

чений K , k_1 , k_2 (пунктир на рис. 3), задовольно совпадають з експериментальними даними в інтервалі концентрацій катионів натрію $C_{\text{Na}} = 0.05\text{—}0.123$ моль·л⁻¹.

РЕЗЮМЕ. Катодне відновлення тіосульфатних комплексів срібла з розчинів, що містять 1 ммоль·л⁻¹ AgClO_4 , 25 ммоль·л⁻¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (співвідношення $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1:25$) і різну кількість перхлорату натрію ($C_{\text{Na}^+} = 0.05\text{—}1.00$ моль·л⁻¹) вивчено методами гідродинамічної вольтамперометрії і потенціометрії з Na^+ -селективним електродом. Електрохімічно активною часткою при відновленні тіосульфатних комплексів срібла є іонна пара (ІІ) $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$, утворення якої передують реакції переносу електрона. Константи швидкостей утворення і розпаду ІІ, константу її стійкості визначено із залежностей граничних струмів від швидкості обертання електрода. Величина константи стійкості іонної пари $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ в інтервалі значень іонної сили розчину $I = 0.09\text{—}0.15$ моль·л⁻¹ K складає 18.2 ± 2.2 , константи швидкостей її утворення (k_1) і розпаду (k_2) дорівнюють 78.1 і 0.26 с⁻¹ відповідно. Значення $\lg K_0$ 1.96 при $I = 0$ розраховано за методом Девіса.

SUMMARY. The formation of an outer-sphere associate of silver thiosulfate complex $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ with sodium cation Na^+ , ion pair $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$, has been studied by hydrodynamic voltammetry and potentiometry with a Na^+ selective electrode. Solutions contained

1 mmol·L⁻¹ AgClO_4 , 25 mmol·L⁻¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ratio $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1:25$) and different amounts of sodium perchlorate ($C_{\text{Na}^+} = 0.05\text{—}1.00$ mol·L⁻¹). The value of the logarithm of stability constants at the zero ionic strength of the solution $\lg K_0 = 1.96$, has been determined by the Davis method. The value of the stability constant of the ion pair $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ at the ionic strength $I = 0.09\text{—}0.15$ mol·L⁻¹, $K = 18.2 \pm 2.2$, the rate constants of its formation and decay $k_1 = 78.1$ and $k_2 = 0.26$ s⁻¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Senanayake G. // Gold Bulletin. -2005. -38, № 4. -P. 170—179.
2. Ситниг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. -М.: Металлургия, 1985.
3. Vandeputte S., Hubin A., Vereecken J. // Electrochim. Acta. -1997. -42, № 23—24. -P. 3429—3441.
4. Стезярянский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 1. -С. 34—39.
5. Стезярянский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А. // Там же. -2011. -77, № 4. -С. 103—106.
6. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
7. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
8. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. -М.: Высш. шк., 1982.
9. Davies C.W. // J. Chem. Soc. -1938. -P. 2093—2098.
10. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 03.08.2011

УДК 543.053

В.В.Нечипорук, О.В.Болотін, М.О.Куманьова, В.І.Ткач

МЕТОДИ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ СОЛЕЙ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДІНУ

З використанням методів математичного моделювання досліджено кінетику та механізм основних електроаналітичних процесів, які протікають під час амперометричного визначення органічних катионів різних солей полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) та продукту їхньої деструкції — гексаметилендіаміну. Для теоретичного аналізу часової поведінки аналітичного сигналу в залежності від параметрів електрохімічної системи та виявлення основних факторів впливу на аналітичний ефект проведено узагальнення кінетичної моделі електроаналітичних процесів, яка розглядалась в наших попередніх роботах [10, 11], на випадок наявності n -проміжних продуктів. Запропоновано математичну модель динаміки електроаналітичних процесів, яка ґрунтується на системі звичайних диференціальних рівнянь з n -компонентами. На підставі аналітичних та чисельних досліджень математичної моделі

© В.В.Нечипорук, О.В.Болотін, М.О.Куманьова, В.І.Ткач, 2011

сплановано лабораторні експерименти з визначення оптимального часу фіксації граничного струму після додавання титранту ($\tau_{\text{опт}}$) та розроблено методику амперометричного визначення солей полігексаметиленгуанідину.

ВСТУП. Солі полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) є високомолекулярними похідними гуанідину та використовуються як високоефективні біоцидні препарати широкого спектру дії [1]. За своїми дезінфікуючими властивостями ці речовини в 5—7 разів перевершують фенол, хлорамін та хлорне вапно і в той же час мають низьку токсичність.

Найбільш розповсюдженими методами кількісного визначення солей полігексаметиленгуанідину в промисловій продукції є фотометричні методи, що базуються на реакції взаємодії ПГМГ з йодом та барвниками сульфонітразо Р, еозином і бромпірогалоловим червоним та подальшого кількісного визначення ПГМГ за допомогою отриманих комплексів або асоціатів [1—4]. Недоліками цих методів є те, що методики визначення ПГМГ у вигляді сполук з барвниками потребують додаткової операції екстракційного чи сорбційного концентрування, іонні асоціати, які утворюються, є малорозчинними, що викликає нестійкість розчинів у часі.

З літературних даних відома також флуоресцентна методика визначення солей ПГМГ, яка базується на явищі гасіння флуоресценції при утворенні комплексу ПГМГ з іоном етидію [5]. Дана методика має високу чутливість визначення, але характеризується складністю виконання та використанням коштовної апаратури.

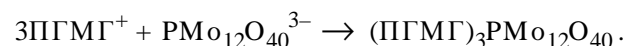
Таким чином, актуальною є розробка нових альтернативних методик для визначення солей полігексаметиленгуанідину, що є експресними та мають достатню чутливість і селективність. Вирішити зазначену аналітичну проблему можна за допомогою електрохімічних методів аналізу, наприклад, амперометричного титрування.

Катіони досліджуваних сполук — полігексаметиленгуанідін та продукт його деструкції — гексаметилендіамін (ГМДА) мають у своєму складі основний атом нітрогену, це робить можливим використання гетерополіаніонів (ГПА) структури Кегіна як аналітичних реагентів на органічні катіони полігексаметиленгуанідину та гексаметилендіаміну, що дає можливість використання даної реакції як аналітичної при амперометричному осаджувальному титруванні гуані-

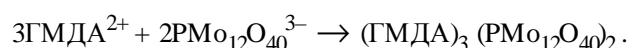
динових сполук з фіксацією точки еквівалентності за різкою зміною граничного струму електровідновлення ГПА [6—8].

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА. За хімічною будовою солі полігексаметиленгуанідину є високомолекулярними похідними азотистої основи гуанідину, містять в своєму складі основний атом нітрогену, що протонується в слабкокислому водному розчині, в результаті чого кожна елементарна ланка являє собою однозарядний органічний катіон. Продукт деструкції солей ПГМГ — гексаметилендіамін — містить у своєму складі дві кінцеві аміногрупи та утворює в слабкокислому водному розчині двозарядний органічний катіон (ОК). Отже, можливими є реакції між ОК гуанідинових сполук та ГПА структури Кегіна, що приводить до утворення малорозчинних у воді іонних асоціатів.

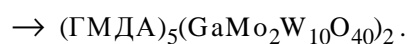
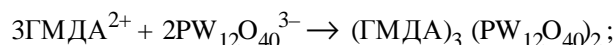
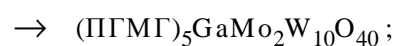
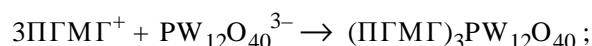
Найбільш розповсюдженою є реакція з використанням як протиіона ГПА 12-молібдофосфатної кислоти. Реакція з ОК ПГМГ з утворенням малорозчинного іонного асоціату відбувається у водному розчині при рН 9.0:



Аналогічна реакція проходить для ОК ГМДА при рН 5.0:

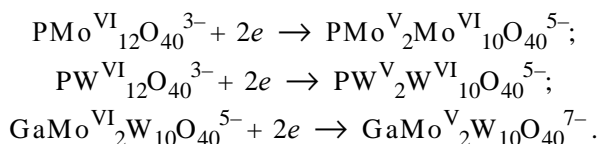


При використанні як протиіонів ГПА інших кислот структури Кегіна з центральними атомами W та Ga реакції протікають наступним чином:



З літературних даних відомо, що при катодній поляризації в інтервалі -0.5 — $+0.5$ В солі полігексаметиленгуанідину та гексаметилендіаміну не проявляють електрохімічної активності, в той час як гетерополіаніони структури

Кегіна в цих умовах дають чітку хвилю електровідновлення двох атомів молібдену в інтервалі +0.1 — +0.4 В або двох атомів вольфраму в інтервалі -0.4—0 В [6—8].:



Виходячи з того, що між досліджуваною речовиною та титрантом відбувається реакція з утворенням малорозчинної сполуки і титрант є електроактивним, можливим є амперометричне титрування гуанідинових сполук з індикацією точки еквівалентності за різкою зміною граничного струму електровідновлення гетерополіаніону.

Проведені попередні дослідження реакцій взаємодії між ОК досліджуваних речовин та ГПА методами УФ-, ІЧ-спектроскопії [6—8] показали, що оптимальним аналітичним реагентом на катіони гуанідинових сполук є 12-молібдофосфатна гетерополікислота (МФК), що утворює з катіонами гуанідинових сполук малорозчинні іонні асоціати загального хімічного складу $(\text{Kat})_3\text{P-Mo}_{12}\text{O}_{40}$. Цей факт дозволяє використовувати реакцію між катіонами гуанідинових сполук і гетерополіаніоном МФК як аналітичну в амперометричному визначенні даних сполук.

УЗАГАЛЬНЕНА КІНЕТИЧНА МОДЕЛЬ ЕЛЕКТРОАНАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ ІЗ ЗВОРОТНИМ ЗВ'ЯЗКОМ. Для рішення задачі оптимізації амперометричного визначення солей ПГМГ було розглянуто узагальнений модельний механізм кінетики електроаналітичних процесів у вигляді послідовних реакцій першого порядку. Модельна система з n -поверхневими концентраціями x_1, x_2, \dots, x_n для випадку, коли кінцевий продукт в послідовності електроаналітичних процесів інгібує перший, описується наступною системою диференціальних рівнянь у безрозмірній формі:

$$\left. \begin{aligned} dx_1/d\tau &= f(x_n) - k_1x_1; \\ dx_r/d\tau &= x_{r-1} - k_r x_r, \quad r = 2, \dots, n. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

де k — позитивні константи, які є комбінацією кінетичних констант; $f(x_n)$ — функція інгібування аналітичного процесу кінцевим продуктом завдяки негативному зворотному зв'язку, що відповідає члену $(1 - x_n^m)^{-1}$; m — кількість молекул

кінцевого продукту, необхідних для заповнення поверхні мікроелектрода. Детальний алгоритм отримання рівнянь такого типу та перетворення їх до безрозмірних змінних, в яких вони тут записані, міститься в роботах [9—11].

Ця узагальнена математична модель, на наш погляд, поєднує в собі багато цінних якостей. Найважливішою є взаємозв'язок динамічної поведінки системи, яку аналізуємо, з кінетикою та механізмом електроаналітичних процесів. Тому вона може бути математичним образом багатьох реальних електроаналітичних систем, в яких виникнення динамічної нестійкості аналітичного сигналу пов'язано не тільки з гідродинамічними факторами, а й з особливостями адсорбції та кінетики на поверхні мікроелектрода.

Для отримання практичних рекомендацій амперметричного визначення ПГМГ детально розглянуто важливий частинний випадок системи диференціальних рівнянь (1) з трьома кінетичними змінними:

$$\left. \begin{aligned} dx/d\tau &= (1 - z^m)^{-1} - \alpha x; \\ dy/d\tau &= x - \beta y; \\ dz/d\tau &= y - \gamma z. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Дослідження математичної моделі (2) включало наступні етапи: встановлення кількості стаціонарних станів системи; визначення стійкості та топологічного типу стаціонарних станів; виявлення областей різних динамічних режимів; дослідження біфуркацій на межах областей; виявлення поведінки фазових траєкторій на нескінченності; чисельне інтегрування одержаної системи диференціальних рівнянь.

Усі ці етапи являються звичайними при дослідженні нелінійних систем методами якісної теорії диференціальних рівнянь [12—14], які дозволяють отримати уявлення про динаміку електрохімічної системи та можливих режимах її поведінки, а також виявити фактори, що впливають на стійкість та відтворюваність аналітичного сигналу, незважаючи на неможливість інтегрування рівнянь.

Якщо порівняти праві частини системи (2) до нуля, можна отримати три алгебраїчних рівняння, рішення яких буде відповідати режимам системи, що мають назву стаціонарні стани. Використовуючи перший метод Ляпунова та критерій Рауса-Гурвіца [12], можна показати, що

при $m=1$ єдиний стаціонарний стан завжди стійкий при будь-яких співвідношеннях кінетичних параметрів. Якщо ж $m>8$, завжди існують позитивні (біфуркаційні) значення α , β , γ , такі, що стаціонарний стан стає нестійким за типом коливань зростаючої амплітуди, але кооперативність, яка необхідна для її виникнення, настільки високого порядку, що досягнути її в будь-якій практичній ситуації малоймовірно.

Таким чином, отримані результати перебувають у гарній якійсній відповідності з експериментальними даними по вивченню часової поведінки аналітичного сигналу при амперометричному визначенні ПГМГ (рис. 1, 2).

Після отримання уявлення про характер стаціонарних станів системи диференціальних рівнянь та залежності їх типу від параметрів α , β , γ проводився аналіз поведінки електроаналітичної системи на моделі (2) у часі при різних початкових умовах. При цьому оптимальний часовий інтервал фіксації граничного струму після додавання титранту ($\tau_{\text{опт}}$) для низки значень параметрів α , β , γ було встановлено шляхом дослідження поведінки модельної системи електроаналітичних реакцій в динамічному просторі поверхневі концентрації проміжних продуктів — час за допомогою розрахункового експерименту. В першому наближенні ми припустили, що $\tau_{\text{опт}}$ за порядком величини повинно співпадати з часом встановлення стаціонарних значень поверхневої концентрації кінцевого продукту.

Результати обчислювальних експериментів показали, що значення $\tau_{\text{опт}}$ складає 30 с та істотно зростає при збільшенні кількості проміжних стадій n на одиницю.

Таким чином, теоретичний підхід, який використовується в нашій роботі, дозволяє дати оцінку порядку величини $\tau_{\text{опт}}$ і суттєво скоротити кількість експериментальної роботи по її визначенню і по розробці методик кількісного визначення азотвмісних органічних речовин амперометричним методом.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Визначення солей полігексаметиленгуанідину методом амперометричного титрування проводили за наступною методикою. Попередньо визначали еквівалентну молекулярну масу солей ПГМГ методом амперометричного титрування [8]. Точну наважку в межах 6.5—7.5 мг субстанції фосфату ПГМГ кількісно переносили в мірну колбу на 25.0

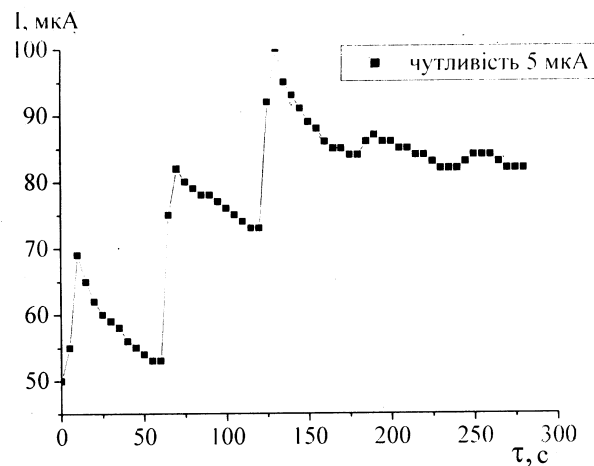


Рис. 1. Вплив послідовних добавок титранту на встановлення стаціонарного значення аналітичного сигналу при амперометричному титруванні фосфату ПГМГ із МФК. $m_{\text{нав}}=0.225$ г; $V_{\text{к}}=25.0$, $V_{\text{ал}}=1.0$ мл; $C_{\text{МФК}}=10^{-2}$ моль/л, рН 5.0.

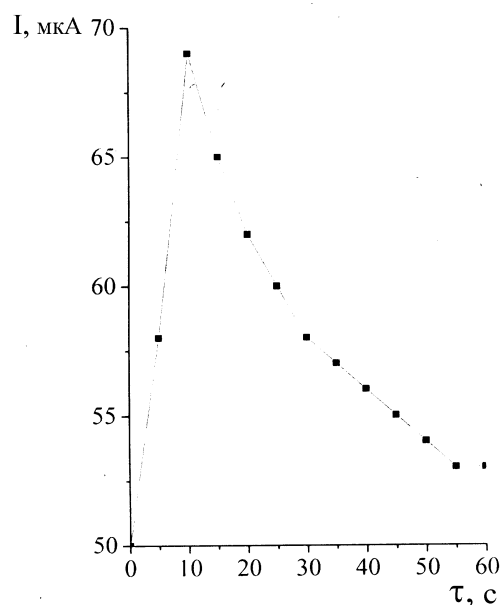


Рис. 2. Фрагмент кривої амперометричного титрування, зображеної на рис. 1.

мл, після повного розчинення солі додавали по краплях розчин $\text{NaOH}_{\text{розв}}$ до рН 9.0 та доводили до мітки дистильованою водою. Отриманий розчин переносили в електрохімічну комірку з системою електродів (індикаторний — торцевий графітовий електрод; електрод порівняння — насичений каломельний), накладали напругу +0.1 В і через 2 хв фіксували величину “нульового” струму. Досліджуваний розчин титрували $1.0 \cdot 10^{-3}$ М

водним розчином 12-молібдофосфатної гетерополікислоти порціями по 0.2 мл. Величину сили граничного дифузійного струму фіксували через 30 с після додавання чергової порції титранту. Амперометричне титрування закінчували після різкого збільшення сили дифузійного струму. Об'єм титранту, який був використаний на титрування, визначали графічно по кривій амперометричного титрування (рис. 3).

Аналогічним чином було проведено амперометричне визначення продукту деструкції ПГМГ—ГМДА.

За результатами титрування було встановлено, що співвідношення реагуючих компонентів у реакції взаємодії між ПГМГ та МФК складає 3:1, тобто одна елементарна мономерна ланка ПГМГ взаємодіє з однією молекулою МФК та утворюється малорозчинний іонний асоціат складу $(\text{ПГМГ})_3\text{РМо}_{12}\text{О}_{40}$. Для реакції взаємодії ГМДА з МФК співвідношення реагуючих компонентів складає 3:2 та утворюється асоціат складу $(\text{ГМДА})_3(\text{РМо}_{12}\text{О}_{40})_2$. Подібні дослідження проводились і

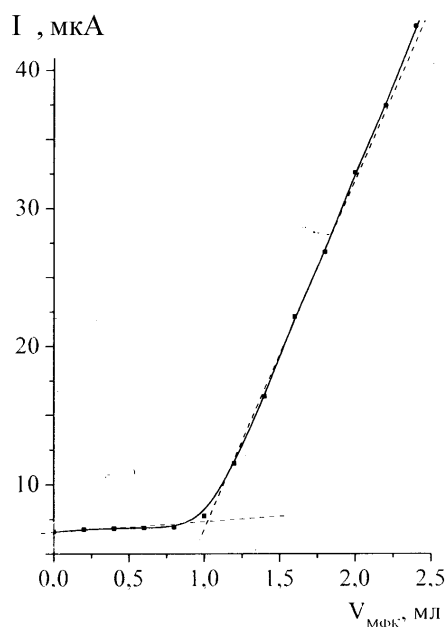


Рис. 3. Крива амперометричного титрування фосфату ПГМГ із МФК. рН 9.0; $C_{\text{МФК}} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $m_{\text{нав}} = 0.0792$ г.

Результати визначення співвідношення реагуючих компонентів та добуток розчинності отриманих асоціатів методом амперометричного титрування ($n=7$, $P=0.95$)

Асоціат	ОК:ГПА	Добуток розчинності
$(\text{ПГМГ})_3(\text{РМо}_{12}\text{О}_{40})$	$(3.05 \pm 0.01) : (1.00 \pm 0.02)$	$(1.25 \pm 0.12) \cdot 10^{-25}$
$(\text{ПГМГ})_3(\text{РW}_{12}\text{О}_{40})$	$(3.03 \pm 0.02) : (1.00 \pm 0.01)$	$(2.34 \pm 0.13) \cdot 10^{-26}$
$\text{ПГМГ}_5(\text{РМо}_2\text{W}_{10}\text{О}_{40})$	$(5.02 \pm 0.02) : (1.01 \pm 0.02)$	$(5.42 \pm 0.17) \cdot 10^{-33}$
$(\text{ГМДА})_3(\text{РМо}_{12}\text{О}_{40})_2$	$(3.01 \pm 0.01) : (2.01 \pm 0.02)$	$(1.74 \pm 0.15) \cdot 10^{-27}$
$(\text{ГМДА})_3(\text{РW}_{12}\text{О}_{40})_2$	$(3.01 \pm 0.01) : (2.02 \pm 0.01)$	$(3.25 \pm 0.12) \cdot 10^{-28}$
$(\text{ГМДА})_5(\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{О}_{40})_2$	$(5.02 \pm 0.02) : (2.02 \pm 0.02)$	$(2.35 \pm 0.42) \cdot 10^{-35}$

для гетерополіаніонів інших кислот структури Кегіна: $\text{РW}_{12}\text{О}_{40}^{3-}$, $\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{О}_{40}^{5-}$.

Важливою константою малорозчинних сполук, яка характеризує їх розчинність і поведінку в розчині, є добуток розчинності. Розроблена методика амперометричного титрування органічних катіонів полігексаметиленгуанідину та гексаметилендіаміну за допомогою гетерополіаніонів структури Кегіна дозволила визначити значення добуток розчинності отриманих асоціатів. Результати визначення добуток розчинності для асоціатів гуанідинових сполук із різними ГПА наведені в таблиці, з якої видно, що величина добутку розчинності отриманих сполук залежить від співвідношення реагуючих компонентів та природи ГПА в залежності від їхнього заряду та природи металу-комплексоутворювача.

ВИСНОВКИ. Теоретичні дослідження електроаналітичних процесів, які перебігають на поверхні мікроелектрода при амперометричному титруванні органічних катіонів, методами якісної теорії диференційних рівнянь дозволили перейти від розрізнених емпіричних досліджень різноманітних аналітичних об'єктів до створення проблемно-орієнтованих математичних моделей для теоретичного дослідження динамічної поведінки аналітичного сигналу і цілеспрямовано планувати нові лабораторні дослідження на основі результатів обчислювального експерименту.

РЕЗЮМЕ. С использованием методов математического моделирования исследованы кинетика и механизм основных электроаналитических процессов, которые протекают во время амперометрического опреде-

лення органічних катионів різних солей полігексаметиленгуанидина і продукта їх деструкції — гексаметилендіаміна. Для теоретичного аналізу часового поведіння аналітичного сигналу в залежності від параметрів електрохімічної системи і визначення основних факторів впливу на аналітичний ефект проведено узагальнення кінетичної моделі електроаналітичних процесів, яку розглядали в наших попередніх роботах [10, 11], в разі *n*-проміжних продуктів. На основі аналітичних і чисельних досліджень математичної моделі були сплановані лабораторні експерименти по визначенню оптимального часу фіксації граничного струму після додавання титранта (τ_{opt}) і розроблено методика амперометричного визначення солей полігексаметиленгуанидина.

SUMMARY. With the use of methods of mathematical design research of kinetics of mechanism of basis electro-analytical processes which flow during amperometric determination of organic cations of different salts of polyhexamethylenguanidine and product of their destruction — hexamethylenediamine is conducted. For the theoretical analysis of temporal conduct of analytical signal depending on the parameters of the electrochemical system and determination of basic factors of influence on an analytical effect generalization of kinetic model of electro-analytical processes, which was examined in our previous works, is conducted, in the case of *n*-intermediate products. On the basis of analytical and numeral researches of mathematical model laboratory experiments were planned on determination of optimum time of fixing of maximum current after addition of titrant (τ_{opt}) and the method of amperometric determination of salts of polyhexamethylenguanidine is developed.

ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет”, Дніпропетровськ
Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича

ЛІТЕРАТУРА

1. Бузланова М.М., Каранди І.В., Китаєва Д.Х. // Завод. лабораторія. Діагностика матеріалів. -2003. -**63**, № 4. -С. 18—19.
2. Крейнгольд С.У., Шестаков К.А. // Дезинфекційне дело. -2004. -№ 1. -С. 31—33.
3. Крейнгольд С.У., Кочетов А.Н., Шестаков К.А. // Там же. -2003. -С. 30—32.
4. Гончарук В.В., Терлецька А.В., Ієвлева О.С. і др. // Хімія і технол. води. -2006. -**28**, № 6. -С. 558—569.
5. Матюшина Г.П., Попков В.А., Краснюк І.І. і др. // Хіміко-фармацевт. журн. -2005. -№ 1. -С. 48—50.
6. Ткач В.І., Карандєєва Н.І., Циганок Л.П., Вишнікін А.Б. Використання гетерополіаніонів структури Кеггіна в аналізі органічних сполук. -Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002.
7. Ткач В.І. Гетерополіаніони як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини. -Дніпропетровськ: ДДУ, 1995.
8. Куманьова М.О., Головей О.П., Малецький М.М., Ткач В.І. // Вопросы химии и хим. технологии. -2007. -№ 4. -С. 19—21.
9. Болотин А.В. Дис. ... канд. хим. наук. -Днепропетровск, 2008.
10. Болотин О.В., Толстенко Ю.В., Нечипорук В.В., Ткач В.І. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 10. -С. 109—114.
11. Болотин О.В., Нечипорук В.В., Ткач В.І. // Тези доп. другої міжнарод. наук.-практ. конф. “Комп’ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталій розвиток”. -Київ, 2010. -С. 10—11.
12. Кольцова Э.М., Гордеев Л.С. Методы синергетики в химии и химической технологии. -М.: Химия, 1999.
13. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. -М.: Наука, 1988.
14. Слинко М.Г., Зеленьяк Т.И., Акрамов Т.А. и др. // Математическое моделирование. -1997. -**9**, № 12. -С. 87—109.

Надійшла 13.07.2011