

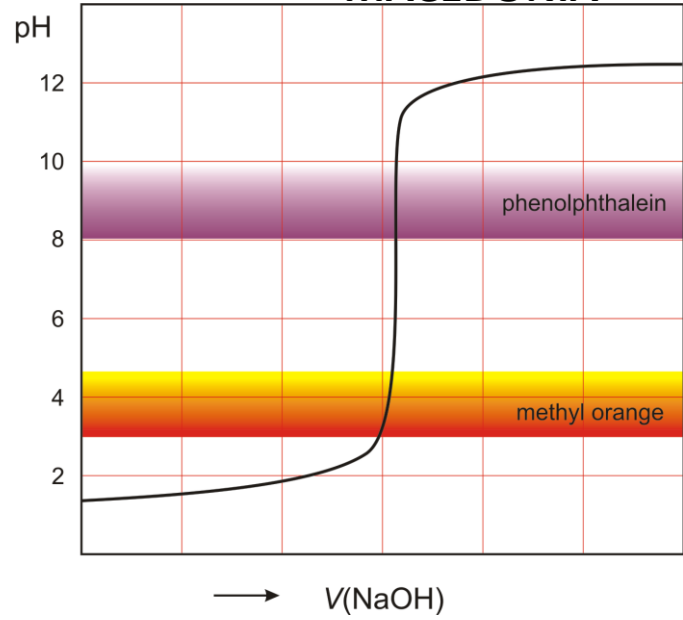
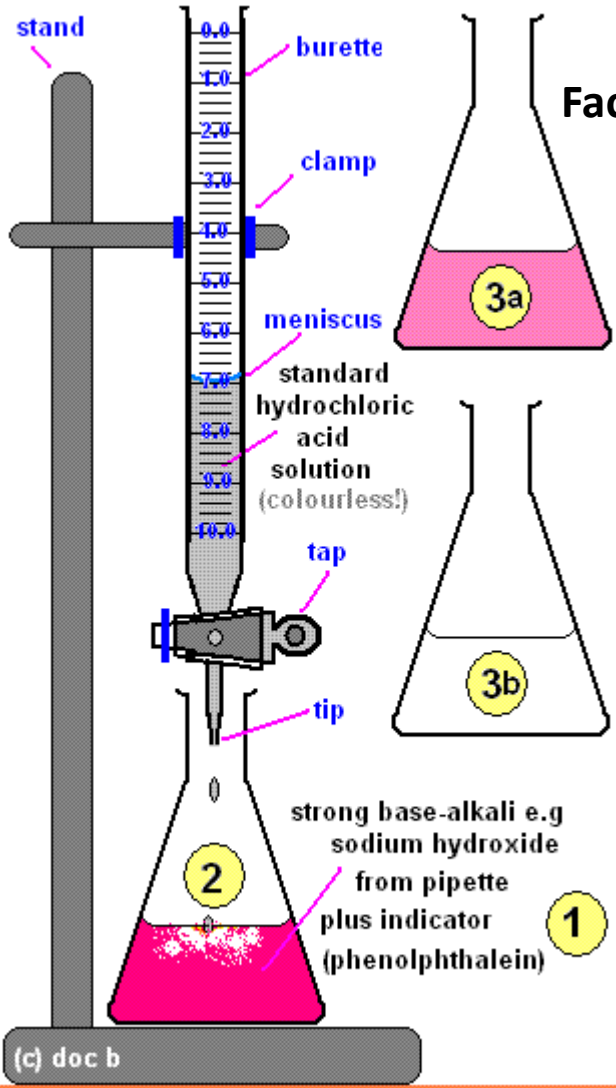
Volumetric Titrations

Acid-Base Titrations Importance in Pharmacy

Rubin Gulaboski

Faculty of Medical Sciences, Goce Delcev University Stip

MACEDONIA



Calculation of Concentration of Titrand

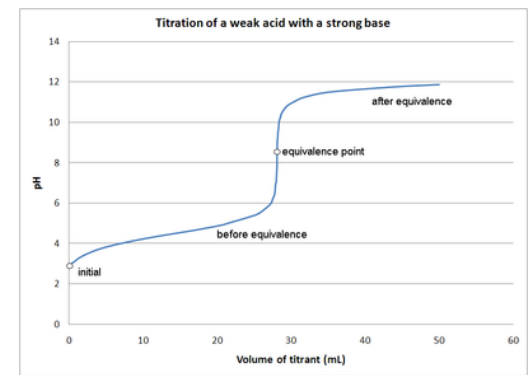
$$M_{\text{acid}} V_{\text{acid}} = M_{\text{base}} V_{\text{base}}$$

Concentration of acid Concentration of base

Volume of acid Volume of base

$$M_{\text{acid}} (50\text{ml}) = (0.5)(25\text{ml})$$

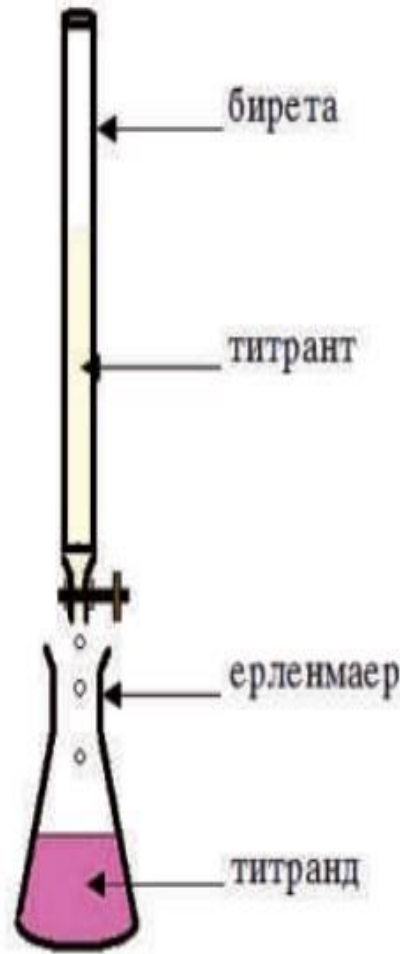
$$M_{\text{acid}} = 12.5\text{ml}/50\text{ml}$$

$$M_{\text{acid}} = 0.25\text{ml}$$


КВАНТИТАТИВНА АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА -ВОЛУМЕТРИСКИ МЕТОДИ-



a/



б/

Во биретата се става растворот со позната концентрација кој се вика стандарден раствор (титрант).

Во ерленмаерот се става точно измерен волумен од испитуваниот раствор (титранд), притоа помеѓу испитуваниот раствор и стандардниот раствор настанува **хемиска реакција**.

Општи дефиниции кај волуметриските титрации

- **Стандарден раствор** (титрант) е реагенс со позната концентрација што се користи во текот на титриметриската анализа. Титрацијата се изведува со додавање на стандарден раствор од бирета на растворот од аналит се додека реакцијата помеѓу нив не биде потполна. Волуменот од реагенсот потребен за целосна титрација се определува од разликата помеѓу почетниот и крајниот волумен.
- **Завршна точка** е моментот при титрација кога се јавува некоја физичка промена која е поврзана со условите на хемиска рамнотежа.
- **Еквивалентната точка** на титрацијата се постигнува кога количеството на додаден титрант е хемиски еквивалентно со количеството на аналит во примерокот.

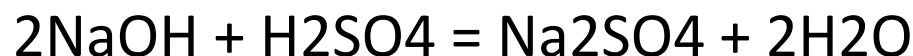
Пример, при титрација на сулфурна киселина со натриум хидроксид, еквивалентната точка се добива по додавање на два мола од база на секој мол од киселина. Од каде

Доаѓа ова тврдење? Размисли-кај волуметриски методи

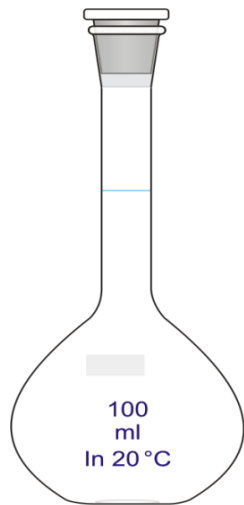
Имаме одвивање на ХЕМИСКА РЕАКЦИЈА!!!

ВАЖНО---ВО ВОЛУМЕТРИЈА ВНИМАВАЈ

НА СТЕХИОМЕТРИЈА НА
ИЗЕДНАЧЕНИТЕ
ХЕМИСКИ РАВЕНКИ!!!



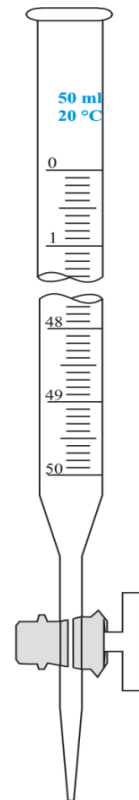
Одмерни садови во волуметрија



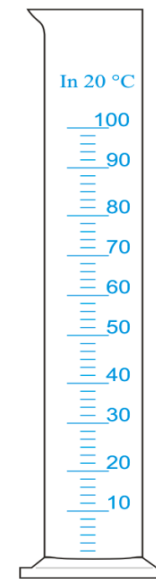
odmjerna
tikvica



prijenosna
pipeta



bireta



menzura



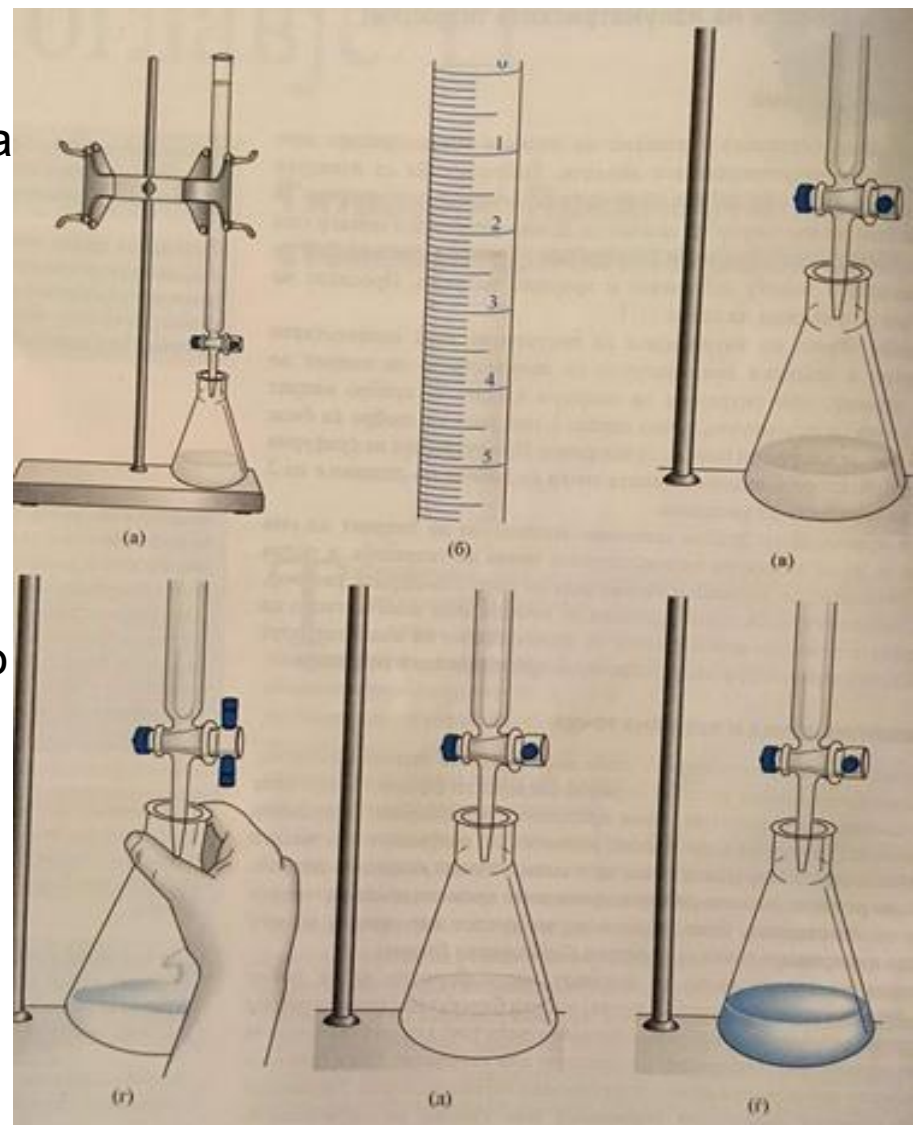
graduрана
pipeta

Процес на титрација

Апаратурата се состои од бирета, држач за бирета со бела порцеланска основа, ерленмаер со широко грло во кој се става точно определен волумен од растворот којшто треба да се титрира.

Вообичаено биретата се полни со стандарден раствор 1 или 2 ml над нулата која се наоѓа на горниот дел на биретата.

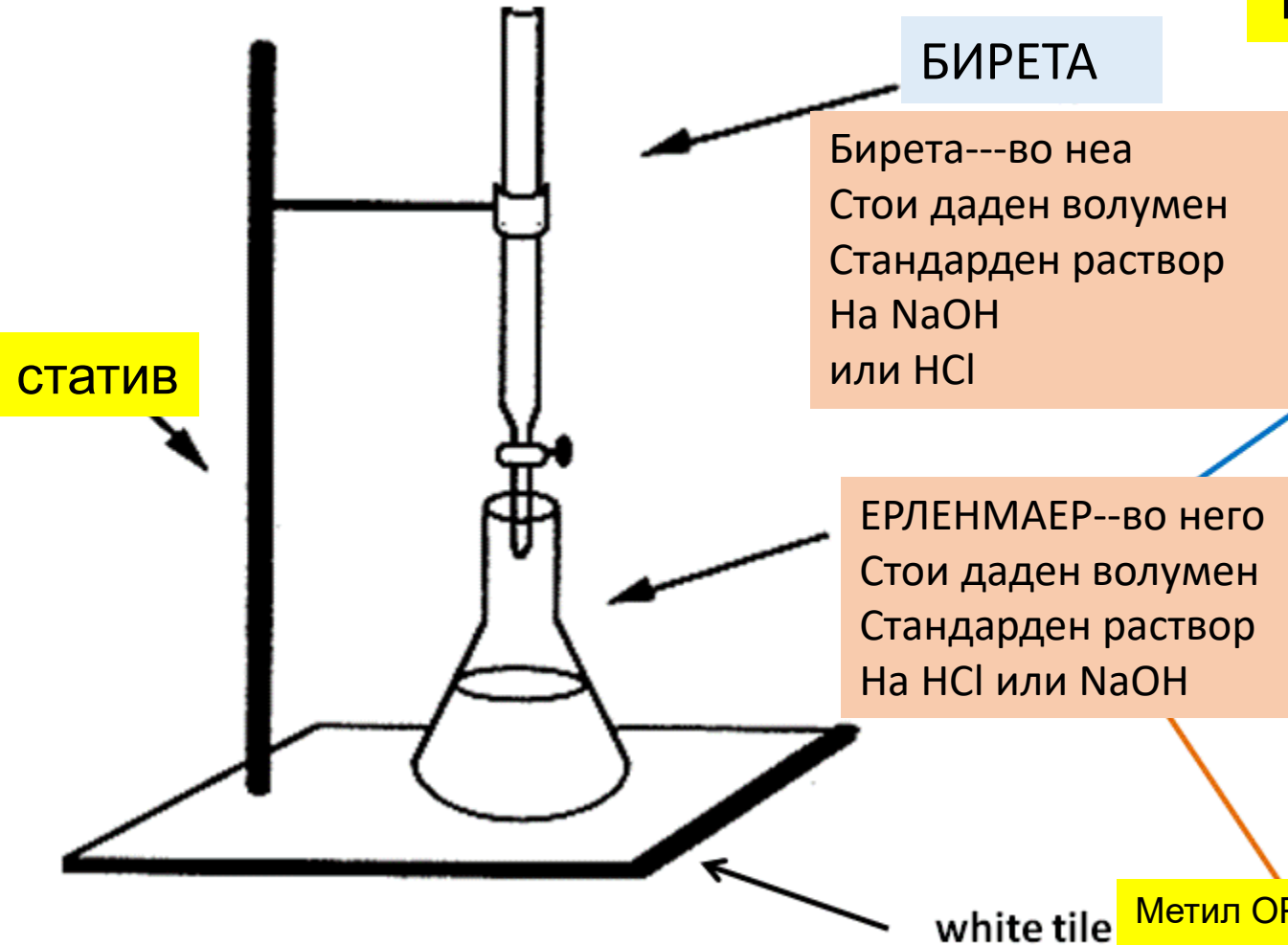
Пред почетокот на титрацијата растворот што ќе се титрира пр.киселина, се става во ерленмаер, потоа титрантот се додава во ерленмаерот се додека не се промени бојата на индикаторот (најчесто фенофталеин). Завршна точка се постигнува во оној момент кога доаѓа до промена на бојата. Во тој момент се отчитува волуменот на стандардниот раствор потрошен за титрацијата на киселината.



Потребни елементи за титрација

TASK: Copy a labelled diagram into your books.

Пипета---се користи
за Одмерување на
волумен



Бирета---во неа
Стои даден волумен
Стандарден раствор
На NaOH
или HCl

ЕРЛЕНМАЕР--во него
Стои даден волумен
Стандарден раствор
На HCl или NaOH

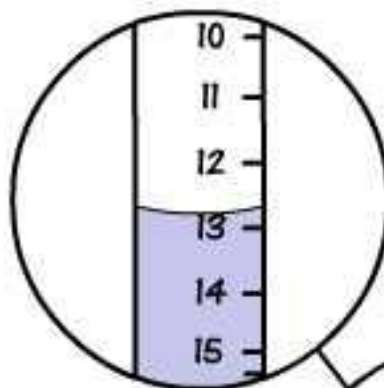


Метил ОРАНЖ Е ИНДИКАТОР—
се користи за ВИЗУЕЛНООпределување
на Завршна точка на Титрација.
ТОЈ Е црвен во КИСЕЛИ раствори и
ЖОЛТ во базни раствори

Question: What colour change will you see today when sodium hydroxide is neutralised by the hydrochloric acid?

Отчитување од бирета на точен волумен

Next



What is the reading on this burette?

Reset
Show answer

Answer :

?



Check

Пресметки во волуметријата ...формули што мора да ги знаеме!!!

$$C = \frac{n}{V}$$



$$n = C * V$$

Формулата што ги поврзува Количеството супстанца n , масата m и Моларната маса M на дадена супстанца е

FORMULA:

m = mass (g)

n = number of moles (mol)

M = Molar Mass (g/mol)

$$n = \frac{m}{M}$$

Од оваа формула, масата m ќе биде...

$$m(\text{определувана супстанца}) = n \times M(\text{определувана супстанца})$$

Задачи:

1. Опиши како се подготвува 5000 L на 0.1000 M примарен стандард на цврст Na_2CO_3 ($M=105,99 \text{ g/mol}$). За да се добие потребното количество Na_2CO_3 запишуваме :

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = V(\text{Na}_2\text{CO}_3) * C(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5000\text{L} * \frac{0,1000\text{mol Na}_2\text{CO}_3}{\text{L}} = 0.5000\text{mol Na}_2\text{CO}_3$$

За да се добие масата на Na_2CO_3 пишуваме:

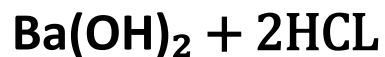
$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) * M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,5000\text{mol} * 105,99 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53\text{g}$$

Значи за подготовка на потребниот раствор се раствара 53g од Na_2CO_3 во вода и се разредува до 5000L.

2. 50ml HCl се титрираат со 29,71 ml раствор од Ba(OH)₂ со концентрација 0,01963M во присуство на индикатор, бромокрезол зелено, при што се постигнува завршна точка на титрација. Пресметај ја моларноста на HCl. Во текот на титрацијата 1mmol Ba(OH)₂ реагира со 2mmol HCl.



$$n(\text{Ba(OH)}_2) = V(\text{Ba(OH)}_2) * C(\text{Ba(OH)}_2)$$

$$n(\text{Ba(OH)}_2) = 29,71\text{ml} * 0,01963\text{mmol/ml}$$

$$n(\text{Ba(OH)}_2) = 0,58\text{mmol}$$

$$n(\text{HCl}) = 0,58\text{mmol} * \frac{2\text{mmol HCl}}{1\text{mmol Ba(OH)}_2}$$

$$n(\text{HCl}) = 1,16\text{mmol}$$

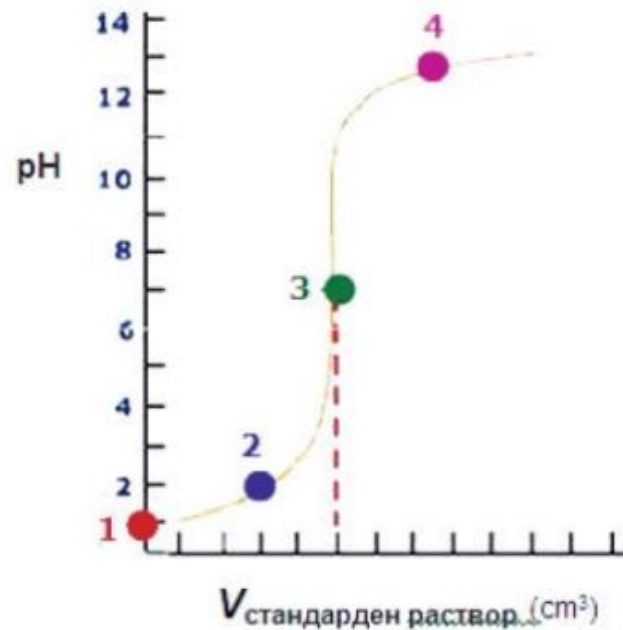
$$C(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{V(\text{p-p})}$$

$$C(\text{HCl}) = \frac{1,16\text{mmol}}{50\text{ml}}$$

$$C(\text{HCl}) = 0,0233\text{mmol/ml}$$

Крива на титрација-дефиниција

► За претставување на текот на реакциите кај титриметриските методи се користат криви на титрација тие се конструираат на тој начин што на апцисата од ординатниот систем се нанесуваат вредностите за волуменот на стандардниот раствор а на ординатата се нанесува рН на раствор, електроден потенцијал или друга величина која може да се менува во зависност од концентрацијата на испитуваната супстанција.



За да се конструираат овие криви треба да се определат најмалку 4 точки и тоа:

1. Пред да почне титрацијата

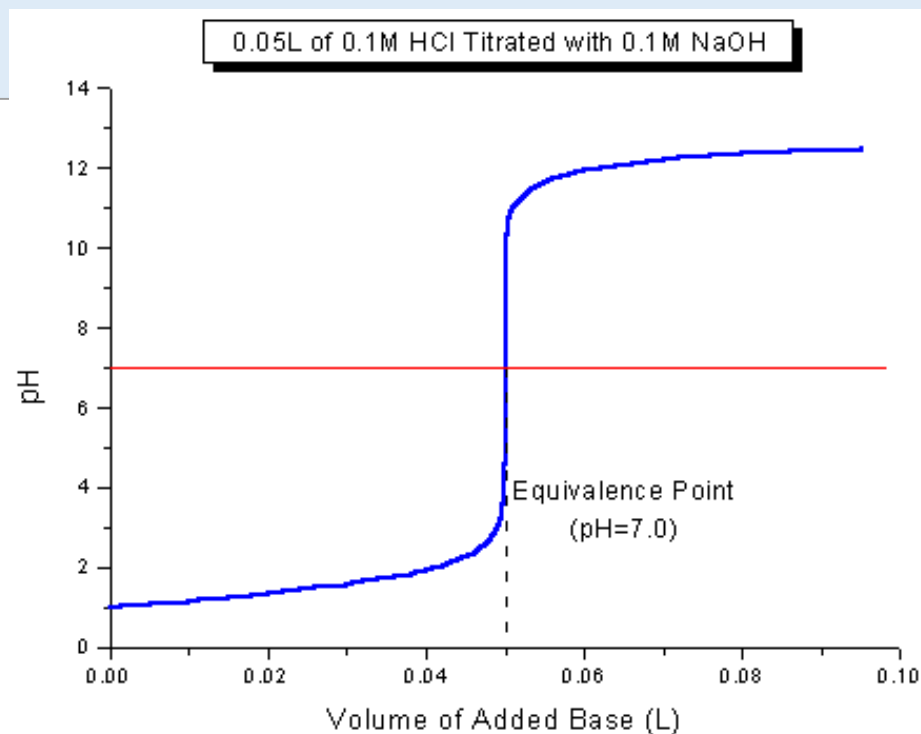
2. Во завршната точка

3. Кога во растворот има еквивалентни количества од титрандот и стандардниот раствор

4. По завршната точка, односно кога во растворот има вишок од стандарден раствор.

Титрациони криви

ТИТРАЦИОНАТА КРИНА Е ГРАФИК т.е. КРИВА На зависноста на рН како функција од волуменот на **ТИТРАНТОТ**. ОВИЕ КРИВИ СЕ ЗНАЧАЈНИ ЗА ОПРЕДЕЛУВАЊЕ на т.н. ЗАВРШНА ТОЧКА НА ТИТРАЦИЈА како и на **константите на дисоцијација на слабите бази или киселини**

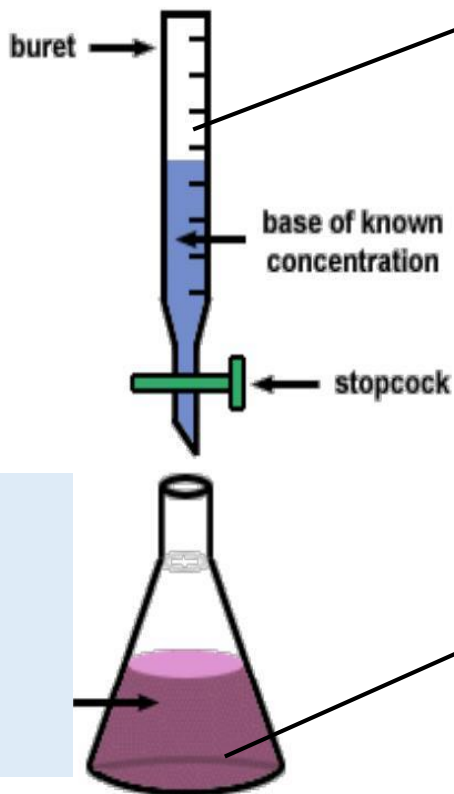


Киселинско-базни титрации

Во БИРЕТА е
Ставен СТАНДАРДЕН
РАСТВОР од
ТИТРАНТ т..е

Даден волумен од раствор
на NaOH со

Точно позната концентрација



од јака киселина
со НЕПОЗНАТА
КОНЦЕНТРАЦИЈА
+ ИНДИКАТОР

Тука во
ЕРЛЕНМАЕРОТ
е Ставен
АНАЛИТОТ т.е.
Даден точно
познат волумен
од јака киселина
со НЕПОЗНАТА
КОНЦЕНТРАЦИЈА
+ ИНДИКАТОР

Што е киселинско-базна титрација

киселинско-базна титрација е НЕУТРАЛИЗАЦИЈА
На киселина со раствор на БАЗА со позната конц

The End Point-- at neutralization, $[H_{(aq)}^+] = [OH_{(aq)}^-]$

$$\text{mol} = M L \quad M L_{(\text{acid})} = M L_{(\text{base})} \quad L = \frac{\text{ml}}{1000 \text{ ml/L}}$$

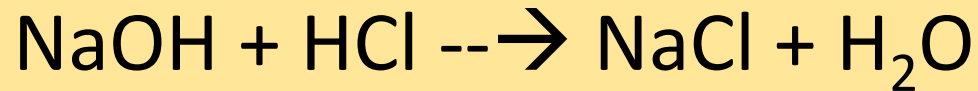
Завршната точка кај киселинско-базна титрација
Се определува преку промена на боја на индикатор
Или со рН метар



Врз основа на ИЗЕДНАЧЕНАТА ХЕМИСКА РЕАКЦИЈА

помеѓу ТитранТ-от и ТитранДот, како и на СТЕХИОМЕТРИЈАТА НА ТАА РАВЕНКА, кај волуметриските титрации е СЕ ОПРЕДЕЛУВА МАСАТА или КОНЦЕНТРАЦИЈАТА на супстанцата што се определува, т.е. АНАЛИТОТ

Пример за тоа КАКО СЕ Пресметува МАСАТА на HCl при титрација на раствор од HCl со СТАНДАРДЕН РАСТВОР ОД БАЗА NaOH....прво се пишува реакцијата
Што се случува



...и од равенката се бара
 $n(\text{HCl})/n(\text{NaOH}) = 1/1$

или

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH})$$

...а ПОТОА масата на HCl се пресметува

$$m(\text{HCl што се содржи во даден почетен волумен}) = c(\text{NaOH}) \times V(\text{потрошен NaOH}) \times M(\text{HCl})$$

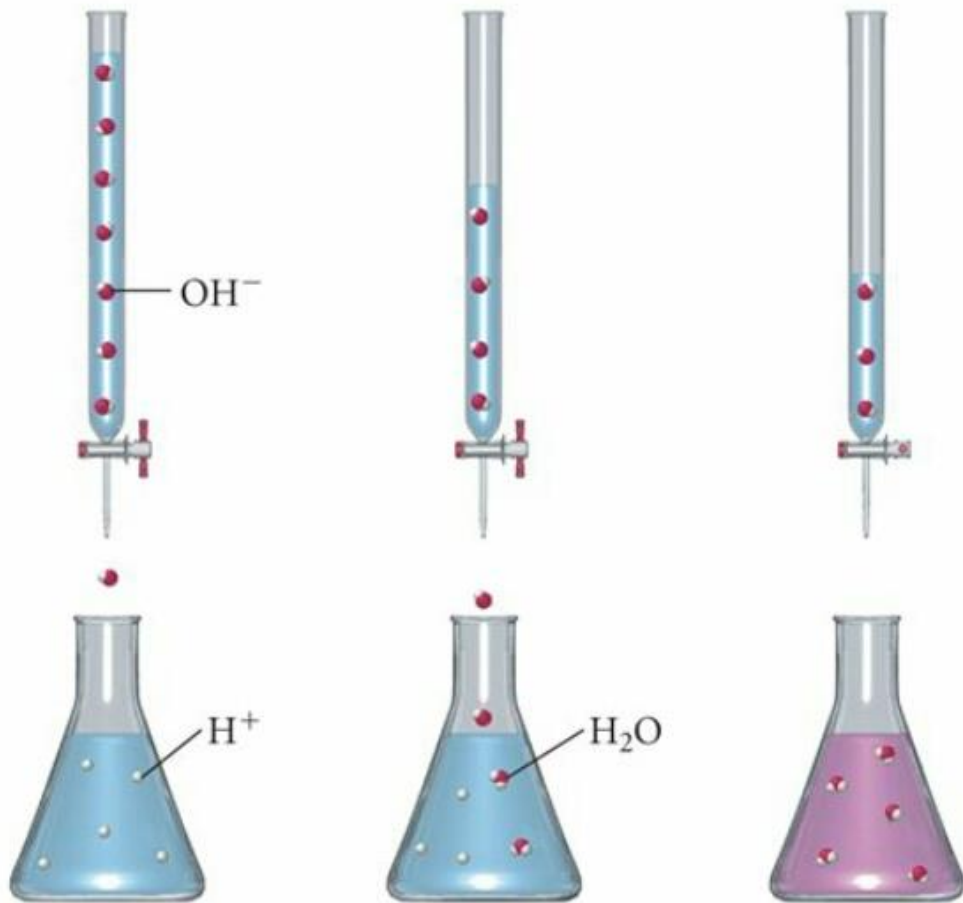
...каде

$c(\text{NaOH})$ е концентрацијата на ТИТРАНТот NaOH во биретата а

$V(\text{потрошен NaOH})$ е ВОЛУМЕНОТ на ПОТРОШЕН ТИТРАНТ од биретата на NaOH

$M(\text{HCl})$ е моларната маса на HCl 36.5 g/mol

Потребни елементи за титрација



Beginning of titration

Equivalence point



When phenolphthalein stays pink for 10 s or so and clears the acid is neutralized

$$\text{resolving power} = \frac{(V_f - V_i)}{M}$$

acid-base indicator table

indicator	pH range	color for weak acid	color for conjugate base
methyl orange	4-6	orange	yellow
bromophenol blue	6-7	yellow	blue
thymol blue	8-9	yellow	blue
phenolphthalein	9-10	colorless	pink
alizarin yellow	10-12	yellow	red

ИНДИКАТОРИ Во Киселинско Базни титрации

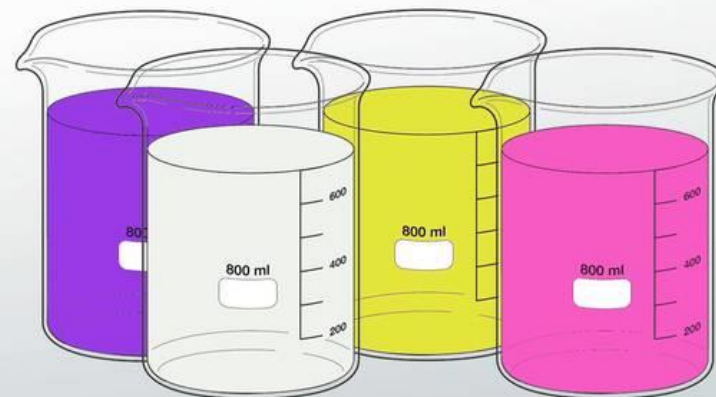
ACID BASE INDICATOR: INTRODUCTION



Acidic

Neutral

Basic



Титрација на јака киселина HCl со Јака база NaOH

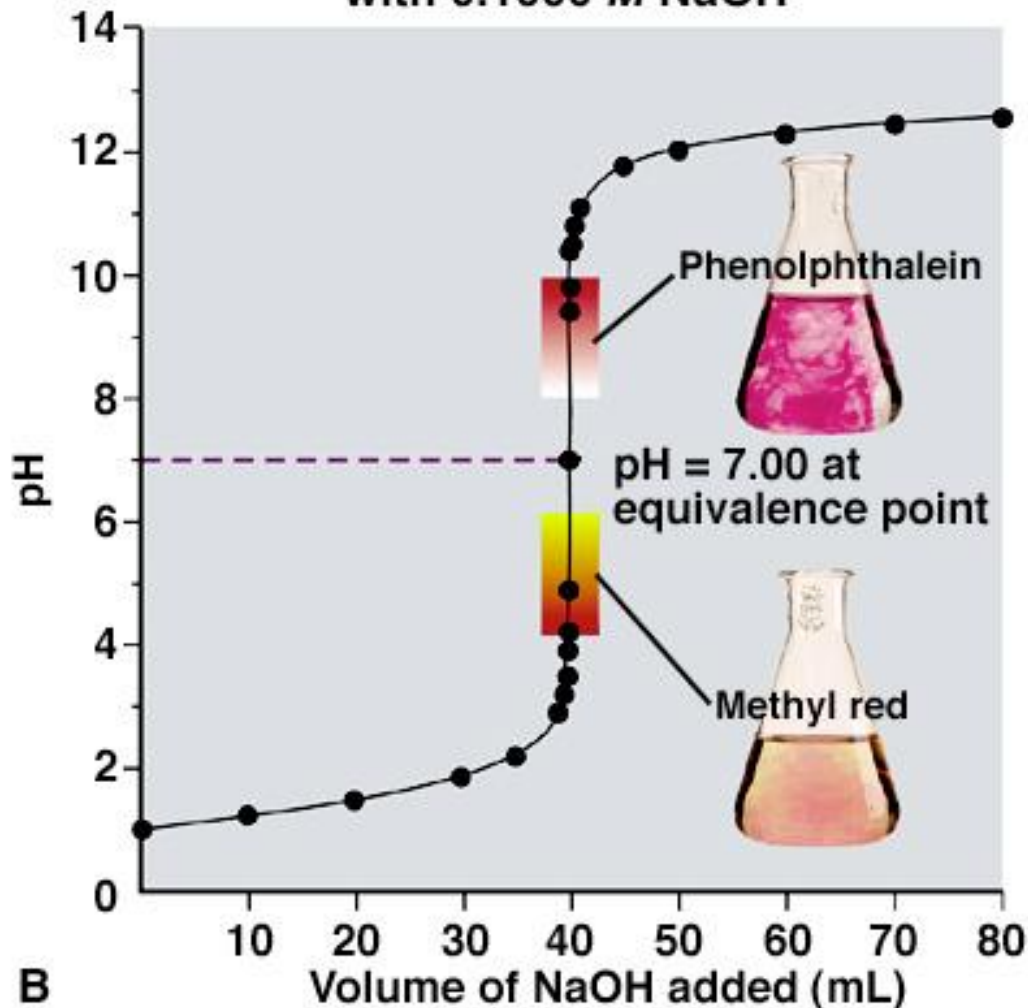
Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2nd Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

Strong Acid-Base Titration Curve

Volume of NaOH

added (mL)	pH
00.00	1.00
10.00	1.22
20.00	1.48
30.00	1.85
35.00	2.18
39.00	2.89
39.50	3.20
39.75	3.50
39.90	3.90
39.95	4.20
39.99	4.90
40.00	7.00
40.01	9.40
40.05	9.80
40.10	10.40
40.25	10.50
40.50	10.79
41.00	11.09
45.00	11.76
50.00	12.05
60.00	12.30
70.00	12.43
80.00	12.52

Titration of 40.00 mL of 0.1000 M HCl
with 0.1000 M NaOH



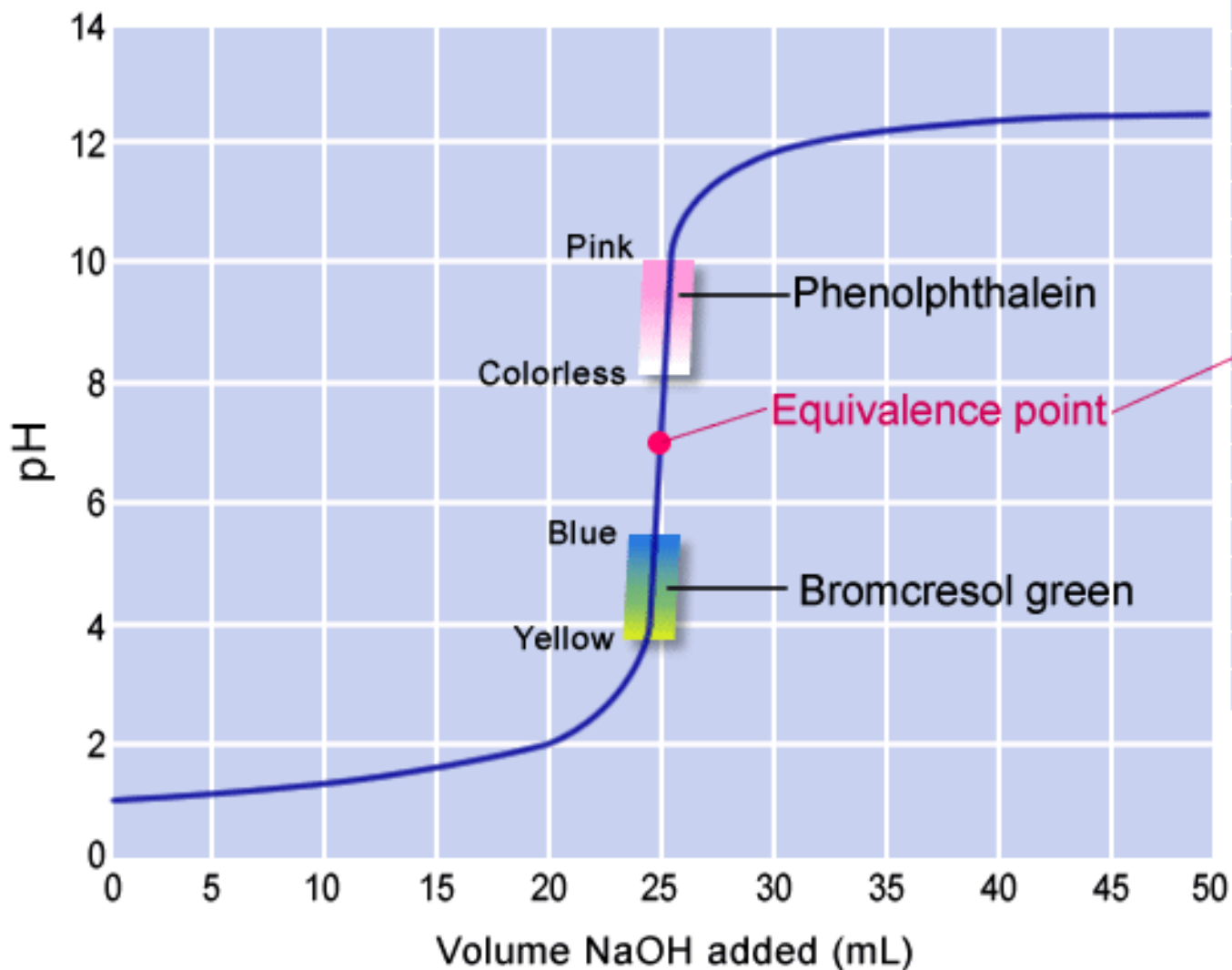
A

B

Карактеристики на титрационата крива за определување на јака киселина со јака база

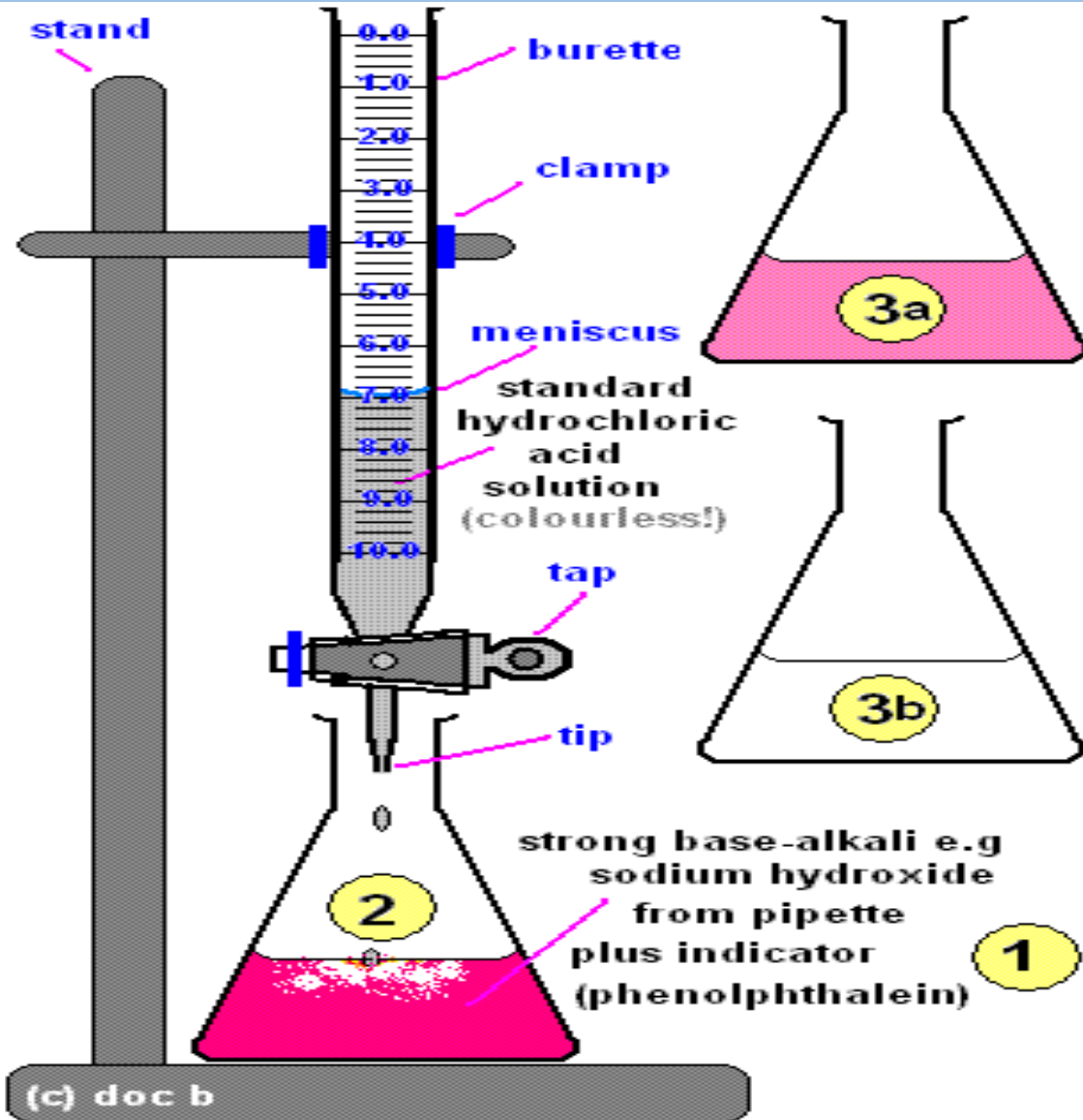
1. На почетоко во ЕРЛЕНМАЕР имаме 40 милилитри од анализот (супстанцата што се определува) од 0.1 М (М е mol/L) јака киселина HCl. Кон овој раствор додаваме 0.1 М раствор на NaOH **капка по капка**, а во ерленмаерот каде што е определуваната супстанца (HCl) додаваме на почетокот **ИНДИКАТОР –ФЕНОЛФТАЛЕИН или МЕТИЛ ОРАНЖ**. Како што додаваме капка по капка од NaOH, го мериме рН на растворот во ерленмаерот и ја следиме бојата...
2. рН е на почетокот многу ниско, поради високата почетна концентрација на $[H_3O^+]$ што потекнуваат од јаката киселина HCl. рН почнува постепено да се зголемува како што во ерленмаерот во кој е јаката киселина се додава капка по капка од јаката база NaOH.
3. Одеднаш, после додавањето на одреден волумен на NaOH, рН наеднаш почнува да расте, а тоа се случува во т.н. **ЕКВИВАЛЕНТНА точка на ТИТРАЦИЈА**, За овој тип на титрации рН е околу 7.0 за **ЕКВИВАЛЕНТНАТА ТОЧКА НА ТИТРАЦИЈА**.
4. После еквивалентната точка, рН се зголемува **ПОСТЕПЕНО** како што додаваме од NaOH.

Titration of a Strong Acid



Volume NaOH added (mL)	pH
0	1.00
5	1.18
10	1.37
15	1.60
20	1.95
21	2.06
22	2.20
23	2.38
24	2.69
25	7.00
26	11.29
27	11.59
28	11.75
29	11.87
30	11.96
35	12.22
40	12.36
45	12.46
50	12.52

ТИТРАЦИЈА НА СИЛНА БАЗА СО СИЛНА КИСЕЛИНА

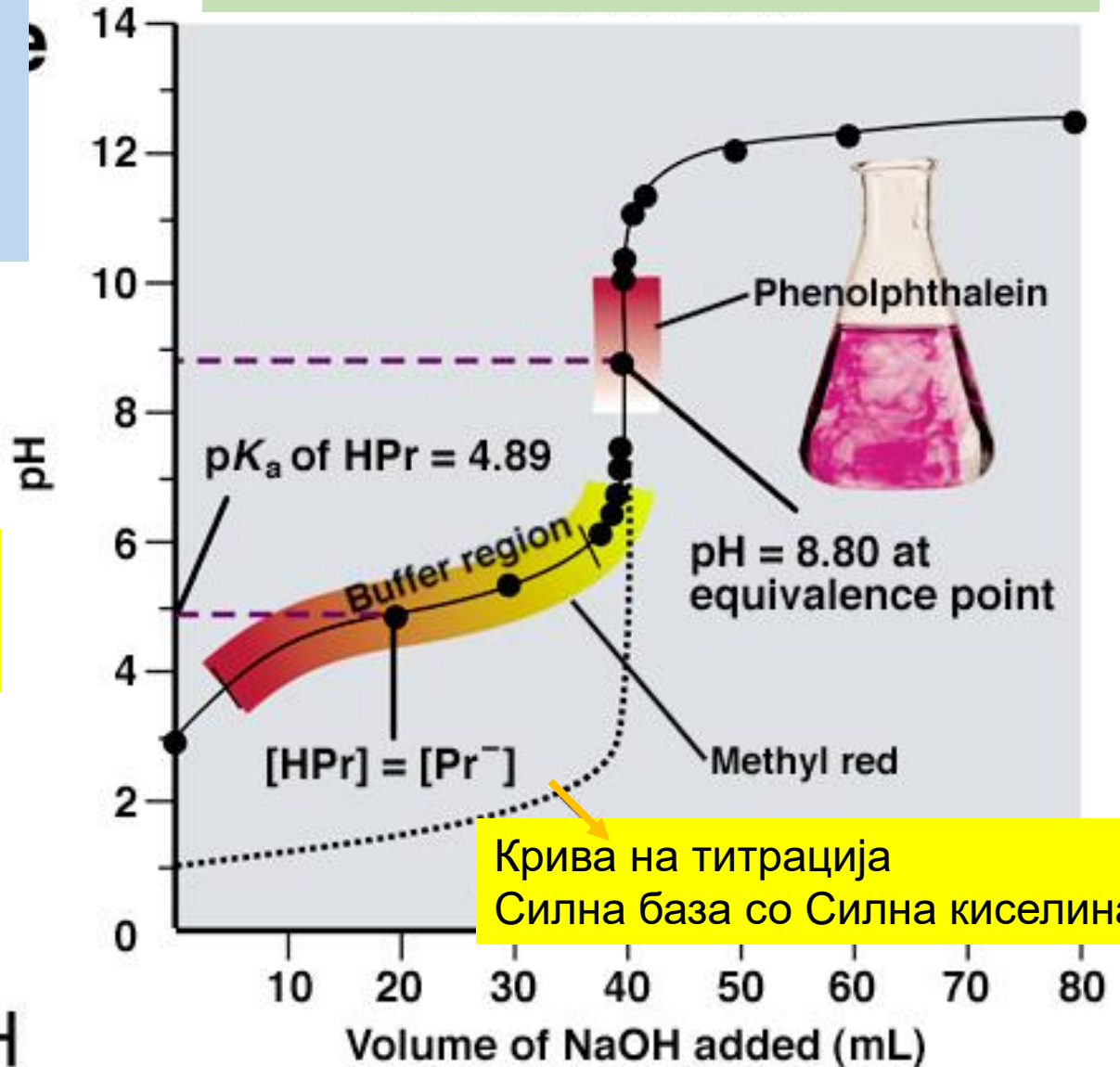
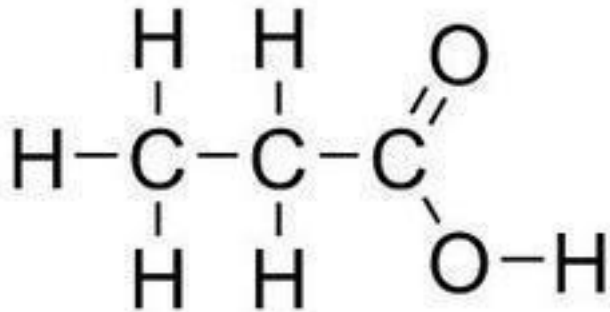


ТИТРАЦИЈА НА СЛАБА КИСЕЛИНА СО ЈАКА БАЗА

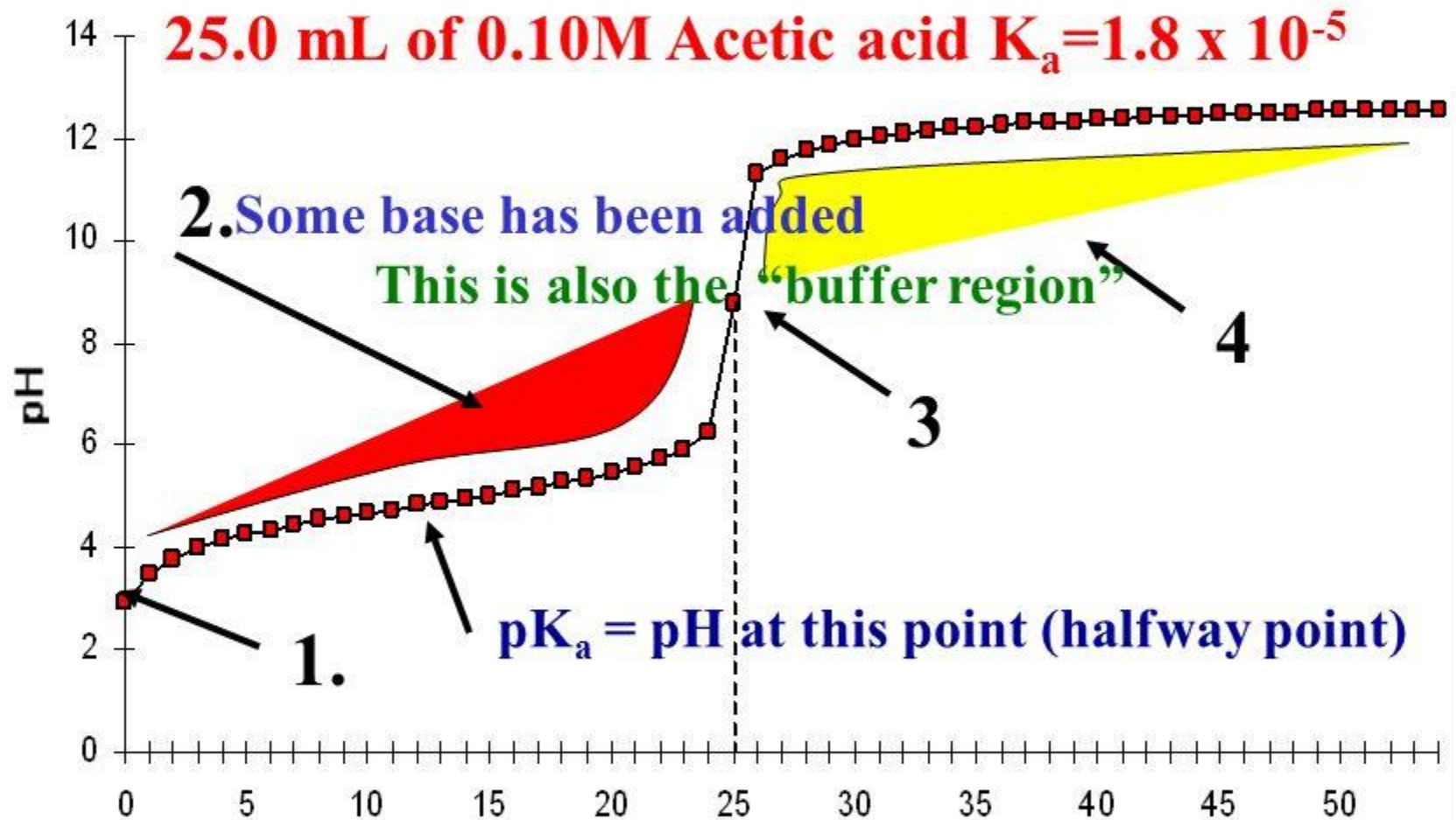
Титрација на 40 mL 0.1 mol/L HPr
со 0.1 mol/L NaOH

Титрација на
слаба киселина
Со јака база
Крива на титрација

HPr = Пропионска
киселина

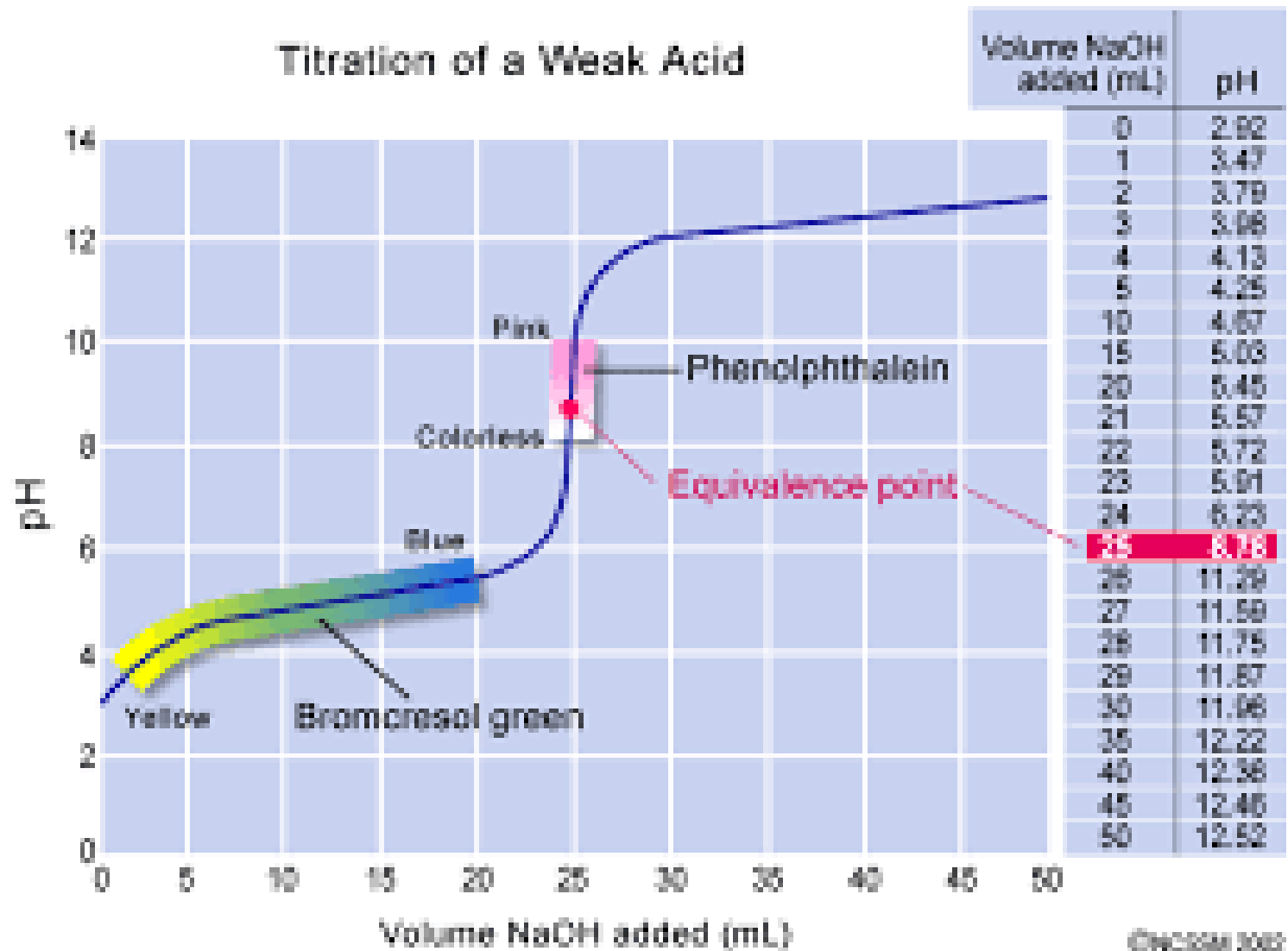


Титрација на 25 mL 0.1 mol/L оцетна киселина со 0.1 mol/L NaOH



Додаден волумен во милилитри од титрант 0.1 mol/L NaOH

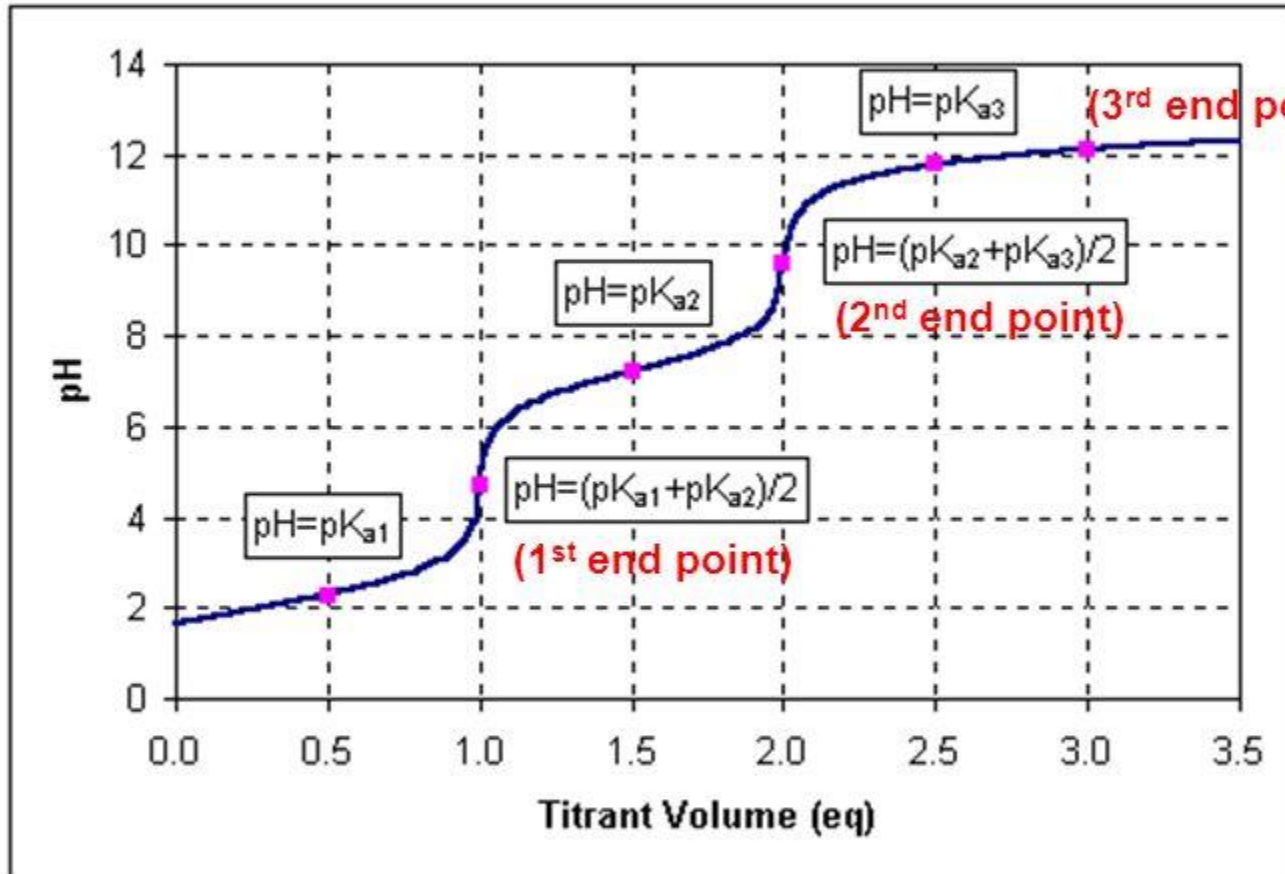
Titration of a Weak Acid



Крива на титрација Слаба киселина со силна база---трибазна киселина- H_3PO_4

: Phosphoric Acid (H_3A) with 0.1 M OH^-

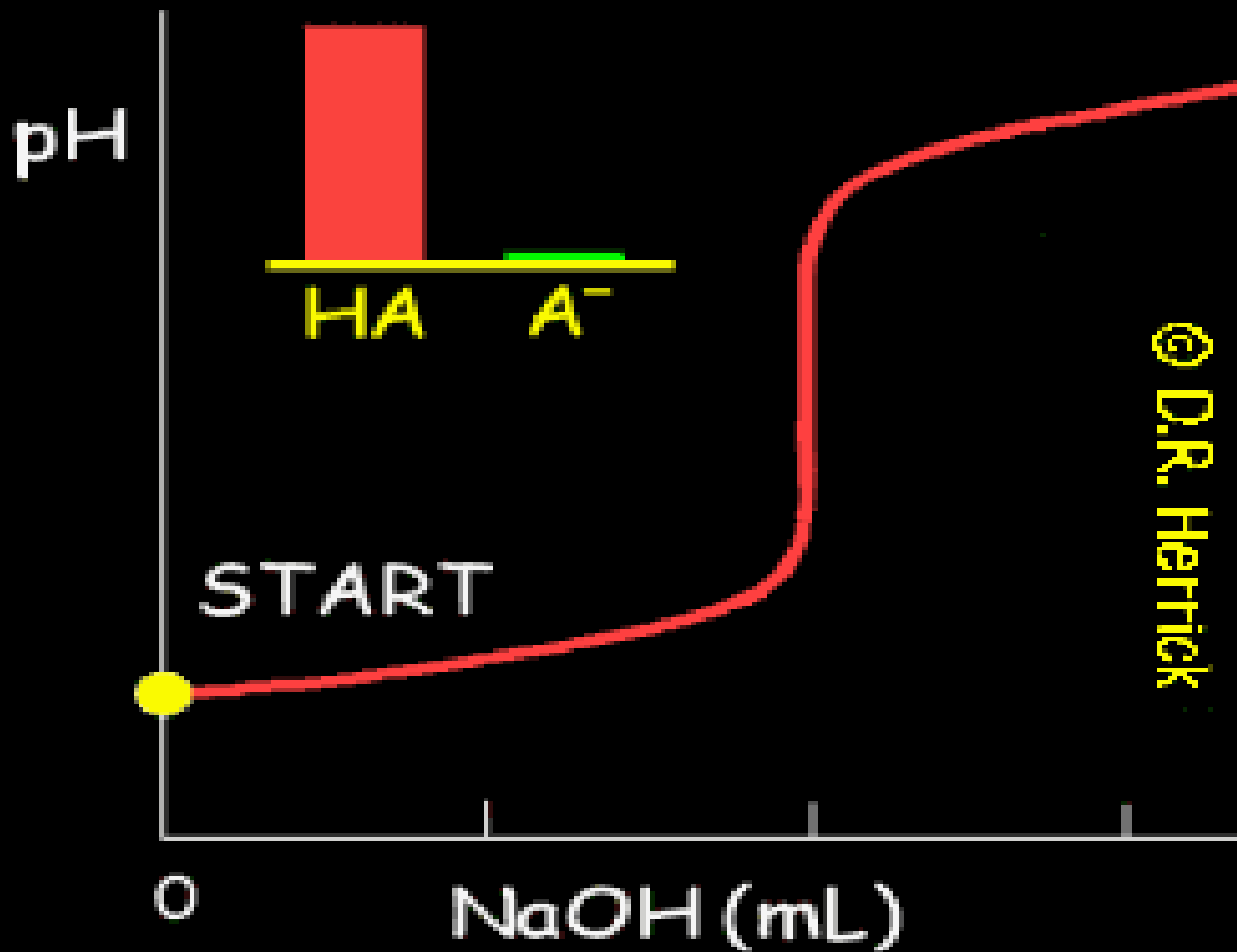
$pK_{a1}=2.15$ $pK_{a2}=7.2$ $pK_{a3}=12.15$



: Do not observe
in aqueous solution

ВАЖНО: АКО ИМАМЕ САМО ЕДНА КИСЕЛИНА (повеќебазна), и АКО ВРШИМЕ ТИТРАЦИЈА со $NaOH$, од титрационата крива МОЖЕ да се определат и pK_a Вредностите на киселината. ТОА, ПАК, е и важен податок за КВАЛИТАТИВНА АНАЛИЗА? Зошто? Да размислиме?

TITRATE WEAK ACID



ЧЕТИРИ ГЛАВНИ РАЗЛИКИ во титрациските криви на СЛАБИ КИСЕЛИНИ СО ЈАКИ БАЗИ

1. Почетната вредност на рН е повисока .
2. Пред да почне рН нагло да се искачува, како се врши титрацијата на слабата киселина со јака база, постои регион каде рН постепено се менува со додавање на силната база-тоа е така поради формирањето на ПУФЕР.
3. рН во завршна точка на титрација е >7.00 .
4. Помалку е изразен интервалот на нагла промена на рН.

Примери на титрација на слаба киселина со јака база

Problem 24-2. Consider the titration of 40.0 mL of 0.100 M HPr ($K_a = 1.3 \times 10^{-5}$) with 0.100 M NaOH.

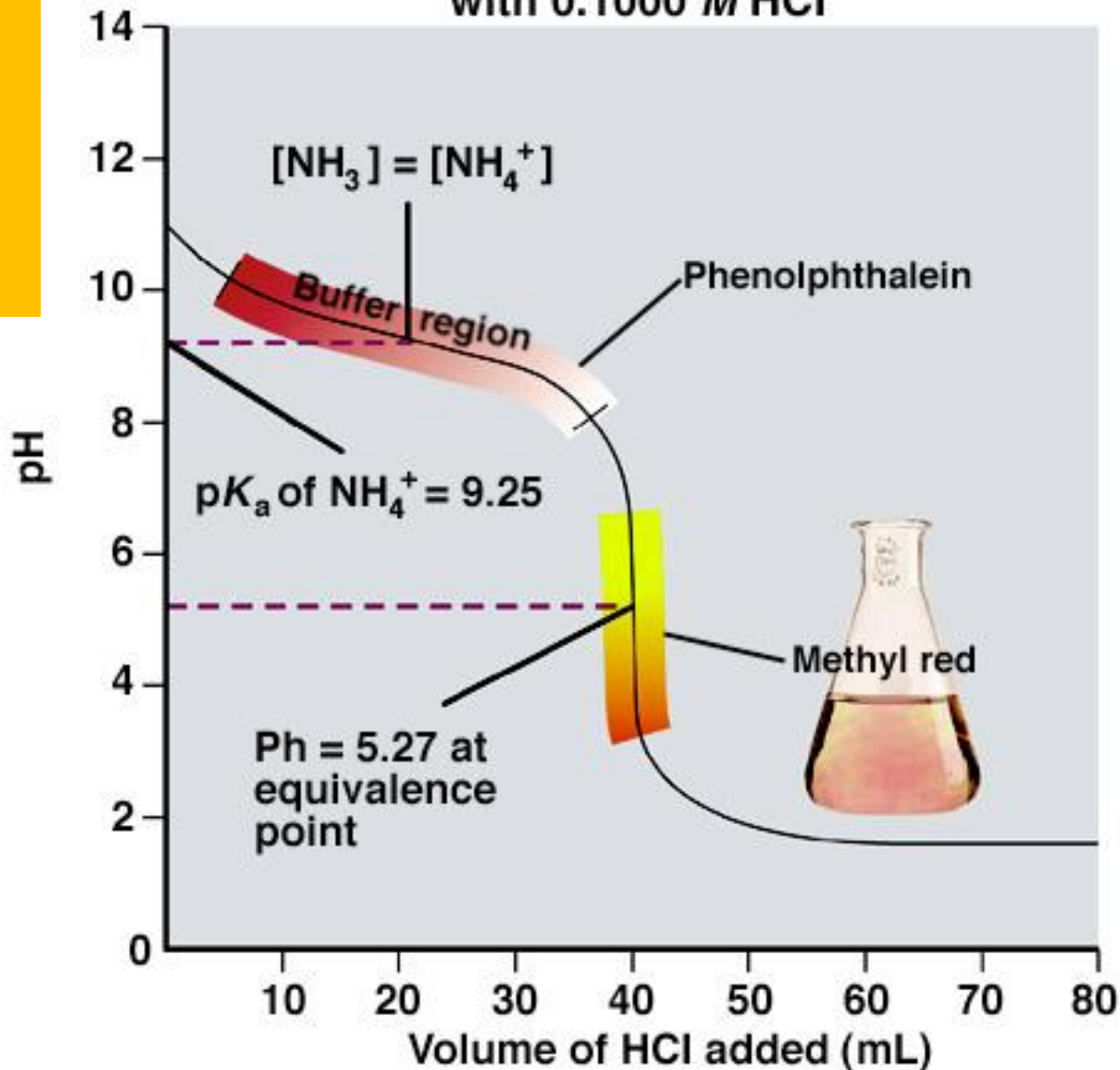
Region 1. The solution of weak acid to be titrated, before any base is added.

Solution:

Ans:

ТИТРАЦИЈА НА
СЛАБА БАЗА
Со
СИЛНА
КИСЕЛИНА

Titration of 40.00 mL of 0.1000 M NH_3
with 0.1000 M HCl

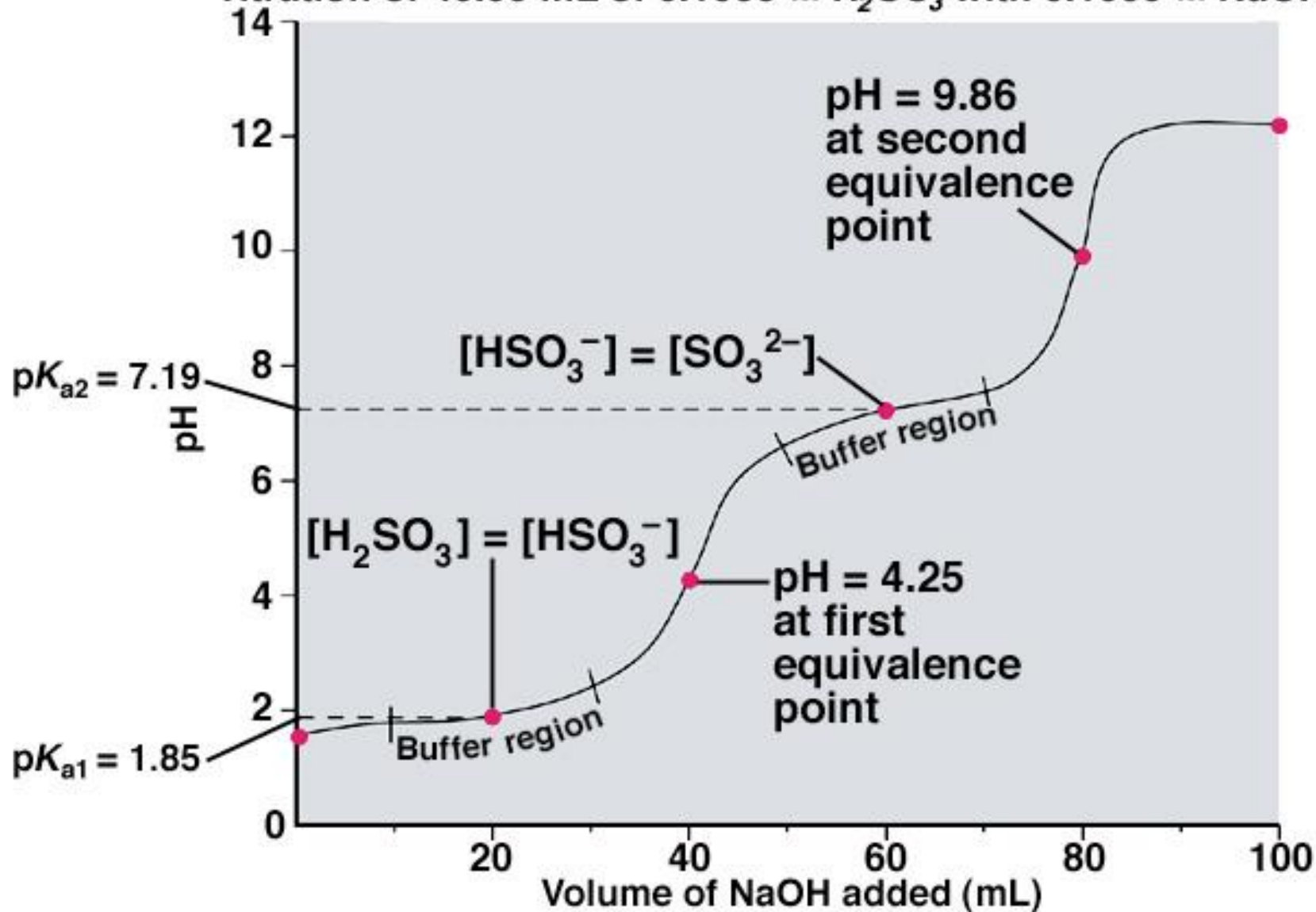


4тири главни разлики при титрација на слаба база со јака киселина од титрационите криви на слаба киселина со јака база

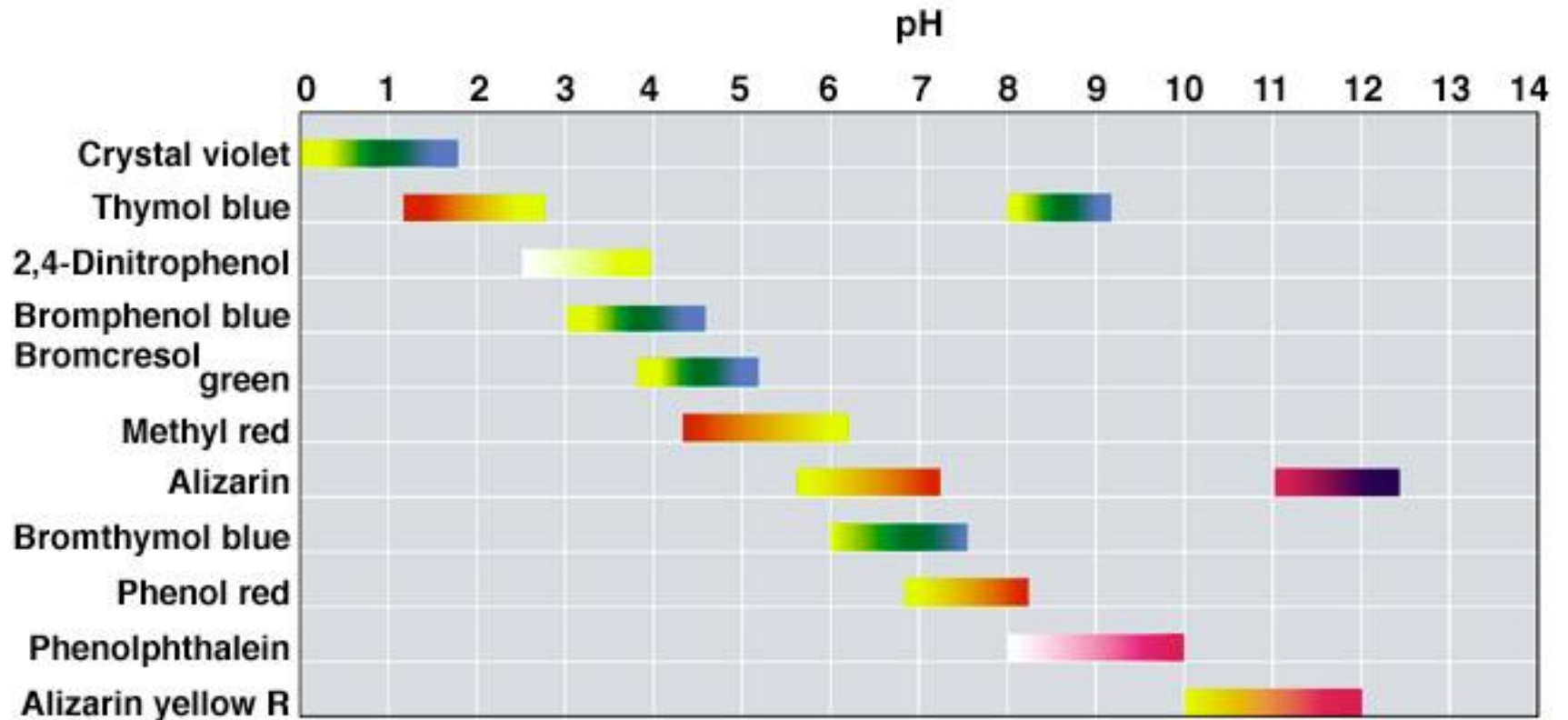
1. Почетното рН е поголемо од 7.00.
2. Регионот на постепено опаѓање на рН на кривата (буферскиот регион) се случува пред да се случи регион на нагло опажање на кривата кад е завршната точка.
3. рН во завршната точка е помало од 7.00.
4. Потоа, рН постепено се намалува како што се понатаму додава силната киселина т.е. титрантот.

Weak Polyprotic Acid Titration Curve

Titration of 40.00 mL of 0.1000 M H_2SO_3 with 0.1000 M NaOH



pH Range of Acid-Base Indicators



REFERENCES

1. *The Chemical Age – Chemical Dictionary – Chemical Terms*. Hesperides. 2007-03-15. p. 14. ISBN 978-1-4067-5758-3.

^a) *Quantitative Chemical Analysis*, 7Ed. by Daniel C. Harris. Freeman and Company 2007.

b) *De Levie, Robert* (1993). "Explicit expressions of the general form of the titration curve in terms of concentration: Writing a single closed-form expression for the titration curve for a variety of titrations without using approximations or segmentation". *Journal of Chemical Education*. 70 (3):

209. *Bibcode:1993JChEd..70..209D. doi:10.1021/ed070p209*.

c) *"The Equiligraph: Revisiting an old tool"*. Retrieved 4 October 2015.

d) *Freiser, H.* (1963). *Ionic Equilibria in Analytical Chemistry*. Kreiger. ISBN 0-88275-955-8.

1. V. Mirceski, S. Komorsky Lovric, M. Lovric, Square-wave voltammetry, Theory and application, Springer, 2008

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.

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.

9. Rubin Gulaboski and V. Mirceski, New aspects of the electrochemical-catalytic (EC') mechanism in square-wave voltammetry, *Electrochimica Acta*, 167 (2015) 219-225.

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.

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.
28. R. Gulaboski, C. M. Pereira. M. N. D. S. Cordeiro, I. Bogeski, E. Ferreira, 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.
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. **Rubin Gulaboski**, Fernanda Borges, CM Pereira, M. N. D. S Cordeiro, J Garrido, AF Silva, ***Combinatorial chemistry & high throughput screening*** 10 (2007), 514-526

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

37. **Rubin Gulaboski**, Valentin Mirceski, Milivoj Lovric, Square-wave protein-film voltammetry: new insights in the enzymatic electrode processes coupled with chemical reactions, ***Journal of Solid State Electrochemistry***, 23 (2019) 2493-2506.

38. V Mirčeski, **Rubin Gulaboski**, F Scholz, ***Electrochemistry Communications*** 4 (2002), 814-819