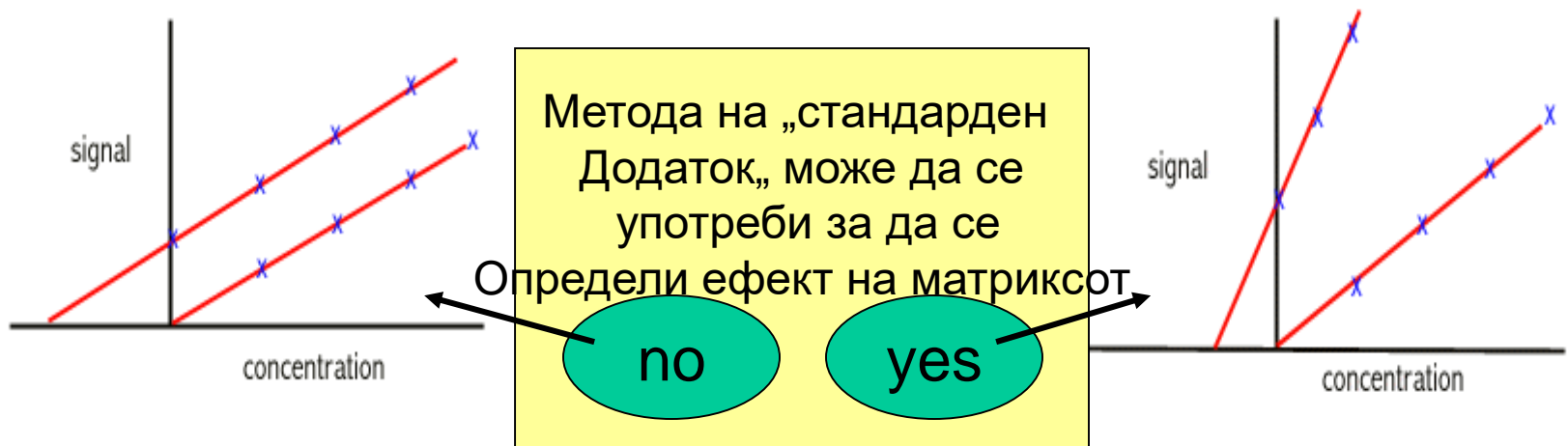
Најголем дел од постапките во аналитичката хемија се базираат
На креирање на т.н. Калибрациони графици со употреба
На стандардни раствори (раствори со позната концентрација).

Постапки на валидација-специфичност

Губење на „специфичноста,, на методата може да настане Поради т.н. **Интерферентни супстанции** и поради ефекти на **матриксот**

При валидација, сите можни интерферентни супстанции треба да се Испитаат во голем дијапазон на концентрации.

Притоа, треба да се применат методи на „маскирање,, или елиминација За да се отстранат ефектите на интерферентите врз сигналот на анализот.



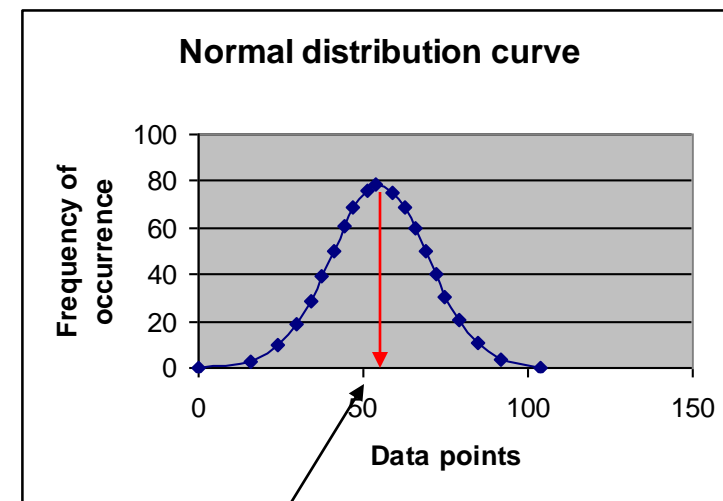
Постапки при валидација- прецизност

Видовме дека,

Прецизноста се изразува преку
Стандардната девијација (SD).

SD може да се

Пресмета со формулата десно



Estimation of true mean

$$SD = [\Sigma(x_i - x)^2 / (n - 1)]^{1/2}$$

каде:

x_i = индивидуални измерени вредности

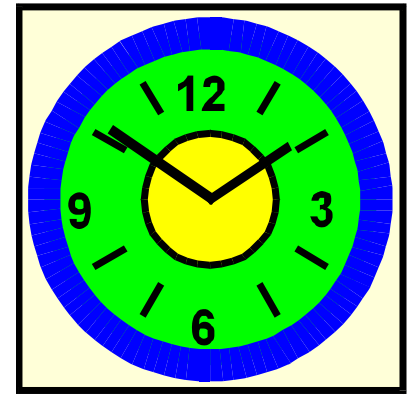
x = средна вредност од измерените вредности

n = вкупен број на мерења

Σ = сума

Обично 8 - 10 мерења се потребни за определување на
Стандардната девијација

Постапки при валидација-повторливост & репродуцибилност



Аналитичките методи мора да бидат повторливи и репродуцибилни. Повторливоста значи добивање на идентични резултати на ист примерок, ако во различно време се вршат анализи од страна на различни аналитичари во таа лабораторија. РЕПРОДУЦИБИЛНОСТ, значи добивање на исти резултати, ако се прават анализи независно од друг аналитичар на истиот примерок за анализа.



Двајца различни
Аналитичари со
Различни апарати
Во различно време
Во иста лабораторија
Вршат анализа на
Ист лек



Постапки при валидација- достоверност

Достоверноста на методата може
да се тестира на разни начини

Може, на пример да се
тестираат резултатите
Од новата метода преку
Споредба со некоја
Веќе-позната метода
За која се знае дека е
Точна метода

.....



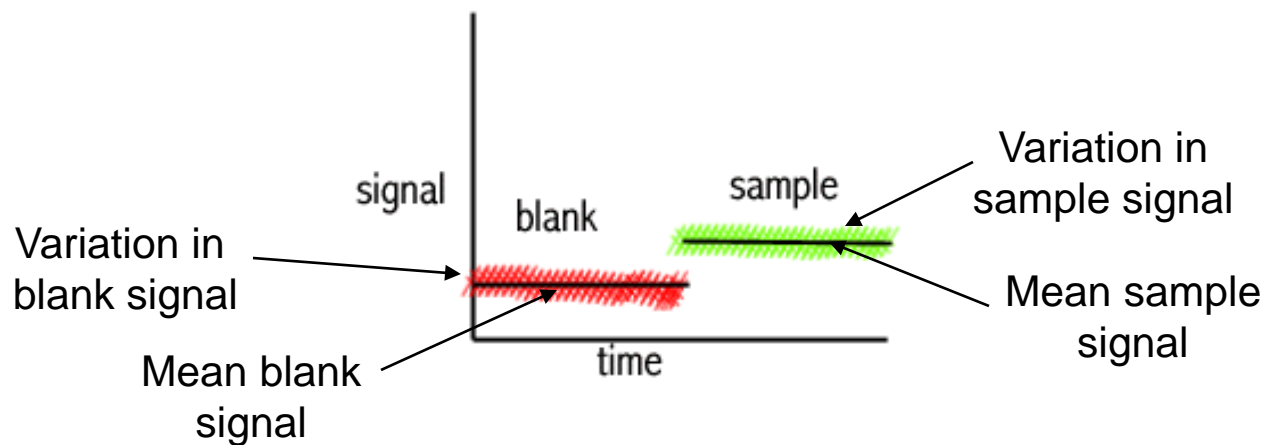
Референтни
Сертифицирани
примероци

НАЈДОБАР начин да се
Тестира достоверноста на
Дадена аналитичка метода е
Преку анализа на т.н.
РЕФЕРФЕНТЕН ПРИМЕРОК
Или сертифициран материјал
Кој е примерок со
Точна позната концентрација на
Аналитот, ама издаден од
Компанија со сертификат
Пример: фирмата BAERN дава
Примерок од аспирин
И кажува дека тука има 10 mg аспирин

Постапки при валидација- граница на детекција

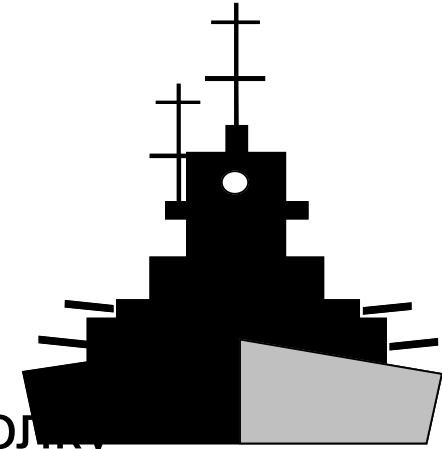


Формулата за граница на детекција веќе ја
Покажавме претходно.



Сигналот од мерениот
Аналит мора да биде
Значително
Поголем од
Сигналот на
Слепа проба
Или бланк

Постапки при валидација- робустност на методата



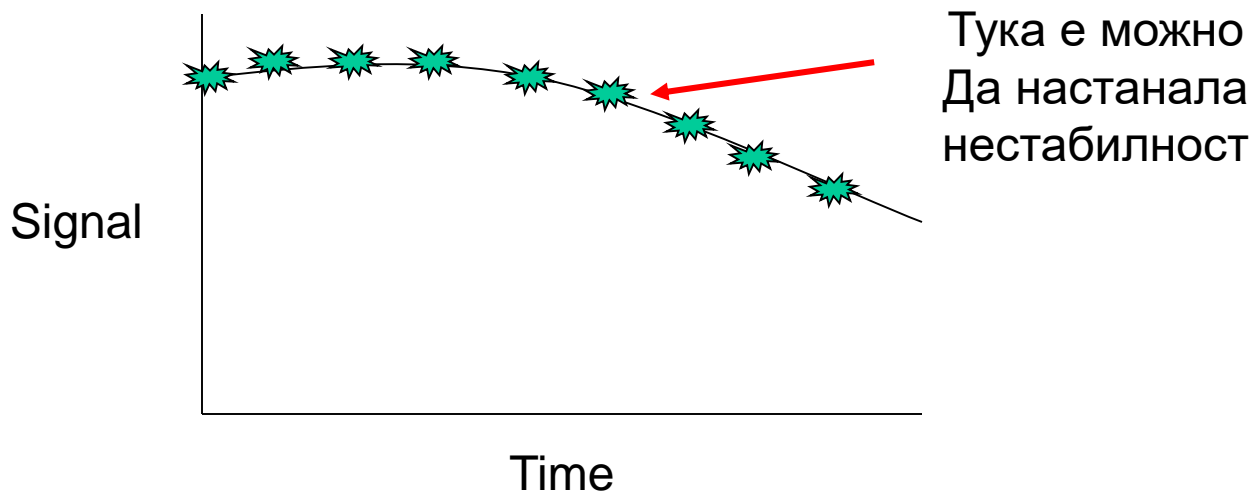
Робустноста на методите ни покажува колку
Една метода е константна, доколку би се
Направиле мали промени во некои од параметрите
Што се користат во методата

**Пример; ако аналитичката метода функционира во
Раствори со pH од 7, што би се случило и дали методата
Ќе даде исти резултати, ако pH во кое работиме
Го промениме на 6.8 или на 7.2?**

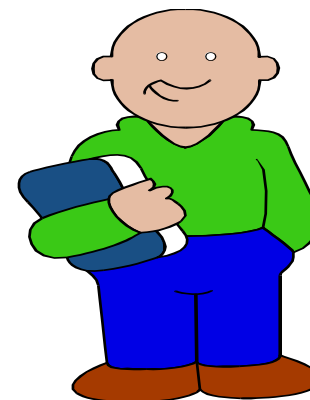
Постапки при валидација -стабилност



Бидејќи во аналитичка хемија се работи со Стандардни раствори, стабилноста на тие Раствори мора да се проверува најмалку на 24 до 48 часови, со цел да се провери дали концентрацијата Во тие стандардни раствори се промени.



За Валидација е
неопходно да се
знае трудот



“A Practical Guide to Analytical Method Validation” was published in Analytical Chemistry in 1996 [Anal. Chem. (68) 305A-309A]

Може да се симне од следен линк

<http://pubs.acs.org/hotartcl/ac/96/may/may.html>

СТАТИСТИКА ВО
АНАЛИТИЧКАТА
ХЕМИЈА

Аналитичка обработка на ПОДАТОЦИ

- Најголем дел од податоците во аналитичката хемија се добиваат од
- Мерења на некои физички величини
- Ние скоро никогаш НЕ ГИ ЗНАЕМЕ

Грешките што може да ги има во целата постапка

- Ако направиме ПОВЕЌЕКРАТНИ мерења, може да најдеме каде има проблем

Запамти

- Нулите што се на крај од даден децимален број, после децимална запирка, не се важни
- Но важно е на кое децимално место се заокружува даден децимален број
- 0.06037 - 4 значајни цифри
- 0.060370 - 5 значајни цифри

„Заокружување,,

- Ако имаме 5 во втора децимала, да се заокружи на најблиска цифра, пример
- 4.55 може да се заокружи на 4.6
- Ова заокружување потоа се повторува кај сите пресметки каде би требало да се појавува бројот 4.55

Ако грешките во даден број се

ПОЗНАТИ...

- $R \pm r = (A \pm a) + (B \pm b) + (C \pm c)$
- каде $r^2 = a^2 + b^2 + c^2$
- Пример: пресметај ја грешката во моларната маса M на FeS од следните атомски маси
- Fe: 55.847 ± 0.004 S: 32.064 ± 0.003
- $r = (0.004^2 + 0.003^2)^{1/2}$
- $M = 87.911 \pm \mathbf{0.005}$

Логаритмирање

- Логаритмирање се врши од позитивен број
- Цифрите после децималната запирка се

Т.н. Значајни цифри

- $\text{pH} = 2.45$ има 2 значајни цифри

Дефиниции

- Аритметичка средина, (просек)
- медиана – средна вредност
- **Медиана = (сума од сите измерени вредности)/број на мерења**

Точност

- Е отстапување од „вистинската вредност,, на мереното својство
- Тешко е да се дознае
- За помош, најдобро е да се користат т.н. Референтни стандарди
- National Bureau of Standards

Прецизност

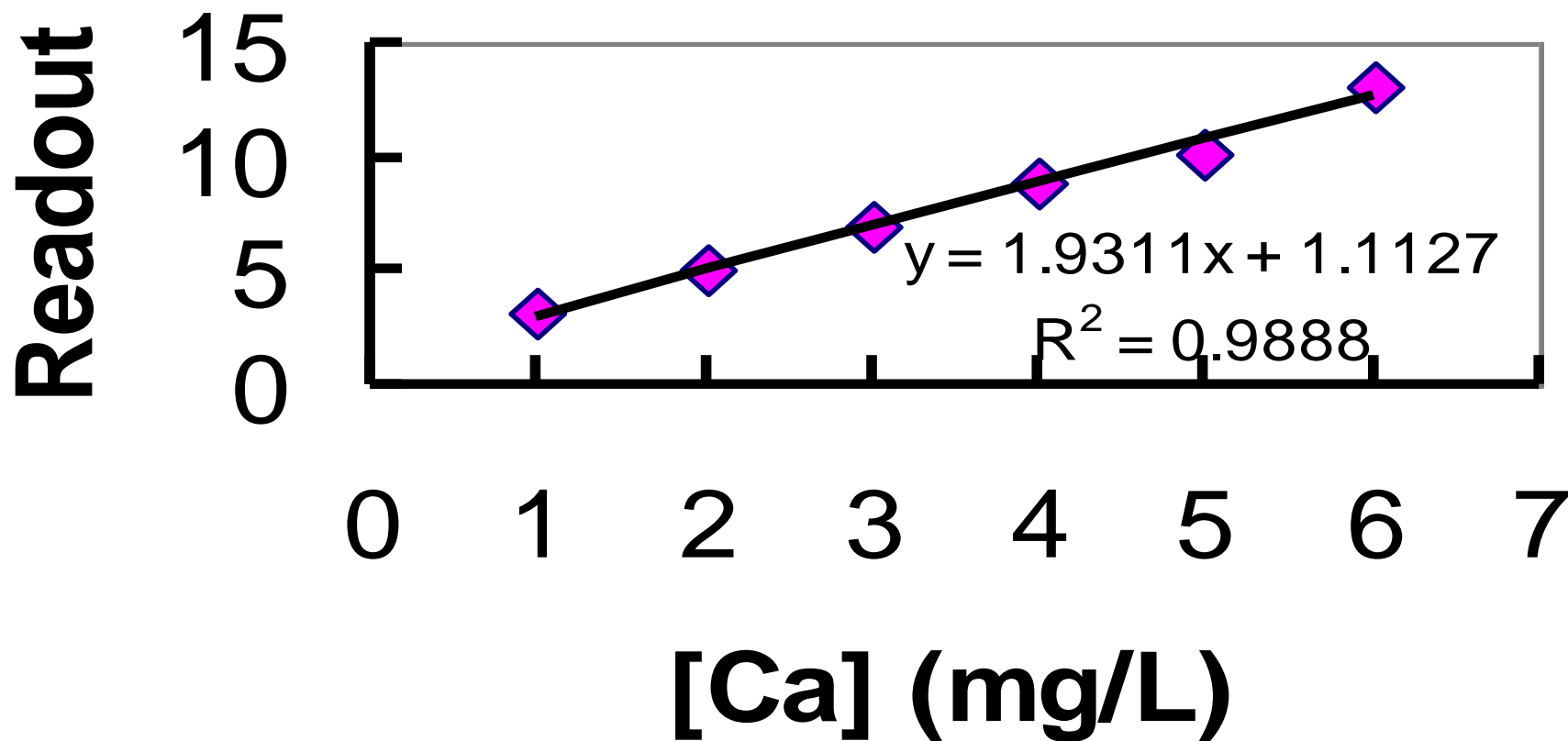
- Е мерка за репродуцибилноста на резултатите
- Се користи за да се пресмета т.н. Граница на доверност на методата
- Може да ги зема во предвид девијациите од средната измерена вредност
- Или податоците за т.н. Релативна девијација
- $0.1/5 \times 1000 = 20\text{ppt}$ (parts per thousand)
- $0.1/5 \times 100\% = 2\%$

Прецизност на аналитички МЕТОДИ

- Стандардна девијација S или $SD_s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$
- Relative стандардна девијација (RSD)
- Стандардна девијација на средна вредност S_m
- $S_m = s/N^{1/2}$
- Коефициент на варијација (CV) $s / \bar{x} \times 100\%$
- варијанца s^2

Стандардна „крива,,

Најдобро е да е линеарна оваа „крива,, т.е. да биде ПРАВА, а не крива



Коефициент на корелација

- Показува колку е линеарна дадена зависност.
- R^2
- За најдобра корелација, $R^2 = 1$

$$R^2 = \frac{[\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}$$

EXCEL

- Програм кој нуди едноставни алатки за пресметување на сите статистички параметри што ни се потребни при аналитичка метода што се употребува за квантитативно определување на концентрацијата/масата на даден аналит-
---оваа програма ќе ја користиме да ги научиме сите важни работи и да ги применуваме секогаш кога ќе ни требаат!

Microsoft Excel - Book1

File Edit View Insert Format Tools Data Window Help Acrobat



Reply with Changes... End Review...



D2 fx {=LINEST(B1:B4,A1:A4,TRUE,TRUE)}

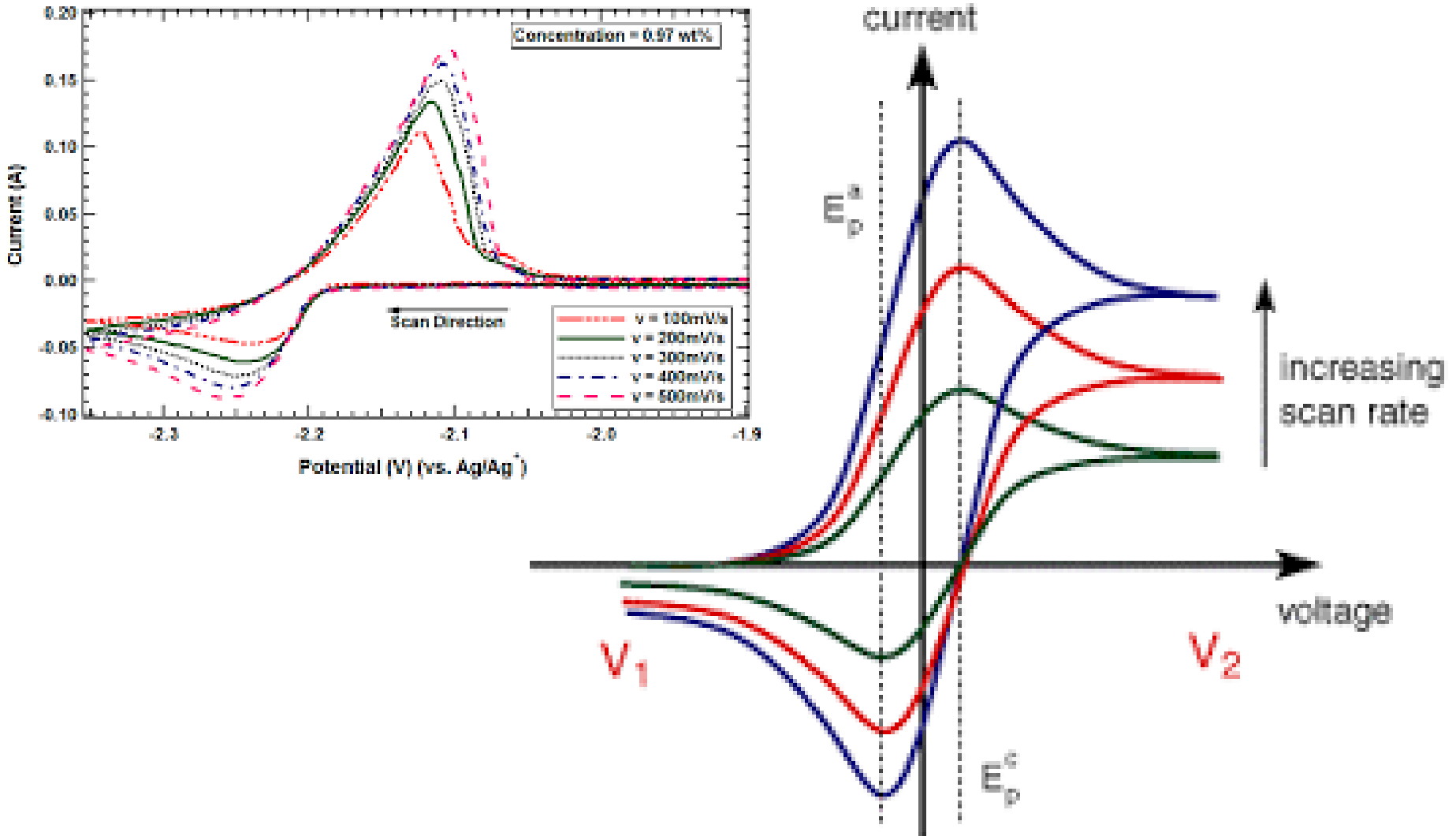
	A	B	C	D	E	F	G
1	1	4					
2	2	8		2.153846	2.634615		
3	6	15		0.202609	0.961058		
4	7	18		0.98261	1.033106		
5							
6							

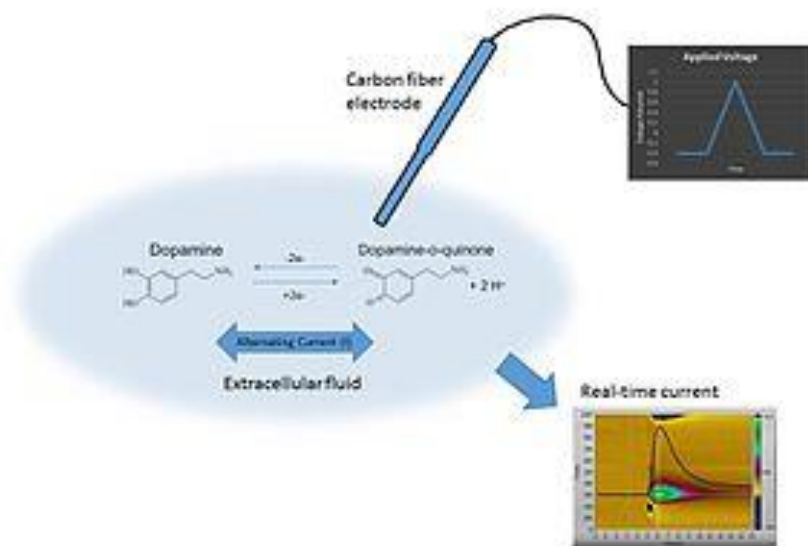
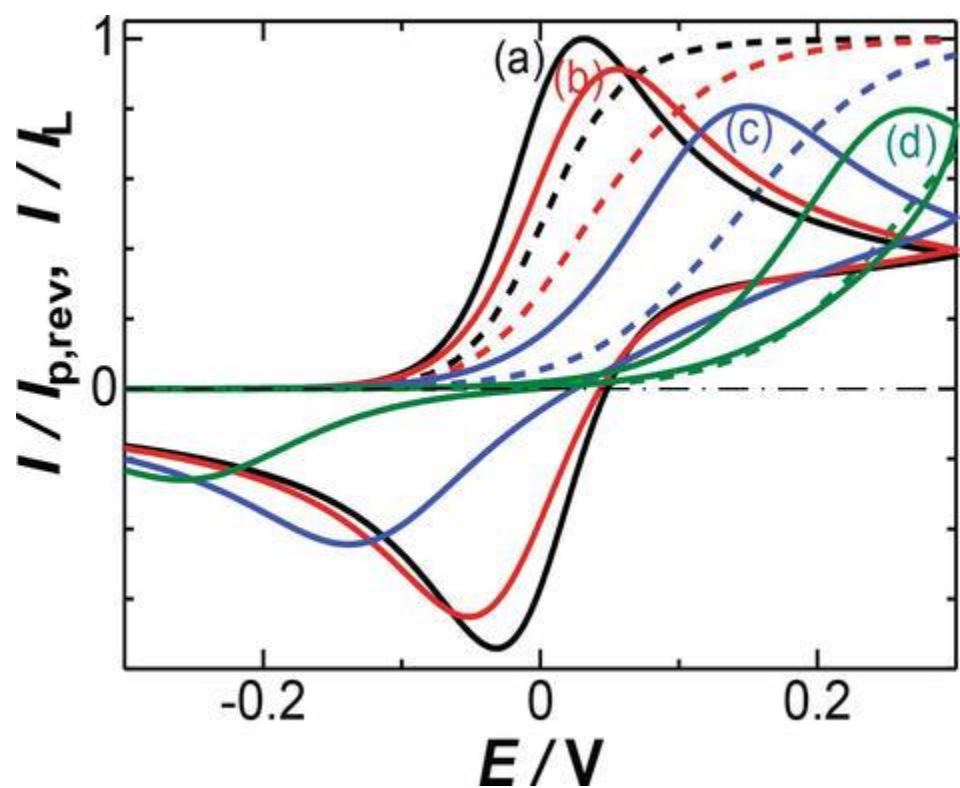
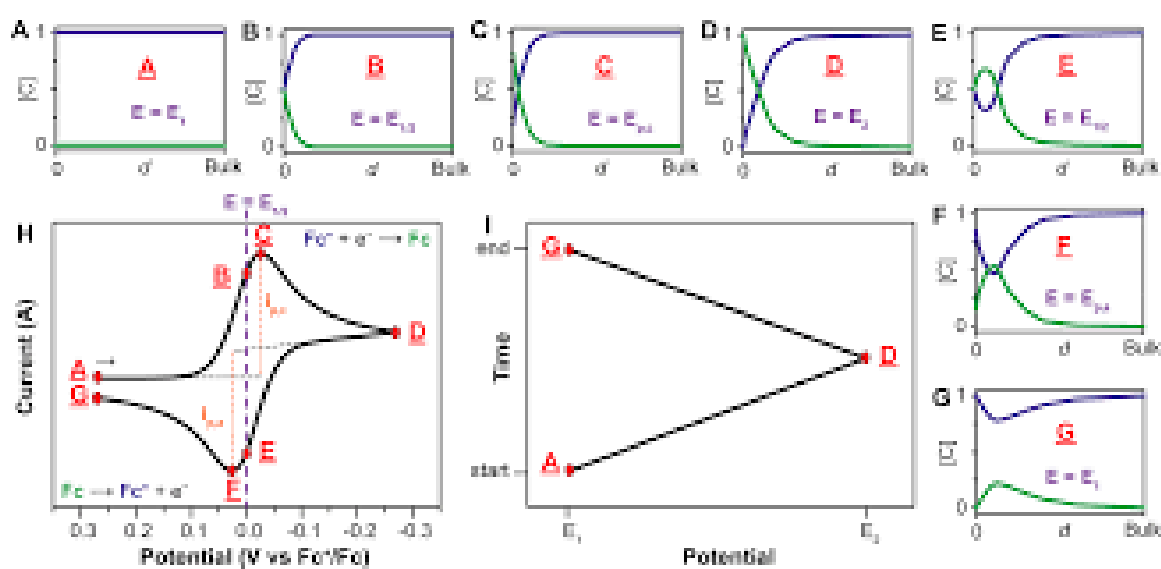
Use these values to determine the number of sig figs for the slope and intercept

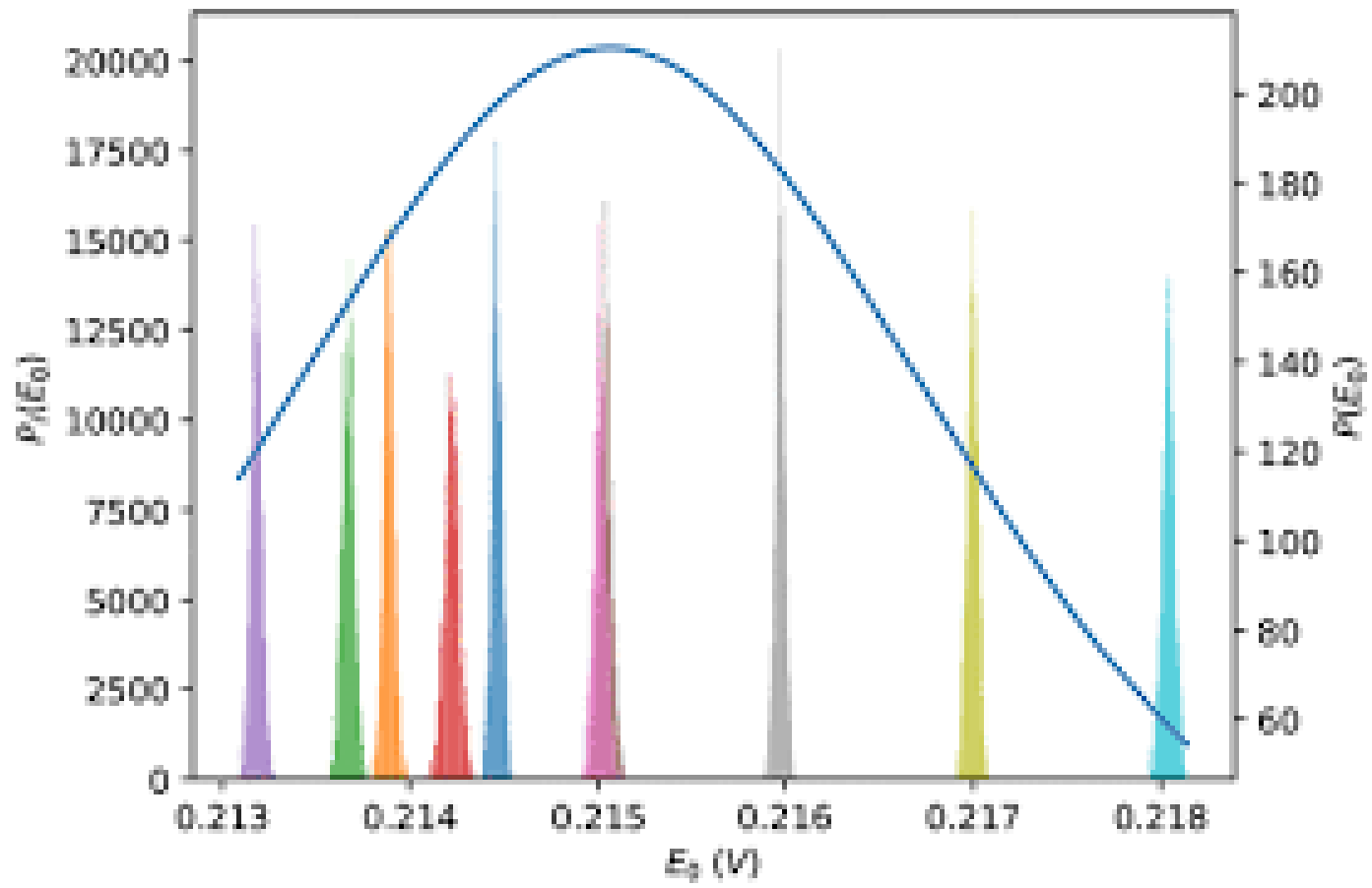
Интервал на достоверност

- Претпостави дека имаш граница или интервал на достоверност пример маса од $4.5 \pm 0.3 \text{ g}$
- Средната вредност од мерењата на масата била 4.5 g
- Значи дека интервалот на достоверност на мерената физичка величина е од $4.2\text{-}4.8 \text{ грами....}$

Statistics and Chemometrics in Voltammetry







Statistics Formula

$$\text{Mean } \bar{x} = \frac{\sum xi}{N}$$

$$\text{Variance} = \frac{\sum (xi - \bar{x})^2}{N}$$

$$\text{Median} = \begin{cases} \frac{(N+1)^{\text{th}}}{2} \text{ term; when } N \text{ is odd} \\ \frac{\frac{N}{2}^{\text{th}} \text{ term} + (\frac{N}{2} + 1)^{\text{th}} \text{ term}}{2}; \text{ when } N \text{ is even} \end{cases}$$

Mode = The value in the data set that occurs most frequently

formula to calculate mean

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

formula to estimate sample standard deviation

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

formula to calculate sample SD variance

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

<i>CI For</i>	<i>Sample Statistic</i>	<i>Margin of Error</i>	<i>Use When</i>
Population mean (μ)	\bar{x}	$\pm z^* \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	X is normal, or $n \geq 30$; σ known
Population mean (μ)	\bar{x}	$\pm t_{n-1}^* \frac{s}{\sqrt{n}}$	$n < 30$, and/or σ unknown
Population proportion (p)	\hat{p}	$\pm z^* \sqrt{\frac{\hat{p}(1-\hat{p})}{n}}$	$n\hat{p}, n(1-\hat{p}) \geq 10$
Difference of two population means ($\mu_1 - \mu_2$)	$\bar{x}_1 - \bar{x}_2$	$\pm z^* \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}$	Both normal distributions or $n_1, n_2 \geq 30$; σ_1, σ_2 known
Difference of two population means $\mu_1 - \mu_2$	$\bar{x}_1 - \bar{x}_2$	$\pm t_{n_1+n_2-2}^* \sqrt{\frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{n_1+n_2-2}}$	$n_1, n_2 < 30$; and/or $\sigma_1 = \sigma_2$ unknown
Difference of two proportions ($p_1 - p_2$)	$\hat{p}_1 - \hat{p}_2$	$\pm z^* \sqrt{\frac{\hat{p}_1(1-\hat{p}_1)}{n_1} + \frac{\hat{p}_2(1-\hat{p}_2)}{n_2}}$	$n\hat{p}, n(1-\hat{p}) \geq 10$ for each group

<i>Statistic</i>	<i>Formula</i>	<i>Used For</i>
Sample mean (average)	$\bar{x} = \frac{\sum x}{n}$	Measure of center; affected by outliers
Median	<p>n odd: middle value of ordered data</p> <p>n even: average of the two middle values</p>	Measure of center; not affected by outliers
Sample standard deviation	$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$	Measure of variation; "average" distance from the mean
Correlation coefficient	$r = \frac{1}{n - 1} \sum \frac{(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{s_x s_y}$	Strength and direction of linear relationship between X and Y

M.D (M)

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n |x_i - M|$$

M = Median

S.D (σ)

$$\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

\bar{x} = Mean

M.D (M)

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n f_i |x_i - M|$$

S.D (σ)

$$\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n f_i (x_i - \bar{x})^2}$$

M.D (M)

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n f_i |x_i - M|$$

S.D (σ)

$$\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n f_i (x_i - \bar{x})^2}$$

Shortcut formula of S.D for grouped data :

$$\sigma = \frac{h}{N} \sqrt{N \sum_{i=1}^n f_i - y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n f_i - y_i^2 \right)}$$

$y_i = \frac{x_i - A}{h}$, A = Assumed mean

LITERATURE

1. M. Mann, L. Bottomley, Cyclic Square Wave Voltammetry of Surface-Confined Quasireversible Electron Transfer Reactions, *Langmuir* 31 (2015) 9511-9520
2. **Rubin Gulaboski**, Theoretical contribution towards understanding specific behaviour of “simple” protein-film reactions in square-wave voltammetry”, *Electroanalysis*, 31 (2019) 545-553.
3. V. Mirceski, D. Guziejewski, L. Stojanov, **Rubin Gulaboski**, Differential Square-Wave Voltammetry, *Analytical Chemistry* 91 (2019) 14904-14910 <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.analchem.9b03035>.
4. **Rubin Gulaboski**, P. Kokoskarova, S. Petkovska, Time independent methodology to assess Michaelis Menten constant by exploring electrochemical-catalytic mechanism in protein-film cyclic staircase voltammetry, *Croat. Chem. Acta*, 91 (2018) 377-382.
5. **Rubin Gulaboski**, I. Bogeski, P. Kokoskarova, H. H. Haeri, S. Mitrev, M. Stefova, Marina, J. Stanoeva-Petreska, V. Markovski, V. Mirceski, M. Hoth, and R. Kappl, *New insights into the chemistry of Coenzyme Q-0: A voltammetric and spectroscopic study.* *Bioelectrochemistry* 111 (2016) 100-108.
6. **Rubin Gulaboski**, V. Markovski, and Z. Jihe, *Redox chemistry of coenzyme Q—a short overview of the voltammetric features.* *Journal of Solid State Electrochemistry* 20 (2016) 3229-3238.
7. Haeri, Haleh H. I. Bogeski, **Rubin Gulaboski**, V. Mirceski, M. Hoth, and R. Kappl, *An EPR and DFT study on the primary radical formed in hydroxylation reactions of 2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone.* *Mol. Phys.* 114 (2016) 1856-1866.
8. V. Mirceski, D. Guziejewski and **Rubin Gulaboski**, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 34 (2015) 1-12.
9. **Rubin Gulaboski** and V. Mirceski, New aspects of the electrochemical-catalytic (EC') mechanism in square-wave voltammetry, *Electrochimica Acta*, 167 (2015) 219-225.

LITERATURE

11. R. Gulaboski, S. Petkovska, A Time-Independent Approach to Evaluate the Kinetics of Enzyme-Substrate Reactions in Cyclic Staircase Voltammetry, *ANALYTICAL & BIOANALYTICAL ELECTROCHEMISTRY* 10 (5), 566-575
12. R. Gulaboski, I. Bogeski, P. Kokoskarova, H. H. Haeri, S. Mitrev, M. Stefova, Marina, J. Stanoeva-Petreska, V. Markovski, V. Mirceski, M. Hoth, and R. Kappl, New insights into the chemistry of Coenzyme Q-0: A voltammetric and spectroscopic study. *Bioelectrochem.* 111 (2016) 100-108.
13. R. Gulaboski, V. Markovski, and Z. Jihe, Redox chemistry of coenzyme Q—a short overview of the voltammetric features, *J. Solid State Electrochem.*, 20 (2016) 3229-3238.
14. V. Mirceski, D. Guzijewski and R. Gulaboski, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 34 (2015) 1-12.
15. V. Mirceski, D. Guzijewski and R. Gulaboski, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 34 (2015) 1-12. 7. Gulaboski and V. Mirceski, New aspects of the electrochemical-catalytic (EC') mechanism in square-wave voltammetry, *Electrochim. Acta*, 167 (2015) 219-225.
16. V. Mirceski, Valentin and R. Gulaboski, Recent achievements in square-wave voltammetry (a review). *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 33 (2014). 1-12.
17. V. Mirceski, R. Gulaboski, M. Lovric, I. Bogeski, R. Kappl and M. Hoth, Square-Wave Voltammetry: A Review on the Recent Progress, *Electroanal.* 25 (2013) 2411–2422.
18. R. Gulaboski, I. Bogeski, V. Mirčeski, S. Saul, B. Pasięka, H. H. Haeri, M. Stefova, J. Petreska Stanoeva, S. Mitrev, M. Hoth and R. Kappl, "Hydroxylated derivatives of dimethoxy-1,4-benzoquinone as redox switchable earth-alkaline metal ligands and radical scavengers *Sci. Reports*, 3 (2013) 1-8.

LITERATURE

19. V. Mirčeski and R. Gulaboski, "Surface Catalytic Mechanism in Square-Wave Voltammetry", *Electroanal.* **13** (2001) 1326-1334.
20. V. Mirčeski, R. Gulaboski and I. Kuzmanovski, "Mathcad-a Tool for Numerical Calculation of Square-Wave Voltammograms", *Bull. Chem. Technol. Macedonia*, **18** (1999) 57-64.
21. Scholz, F.; Schroeder U.; Gulaboski R. *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets* Springer Verlag, New York, pp. 1-269, 2005.
22. Gulaboski R. in *Electrochemical Dictionary*, A J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz (eds.) Springer, 2nd Edition in 2012.
23. I. Bogeski, R. Kappl, C. Kumerow, R. Gulaboski, M. Hoth and B. A. Niemeyer "Redox regulation of calcium ion channels: Chemical and physiological aspects, *Cell Calcium* **50** (2011) 407-423.
24. V. Mirceski, S. Komorsky Lovric, M. Lovric, *Square-wave voltammetry, Theory and Application*, Springer 2008 (F. Scholz, Ed.)
25. Rubin Gulaboski, Theoretical Contribution Towards Understanding Specific Behaviour of "Simple" Protein-film Reactions in Square-wave Voltammetry, *Electroanalysis* 2018, <https://doi.org/10.1002/elan.201800739>
26. R. Gulaboski, V. Mirčeski, M. Lovrić and I. Bogeski, "Theoretical study of a surface electrode reaction preceded by a homogeneous chemical reaction under conditions of square-wave voltammetry." *Electrochem. Commun.* **7** (2005) 515-522.
27. R. Gulaboski, V. Mirčeski, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, A. F Silva, F. Quentel, M. L'Her and M. Lovrić, "A comparative study of the anion transfer kinetics across a water/nitrobenzene interface by means of electrochemical impedance spectroscopy and square-wave voltammetry at thin organic film-modified electrodes." *Langmuir* **22** (2006) 3404-3412.
28. R. Gulaboski, C. M. Pereira. M. N. D. S. Cordeiro, I. Bogeski, E. Fereira, D. Ribeiro, M. Chirea and A. F. Silva, "Electrochemical study of ion transfer of acetylcholine across the interface of water and a lipid-modified 1,2-dichloroethane " *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 12549-12559.
29. F. Scholz and R. Gulaboski "Determining the Gibbs energy of ion transfer across water-organic liquid interfaces with three-phase electrodes ." *Chem. Phys. Chem.*, **6** (2005) 1-13.
30. R. Gulaboski, V. Mirčeski, Š. Komorsky-Lovrić and M. Lovrić, "Square-Wave Voltammetry of Cathodic Stipping Reactions. Diagnostic Criteria, Redox Kinetic Measurements, and Analytical Applications", *Electroanal.* **16** (2004) 832-842.
31. V. Mirčeski and R. Gulaboski, "A Theoretical and Experimental Study of Two-Step Quasireversible Surface Reaction by Square-Wave Voltammetry" *Croat. Chem. Acta* **76** (2003) 37-48.

33. **R. Gulaboski**, F Borges, CM Pereira, M Cordeiro, J Garrido, AF Silva, Voltammetric insights in the transfer of ionizable drugs across biomimetic membranes-Recent achievements Combinatorial chemistry & high throughput screening 10 (2007), 514-526.
34. **R Gulaboski**, K Caban, Z Stojek, F Scholz, The determination of the standard Gibbs energies of ion transfer between water and heavy water by using the three-phase electrode approach, Electrochemistry communications 6 (2004), 215-218.
35. V Mirceski, **R Gulaboski**, Simple Electrochemical Method for Deposition and Voltammetric Inspection of Silver Particles at the Liquid- Liquid Interface of a Thin-Film Electrode, The Journal of Physical Chemistry B 110 (2006), 2812-2820
36. **R Gulaboski**, V Markovski, Z Jihe, Redox chemistry of coenzyme Q—a short overview of the voltammetric features, Journal of Solid State Electrochemistry 20 (2016), 3229-3238