

стоит из ионов одной и той же степени окисленности [1]. В нашем случае ряд из ионов РЗЭ, полученный по изменению констант устойчивости комплексных соединений с аминокислотами, будет иметь такой же вид. Кроме того, известно, что самые устойчивые комплексы образуются в результате взаимодействия жестких кислот и жестких оснований (в данном случае аминокислот). Анализ полученных результатов показал, что триптофан в силу своей «жесткости» образует более устойчивые комплексы с изученными выше ионами РЗЭ.

Таким образом, в результате исследований установлено, что с увеличением заряда ионов РЗЭ увеличиваются значения констант устойчивости аминокислотных комплексов, при переходе от метионина к DL-триптофану константы устойчивости комплексов также увеличиваются, что связано с наличием боковых радикалов у молекулы триптофана.

References

1. *Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov I.K.* Complexons and metal's complexonates. — М.: Khimiya, 1988. — P. 513.
2. *Brij Bhushan Tewari.* Determination of stability constants of metal (II)-methionine and metal (I)-methionine-cysteine (binary & mixed) complexes an paper ionophoretic technique // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 2007. — Vol. 52. — № 5. — P. 878–881.
3. *Vassilyev V.P.* About regularities in the thermodynamics of complex formation reactions // Russian Journal of Coordination Chemistry. — 1996. — Vol. 25. — № 5. — P. 416–418.

УДК 543.253

Вольтамперометрическое определение содержания селена и его форм в различных объектах

Voltammetric determination of selenium and its forms content in various objects

Слепченко Г.Б.¹, Дубова Н.М.¹, Пикула Н.П.¹, Бакибаев А.А.¹,
Тартынова М.И.¹, Амерханова Ш.К.², Дерябина В.И.¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия (E-mail: tartynova-marina@mail.ru);
²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)

Мақалада анионды және катионды вольтамперметриялық әдіспен селенді әр түрлі нышандарда анықтаудың негізгі әдеби ақпараты, сондай-ақ селен және оны суда, тамақ өнімдерінде және биологиялық нышандарда сандық анықтау әдістемелерінің вольтамперметриялық анықтаудың жұмыс жағдайларын таңдаудың негізгі нәтижелері берілген. Селенді вольтамперметрлік әдістермен анықтау әдістемелері шығарылған және олардың аттестациясы Томск политехникалық университетінің метрологиялық қызметімен жүргізілді. Аттестациядан өткен әдістер Ресей Федерациясының Өлшеу біртұтастығын қамтамасыз ететін мемлекеттік реттеу саласының өлшеу әдістемелерінің ақпараттық қорына, ал кейбіреулері Қазақстан Республикасында Қолдануға рұқсат етілген әдістер реестріне енгізілген.

In this paper some basic data from the published sources concerning determination of selenium by anodic and cathodic stripping voltammetry in various matrices are presented. The key results regarding the choice of analytical conditions for the selenium voltammetric determination are also reported. Besides, the article describes the developed procedures for selenium quantitative determination in food and various biological objects. The voltammetric methods of selenium definition techniques have been developed and their certification by metrological service of Tomsk polytechnical university was carried out. The data of the certified techniques have been included in the Information fund of the measurement techniques applied in the spheres of state regulation of maintenance of unity of measurements in the Russian Federation, and a part of them — to the Register of the techniques accepted to use in the Republic of Kazakhstan.

Селен является необходимым элементом для жизнедеятельности человека и животных. Он обладает выраженными антиоксидантными свойствами, стимулирует образование антител и тем самым повышает защиту организма от инфекций. Однако как избыток, так и недостаток селена приводит к

тяжелым заболеваниями: при суточном потреблении более 350 мкг селен токсичен, при потреблении менее 70 мкг человек заболевает. Поэтому необходим контроль за содержанием селена не только в питьевой воде и пищевых продуктах, но и в объектах окружающей среды и биообъектах [1–4]. Для этих целей могут применяться методы вольтамперометрии (ВА) и инверсионной вольтамперометрии (ИВ), которые обладают высокой абсолютной чувствительностью при определении малых содержаний (следов) элементов на уровне 10^{-9} – 10^{-12} М. Это позволяет использовать малые навески проб для их предварительной обработки и избегать различных способов концентрирования следов элементов.

Для определения селена используют два варианта метода ИВ: катодную и анодную. Анодная ИВ основана на способности селена электрохимически осаждаться на индикаторном электроде в виде Se (0) в растворе фонового электролита при заданном потенциале электронакопления с последующим электрохимическим растворением (анодным окислением) с поверхности электрода при изменении потенциала в положительную сторону. Катодная ИВ основана на электронакоплении селена в форме малорастворимых соединений или адсорбированных комплексов (Cu_2Se , $\text{Se (IV)}_{\text{L-адс}}$, HgSe [5] и др.) с последующим катодным восстановлением при наложении меняющегося потенциала.

В качестве индикаторных электродов используют разные электроды: золото-графитовый (ЗГЭ) [6, 7], ртутный в виде висящей капли (ВРКЭ) [8–13], ртутно-пленочный (РПЭ) [14], ртутно-графитовый (РГЭ) в режиме *in situ* [15], толстопленочный графитсодержащий (ТМГЭ) [16], серебряный [17] и другие электроды.

Применение различных вариантов метода ВА в следовом контроле селена представлено в ряде работ: прямая [18], адсорбционная [19] и квадратно-волновая [20] ВА применены для анализа проб природных вод; при анализе питьевых и минеральных вод и напитков использованы методы ИВ [9–11, 14, 21, 22], включая вариант катодной ИВ с разверткой потенциала в дифференциально-импульсном режиме и анодной ИВ [7, 18, 23, 24]. Известны работы по определению селена в различных пищевых продуктах и продовольственном сырье [13, 15, 19, 25, 26]. Определению селена методом ВА в твердых образцах (почвах, обработанных и необработанных остатками из печей для сжигания городских твердых отходов; растениях, выращенных на обогащенных селеном почвах) посвящены работы [27, 28].

Коллективом проблемной лаборатории кафедры физической и аналитической химии Томского политехнического университета проводится работа по разработке и аттестации методик определения селена в различных объектах методами вольтамперометрии [6, 7, 15, 25, 28]. В данной работе приводятся основные экспериментальные данные по выбору условий определения селена методами анодной и катодной вольтамперометрии при разработке методик его количественного определения в водах, в пищевых продуктах и биологических объектах.

Анодная ИВ. В растворе фонового электролита HClO_4 концентрации 0,1–0,3 моль/дм³ испытаны золотые электроды различных типов: отшлифованный дисковый золотой, графитовый импрегнированный с нанесением тонкой золотой пленки в режиме *in situ*, а также пленочный золото-графитовый электрод, на который пленка золота наносилась электролизом заранее. Хорошо воспроизводимые аналитические сигналы селена в области концентраций от 0,001 до 0,3 мг/дм³ получены только на золотой пленке, нанесенной заранее на тщательно обезжиренный электрохимической очисткой графитовый электрод. В области концентраций от 0,01 до 0,1 мг/дм³ получены воспроизводимые пики селена также на золото-графитовом электроде (*in situ*) на основе стеклоуглерода.

Угловой коэффициент прямой на графике — величина тока пика селена; от концентрации селена практически не зависит толщина пленки золота при времени накопления от 100 до 300 с. Минимально определяемая концентрация селена на этом электроде при накоплении его в течение 300 с при потенциале (0,45±0,05) В составляет 0,001 мг/дм³, т.е. величину, равную 0,1 ПДК в питьевой воде. Для улучшения формы пика селена в области таких малых концентраций рекомендуется применять режим дифференцирования тока.

При определении содержания селена изучено влияние мешающих элементов, в первую очередь, встречающихся в природных минеральных водах, поскольку это один из наиболее распространенных объектов с содержанием селена. Показано, что пик селена (на уровне ПДК) остается неизменным в присутствии избытка ионов меди (30:1), железа (500:1), мышьяка (10:1), щелочных и щелочноземельных металлов (10000:1). Не мешают все ионы металлов, которые электрохимически восстанавливаются при потенциале отрицательнее (–0,40 В). Из анионов не мешают перхлораты, сульфаты, фосфаты, нитраты. Однако анионы, которые образуют с золотом прочные комплексы и сдвигают потенциал его растворения, маскируют пик селена; к ним относятся хлориды, бромиды, йодиды. Нитриты окисляются на золотом

электроде в области окисления селена. Поскольку природные воды, особенно минеральные, содержат большое количество галогенид-ионов, то для получения пика селена использовали прием смены электролита. При этом электронакопление селена проводили в присутствии мешающих анионов, а анодное растворение концентрата — в чистом фоновом электролите (хлорной кислоте).

В природных водах селен может находиться как в форме неорганических (селениды, селениты, селенаты), так и органических (метилированные соединения, селенопротеины и др.) соединений. При выборе способа пробоподготовки для определения суммарного содержания селена необходимо учитывать природу матрицы, возможность улетучивания соединений селена при нагревании, необходимость перевода всех форм селена в электрохимически активный селен (+4).

При анализе природных вод испытана фотохимическая обработки проб, которая не только устраняет влияние мешающих поверхностно-активных веществ (ПАВ), но и обеспечивает получение нужной формы селена.

Схема пробоподготовки включает в себя ультрафиолетовое (УФ) облучение с добавлением 30 % раствора H_2O_2 , при котором происходит разрушение ПАВ, фотоокисление разных форм селена до Se (6+) и Se (4+) с последующим повторным УФ-облучением с добавлением раствора NaOH.

В работе изучены основные параметры, влияющие на полноту выхода селена (длина волн фотоисточника, количество перекиси водорода, pH раствора на стадии окисления и фотовосстановления, время УФ-облучения), в результате чего выбраны оптимальные рабочие значения этих параметров (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Выбор рабочих параметров пробоподготовки, влияющих на определение содержания селена

№	Параметры воздействия	Изученные значения параметров	Выбранные значения параметров
1	Длины волн фотоисточника: – ртутная лампа среднего давления, нм – ртутная лампа низкого давления, нм	245 (ДРТ-230) 185 и 245 (ДРБ-20)	185 и 245 (ДРБ-20)
2	Количество перекиси водорода, мл	0,010–0,060	0,02
3	Величина pH на стадии окисления	1–8	6
4	Время УФ-облучения, мин	30–60	40
5	Величина pH на стадии фотовосстановления Se(6+)→Se(4+)	6–15	9–10
6	Время УФ-облучения, мин	10–60	30

Проверку правильности определения селена в водах проводили методом «введено-найдено», вводя известное количество селена (4+) и селена (6+). Количество селена определяли методом анодной ИВ с ЗГЭ в фоновом электролите хлорной кислоты. Применяли прием смены электролита для устранения влияния хлоридов и нитритов, возникающих при УФ-облучении нитратов, содержащихся в природных водах.

Катодная ИВ. В фоновом электролите 0,60 моль/дм³ соляной кислоты, содержащей $3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ ртути (II) в отсутствие меди (II), после проведения электролиза при –0,2 В аналитический сигнал селена фиксируется на ртутно-графитовом электроде при потенциале –0,55 В, что отражает процесс восстановления пленки селенида ртути. В присутствии в фоновом электролите более 0,5 мг/дм³ меди (II) на вольтамперограмме появляется новый пик (–0,7... 0,75 В). Этот сигнал слабо зависит от концентрации меди (II) при увеличении ее концентрации выше 3,0 мг/дм³; он обусловлен восстановлением селена из селенида меди (см. рис.).

Исследования показывают, что при выбранном оптимальном потенциале электронакопления, равном –0,20 В, на электроде протекают следующие процессы: электрохимическое восстановление селена (IV) до селенида (кривая 2 на рис.); электровосстановление меди (II) до меди (I) в хлоридной среде с образованием малорастворимого селенида меди на ртутной пленке, выделенной на поверхности графита (кривая 3 на рис.). При более отрицательном потенциале электронакопления аналитический сигнал меди уменьшается, так как медь восстанавливается до металлической и образует амальгаму.

С увеличением скорости изменения потенциала ток пика селена пропорционально возрастает, что характерно для процесса восстановления осадка с поверхности электрода. Выбрана скорость изменения потенциала, равная 50 мВ/с, так как при больших скоростях возрастает остаточный ток, при

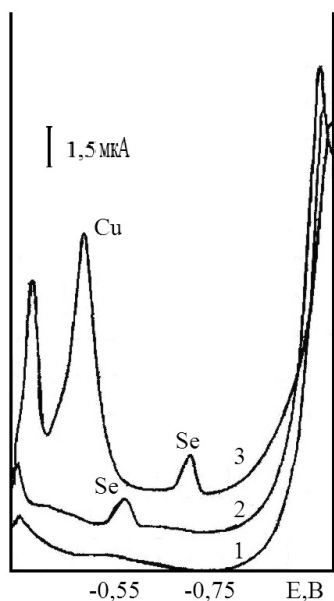


Рис. Вольтамперограммы катодного восстановления селена после накопления в течение 60 с на РГЭ при $-0,20$ В: 1 — $0,6$ моль/дм³ HCl + 5 мг/дм³ Hg (II); 2 — то же, что (1) + $0,020$ мг/дм³ Se (IV); 3 — то же, что (2) + 2 мг/дм³ Cu (II)

этом форма пика селена искажается и сходимость результатов ухудшается. Ток пика селена уменьшается при использовании линейной или ступенчатой развертки потенциала. При перемешивании растворов потоком газообразного азота (вместо вибрации электродов) величины сигналов селена также уменьшаются. В выбранных условиях зависимость величины тока пика от концентрации селена (IV) прямолинейна до $0,1$ мг/дм³. При указанной выше концентрации прямолинейность нарушается, что указывает на образование более толстого слоя осадка, не участвующего в электродном процессе. Ток пика селена возрастает также с увеличением времени накопления до 300 с (при концентрации селена $0,02$ мг/дм³).

При изучении мешающего влияния различных ионов на высоту и потенциал катодного пика селена установлено, что не мешают 10000-кратные избыточные количества ионов Mg, 100-кратные количества ионов Zn, Fe, 10-кратные количества ионов Pb, Cd и равные количества ионов никеля и йодида. Добавление в раствор ионов As полностью маскирует пик селена при $-0,7$ В. Однако при проведении предварительной подготовки анализируемых проб ионы As (3+) окисляются до ионов As (5+), которые не мешают определению селена.

В пищевых продуктах и биологических объектах селен может содержаться как в неорганической, так и в органической формах. Поэтому потребовалась разработка универсальной методики пробоподготовки для всех видов продуктов, предусматривающей и разрушение органической матрицы, и перевод всех форм селена в форму Se (4+). Разработана методика мокрого озоления проб с добавлением азотной кислоты, пероксида водорода и нитрата магния,

дальнейшего прокалывания сухого остатка и последующего восстановления селена из формы Se (6+) в форму Se (4+) с помощью соляной кислоты при слабом нагревании. Определение общего селена в форме Se (4+) проводили методом катодной ИВ с РГЭ в растворе фонового электролита HCl, так как золотой электрод в данных условиях растворяется при анодной поляризации.

При анализе объектов сложной органической матрицы с целью определения неорганических и органических форм селена изучены закономерности использования различных реагентов (вода, растворы кислот, щелочи, ферментов) и физических воздействий (ультразвуковое и микроволновое воздействия, замораживание). Показано, что применение дополнительных физических воздействий на стадии экстрагирования, а также кислотной и ферментативной экстракции значительно увеличивает выход растворимых форм селена в водный экстракт.

С помощью ионного обмена (на анионите АВ-17-8 и катионите КУ-2-8) найдены условия разделения неорганических и органических форм селена и предложен алгоритм их определения из водных экстрактов растительного сырья и растворов биологически активных добавок.

Проведенные исследования позволили разработать методики определения содержания селена в различных объектах методами вольтамперометрии и оценить метрологические характеристики разработанных методик анализа. Оценивание показателей прецизионности (повторяемости и воспроизводимости) проведено на основе межлабораторных экспериментов с участием от 5 до 10 лабораторий (для разных методик). Оценивание показателей правильности проводили несколькими методами: с использованием стандартных образцов с известным содержанием селена, методом «введено-найде-но», методом удвоения навесок.

Аттестация разработанных методик определения селена вольтамперометрическими методами проведена аккредитованной метрологической службой Томского политехнического университета, сведения об аттестованных методиках внесены в Информационный фонд методик измерений, применяемых в сферах государственного регулирования обеспечения единства измерений в Российской Федерации (ФР), а часть из них — в Реестр методик, допущенных к использованию в Республике Казахстан (KZ). Сведения об этих методиках анализа и их метрологических характеристиках приведены в таблице 2.

Основные метрологические характеристики аттестованных методик определения содержания селена в различных объектах вольтамперометрическими методами

Объект анализа	Диапазон измерения, мг/дм ³ (мг/кг)	<i>r</i> , мг/кг (мг/дм ³)	<i>R</i> , мг/кг (мг/дм ³)	δ , %	Нормативный документ
Воды питьевые, минеральные природные, столовые, лечебно-столовые	От 0,003 до 0,050 включ.	20	40	56	МУ 08–47/082, ФР.1.31.2001.00235, КЗ.07.00.00715–2007
Почвы	От 0,004 до 0,4 включ.	28	36	30	МУ 08–47/203, ФР.1.29.2010.07102
	От 0,01 до 0,03 включ.	39	50	35	МУ 08–47/132,
Продукты пищевые и продовольственное сырье	Св. 0,03 до 1,0 включ.	25	32	26	ФР.1.31.2003.00935, КЗ.07.00.00694–2007
Зерно, корма, комбикорма	От 0,05 до 10 включ.	28	42	32	МУ 08–47/247
Биологически активные добавки	От 0,1 до 50 включ.	25	36	30	МУ 08–47/142, ФР.1.31.2004.01072
Биологические объекты: волосы	От 0,05 до 10,0 включ.	28	42	30	МУ 08–47/197, ФР.1.31.2006.02273
Грудное молоко	От 0,001 до 0,2 включ.	42	45	32	МУ 08–47/222, ФР.1.31.2009.06239
Кровь, сыворотка крови	От 0,004 до 0,5 включ.	17	34	26	08–47/194, ФР.1.31.2006.02270
Моча	От 0,004 до 0,4 включ.	22	29	28	08–47/137, ФР.1.31.2003.00936
Детские игрушки	От 0,6 до 200 включ.	28	42	42	08–47/145, ФР.1.31.2004.01075, КЗ.07.00.00805–2008
Сырье растительное, экстракты и напитки на их основе	От 0,01 до 1,0 включ.	25	36	26	08–47/221, ФР.1.31.2009.06238

Примечание. *r* — предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений); *R* — предел воспроизводимости (для двух результатов измерений); δ — относительное значение показателя точности (границы, в которых находится погрешность методики).

Методики широко используются в химических, аналитических испытательных лабораториях органов и служб контроля качества и безопасности продуктов питания и питьевых вод, служб санитарии, охраны окружающей среды, ветеринарии, здравоохранения и др.

Таким образом, проведены экспериментальные исследования по выбору рабочих условий для определения содержания селена общего и его отдельных форм методами анодной и катодной вольтамперометрии. Предложена процедура предварительной подготовки проб различных объектов, включающая этап перевода всех форм селена в электроактивную форму в виде Se (IV). Разработаны и аттестованы методики количественного определения селена в водах различных типов, в пищевых продуктах и биологических объектах (кровь, моча, волосы и др.).

References

1. Ermakov V.V., Kovalskiy V.V. Biological Value of Selenium. — М.: Nauka, 1974. — 294 p.
2. Volkotrub L.P., Andronova T.V. The Role of Selenium in Disease Development and Prevention // Hygiene and Sanitary. — 2001. — № 3. — P. 57–61.
3. Avitsyn A.P., Zhavoronkov A.A., Strochkova A.S. Microelements of the Human Being: Etiology, Classification, Organopathology. — М.: Medicine, 1991. — 496 p.
4. Tutelyan V.A., Knyazhev V.A., Khotimchenko S.A. et al. Selenium in Human Organism: Metabolism, Antioxidant Properties, and Its Role in Cancerogenesis. — М.: Russian Academy of Medical Sciences Publishers, 2002. — 224 p.
5. Toropova V.F., Polyakov Yu.N. et al. Concentration and Voltammetry Determination of Selenium and Tellurium Using Redox and Catalytic Processes on A Stationary Mercury Electrode // Analytical Chemistry Journal. — 1980. — Vol. 55. № 2. — P. 286.
6. Zakharova E.A., Filichkina O.G., Pikula N.P. A New Procedure for Selenium Determination in Water by Anodic Stripping Voltammetry // Plant Laboratory. — 1999. — Vol. 65. — № 2. — P. 3–6.

7. GOST P 52315-2005. Non-alcoholic beverages, mineralized and drinking waters. Inversion-voltammetric Method for Selenium Mass Content Determination. — M.: Standards Publishers, 2005. — 50 p.
8. *Locatelli C.* Anodic and cathodic stripping voltammetry in the simultaneous determination of toxic metals in environmental samples // *Electroanalysis*. — 1997. — Vol. 9. — № 13. — P. 1014–1017.
9. *Elleouet C., Quentel F., Madec C.* Determination of inorganic and organic selenium species in natural waters by cathodic stripping voltammetry // *Wat. Res.* — 1996. — Vol. 30. — № 4. — P. 909–914.
10. *Quentel F., Elleouet C.* Speciation analysis of selenium in seawater by cathodic stripping voltammetry // *Electroanalysis*. — 1999. — Vol. 11. — № 1. — P. 47–51.
11. *Popoff P., Bocci F., Lanza F.* Speciation of selenium in natural waters and snow by DPCSV at the hanging mercury drop electrode // *Microchemical Journal*. — 1998. — Vol. 59. — P. 50–76.
12. *Zakharova E.A., Filichkina O.G., Deryabina V.I.* A Research Regarding Electrochemical Determination of Selenium Forms in Natural Objects, Foods, and Biologically Active Food Supplements // All-Russian Scientific Conference «Elektroanalitika». — Ekaterinburg, 2005.
13. *Lambert D.F., Turoczy N.J.* Comparison of digestion methods for the determination of selenium in fish tissue by cathodes stripping voltammetry // *Anal. Chem. Acta*. — 2000. — Vol. 408. — P. 97–102.
14. *Rubinskaya T.B., Kovaleva S.V., Kulagin E.M. et al.* Determination of Selenium (IV) on A Filmed-Mercury Electrode by Stripping Voltammetry // *Analytical Chemistry Journal*. — 2003. — Vol. 58. — № 2. — P. 187–192.
15. *Filichkina O.G., Zakharova E.A., Slepchenko G.B.* Determination of Selenium in Foods by Cathodes Inversion Voltammetry on A Mercury-graphite electrode // *Analytical Chemistry Journal*. — 2004. — Vol. 59. — № 5. — P. 541–546.
16. *Stozhko N.Yu., Shalygina Zh.V., Malakhova N.A.* Thick-filmed Graphite Electrodes for Determination of Selenium by Inversion Voltammetry // *Analytical Chemistry Journal*. — 2004. — Vol. 59. — № 4. — P. 421–428.
17. *Ishiyama T., Tanaka T.* Cathodic stripping voltammetry of selenium (IV) at a silver disk electrode // *Analytical Chemistry Journal*. — 1996. — Vol. 68. — № 21. — P. 3789–3792.
18. *Carvalho leando M., Bohher Denise, Koschinky Andrea.* Voltammetric determination of Se (IV) and Se (VI) soline samples, Studies with seawater, hydrothermal and hemodialysis fluids // *Anal. chem. acta*. — 2009. — Vol. 648. — № 2. — P. 162–166.
19. *Zaitsev N.K.* The use of Adsorption Voltammetry in Trace Control of Inorganic Ions (review) // *Plant Laboratory*. — 1999. — Vol. 65. — № 1. — P. 3–15.
20. *Bertolino Franco A., Torriero Angel A. J. et al.* Speciation analysis of selenium in natural water using square-wave voltammetry after preconcentration on activated carbon // *Anal. chem. acta*. — 2006. — Vol. 572. — № 1. — P. 32–38.
21. *Lange B., Berg C.M.G.* Determination of selenium by catalytic cathodes stripping voltammetry // *Anal. Chem. Acta*. — 2000. — Vol. 418. — P. 33–42.
22. *Carvalho L.M., Schwedt G. et al.* Redoxspeciation of selenium in water samples by cathodic stripping voltammetry using an automated flow system // *Analyst*. — 1999. — Vol. 124. — P. 1803–1809.
23. *Batueva D.M.* Determination of Selenium in Waters by Stripping Voltammetry / Batueva D. M., Imsyrova A.F., Alekseeva E.A. // Actual Problems of Appropriate Nutrition in Endemic Regions: All-Russian Scientific Conference, Ulan-Ude, October 10–12, 2002. — Ulan-Ude, 2002. — P. 8–10.
24. *Ferri Tommaso.* Determination of Se (IV) and Se (VI) in Italian mineral waters // *Ann. chim.* — 2006. — Vol. 96. — № 11, 12. — P. 647–656.
25. *Antonova S.G., Elesova E.E. et al.* Selenium Content and Determination in Food // *Food Industry*. — 2009. — № 2. — P. 8–10.
26. *Panigati Monika, Falciola Luigi et al.* Determination of selenium in Italian rises by differential pulse cathodic stripping voltammetry // *Food chem.* — 2007. — Vol. 105. — № 3. — P. 1091–1098.
27. *Bagnoli F., Bianchi A., Ceccarini A., Fuoco R., Giannarelli S.* Trace metals and organic pollutants in treated and untreated residues from urban solid waste incinerators // *Microchem. J.* — 2005. — Vol. 79. — № 1. — P. 2.
28. *Deryabina V.I., Zakharova E.A. et al.* Total Selenium and Its Forms Determination by Stripping Voltammetry Using Different Ways od Sample Preparation // 6 All-Russian Conference on Analysis of Environmental Objects «EKOANALITIKA – 2006», Samara, September, 26–30, 2006: Reports abstracts. — Samara, 2006. — P. 134.