

# CHEMISTRY

## АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА

*Исакова Д.Т.*

*Ассистент кафедры химии Узбекско-Финского педагогического института,*

*Аронбаев С.Д.*

*доктор химических наук, профессор,*

*Самаркандский государственный университет им. Ш. Рашидова,*

*Аронбаев Д.М.*

*кандидат химических наук, доцент,*

*Самаркандский государственный университет им. Ш. Рашидова*

## ANALYTICAL REVIEW OF VOLTAMMETRIC METHODS FOR THE DETERMINATION OF SELENIUM

*Isakova D.,*

*Assistant of the Department of Chemistry of the Uzbek-Finnish Pedagogical Institute,*

*Aronbaev S.,*

*Doctor of Chemical Sciences, Professor,*

*Samarkand State University named after Sh. Rashidova,*

*Aronbaev D.*

*Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor,*

*Samarkand State University named after Sh. Rashidov*

### Аннотация

В обзорной статье рассматриваются характерные особенности вольтамперометрического определения селена, являющегося необходимым в низких концентрациях элементом для человека, животных, растений, но оказывающего токсическое действие при повышенных содержаниях, что приводит к хроническому заболеванию – селенозу. Из большого разнообразия аналитических методов определения различных форм селена в настоящее время отдается электрохимическим, обусловленным простотой подготовки образцов к анализу, дешевизне и доступностью используемого оборудования при сохранении высокой чувствительности и экспрессности измерений, достигающей порой пикомолярных концентраций при использовании инверсионной вольтамперометрии. Для анализа селена в различных образцах применялись различные рабочие электроды на основе ртутных, углеродных, серебряных, платиновых и золотых материалов.

Только селен в степени окисления (+4) является электроактивным, поэтому ему посвящено большинство вольтамперометрических определений. Однако с помощью модификации электроаналитических подходов можно обнаружить и другие формы селена. Рассмотрены тенденции развития электроаналитики селена с применением модифицированных электродов, таких как электроды, полученных методом трафаретной печати (screen printed electrode), и модифицированные пленкой висмута, золота, серебра, наночастицами этих металлов разнообразной формы и другими органическими соединениями.

### Abstract

The review article discusses the characteristic features of the voltammetric determination of selenium, which is a necessary element in low concentrations for humans, animals, plants, but has a toxic effect at elevated levels, which leads to a chronic disease – selenosis. Of the large variety of analytical methods for determining various forms of selenium, electrochemical methods are currently preferred, due to the simplicity of preparing samples for analysis, the cheapness and availability of the equipment used while maintaining high sensitivity and expressiveness of measurements, sometimes reaching picomolar concentrations when using inversion voltammetry. Various working electrodes based on mercury, carbon, silver, platinum and gold materials were used to analyze selenium in various samples.

Only selenium in the oxidation state (+4) is electroactive, so most voltammetric definitions are devoted to it. However, with the modification of electroanalytical approaches, other forms of selenium can be detected.

Trends in the development of selenium electroanalytics with the use of modified electrodes, such as electrodes obtained by screen printing (screen printed electrode), and modified with a film of bismuth, gold, silver, nanoparticles of these metals of various shapes and other organic compounds are considered.

**Ключевые слова:** селен, электроанализ, катодная и анодная инверсионная вольтамперометрия, индикаторный электрод, модификация поверхности электрода, окружающая среда.

**Keywords:** selenium, electroanalysis, cathode and anode stripping voltammetry, indicator electrode, modification of the electrode surface, environment.

## 1. Введение

Селен в низких концентрациях присутствует практически повсеместно: в земной коре, воде, атмосфере. Он является рассеянным ультрамикрэлементом, входящим в состав минералов – самородного селена, селенидов, селенитов и селенатов [1]. Среди природных минералов селена наибольшее распространение получили селениды металлов.

Селен выбрасывается в атмосферу из различных природных и антропогенных источников: при выветривании почвы, сжигании угля, нефти, древесины и биомассы, выплавке цветных металлов, а также при производстве сельскохозяйственной продукции и ее использовании [2]. Селен и его соединения используются в промышленности в качестве добавок в металлические сплавы, пигменты, обесцвечивающие средства для стекла, фоторецепторы в копирующих аппаратах, полупроводники, а также в фотоэлектрохимических элементах и фотоэлементах [3]. Естественное содержание селена в природе может значительно варьироваться, так как существуют районы с высокими концентрациями селена, с одной стороны, и очень низкими концентрациями - с другой. Этот факт также влияет на то, какие дозы селена полезны в данной области — как для растений, животных, так и для человека [4]. Максимально допустимое содержание Se в питьевой воде составляет 10 мкг/л [5]. Селен является важным элементом для нормального роста животных и имеет рекомендуемый ежедневный уровень менее 1 мг для человека [6].

Селен входит в состав селенопротеинов, образующихся в биологических системах путем включения модифицированных аминокислот, таких как селеноцистеин или селенометионин. Он защищает клетки от окислительного повреждения и вирусных инфекций, влияет на метаболизм гормонов щитовидной железы и обладает антиканцерогенной активностью [7]. Дефицит селена в организме человека может привести к циррозу, карциноме, болезни Кашина-Бекка — редкому заболеванию, которое проявляется нарушением роста и созревания эпифизов костей, что ведёт к замедлению их роста, а так же остеоартриту. Однако при повышенном потреблении (выше 3 мг/сут) он оказывает токсическое действие и вызывает окислительный стресс, приводящий к хроническому заболеванию, называемому селенозом. Токсичность селена обусловлена его реакционной способностью с тиолами, что влияет на функцию белков репарации ДНК, приводя к образованию свободных радикалов, повреждающих ДНК. Длительное употребление приводит к структурным дефектам, ломкости волос, слоению ногтей и отеку легких [8].

В окружающей среде селен может находиться в различных степенях окисления: селенид Se(II), элементарный селен Se(0), селенит Se(IV) и селенат Se(VI). В природных водах он присутствует преимущественно в степенях окисления Se(IV) и (VI), но также может находиться в нескольких органических формах, таких как селеноаминокислоты [9].

Селен в степени окисления +IV является наиболее токсичной и единственной электроактивной формой Se [10]. Он почти в двадцать раз более токсичен, чем селенат, из-за его миграционной подвижности, распределения и биодоступности.

Электрохимическое определение различных окисленных форм селена может быть выполнено только после их преобразования в состояние Se(IV) путем окисления или восстановления. Этот процесс должен выполняться с осторожностью, чтобы избежать потери части селена во время разложения или обработки образца [11].

Целью настоящей статьи является проведение аналитического обзора исследований в области вольтамперометрических методов определения разнообразных форм селена в образцах окружающей среды и биологических объектах за последние два десятилетия и определение тенденций развития электроаналитики селена.

## 2. Определение селена вольтамперометрическими методами

Катодная, адсорбционная и анодная инверсионная вольтамперометрия - это три наиболее известных метода определения селена с самой высокой чувствительностью среди всех доступных в настоящее время аналитических методов [12,13]. В качестве материала рабочего электрода в этих методах традиционно используется ртуть, что обуславливается тем, что почти все электродные реакции на ней обратимы, а следовательно, вольтамперные кривые хорошо воспроизводимы.

Введение стадии предварительного электронакопления в инверсионных методах, на которой селен осаждается на поверхности электрода, а затем последующее растворение его позволяет достигать более низких пределов обнаружения. Кроме того, это сокращает время электроосаждения и общее время, затрачиваемое на весь анализ [14].

Висячий ртутный капельный электрод (HMDE) в основном используется для прямого определения Se(IV) в катодной инверсионной вольтамперометрии (CSV) [15]. Подходящим фоновым электролитом может быть 0,1 М раствор HClO<sub>4</sub>, поскольку в присутствии перхлорат-ионов ртутный электрод поляризуется в положительной области потенциалов без растворения. При отрицательных потенциалах (0,35 В) селен накапливается, в то время как при положительных потенциалах (+0,3 В) поверхностно-активные вещества удаляются с электрода. Калибровочная графика линейна в диапазоне концентрации Se(IV)  $1 \cdot 10^{-9}$  -  $4 \cdot 10^{-8}$  моль/л при времени накопления 180 с. Был получен относительно низкий предел обнаружения  $4 \cdot 10^{-10}$  моль/л, позволяющий обнаруживать селен (IV) в речной воде [16,17].

Грбарчик (Grabarczyk M) и др. описали простую методику анализа следовых количеств Se(IV) в природных озерных водах, содержащих высокую концентрацию поверхностно-активных веществ и гуминовых соединений, с использованием метода катодной ИВА [17]. Селен сначала накапливали на висячей ртутной капле из образца в фоновом электролите, содержащем 0,1 М HClO<sub>4</sub> и  $4 \cdot 10^{-4}$  М Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,

при потенциале 0,35 В относительно хлорид-серебряного электрода сравнения в течение 30 с в виде осадка  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , который впоследствии был растворен дифференциальным импульсным катодным сканированием потенциала в направлении 0,7 В. Влияние растворенных органических веществ было устранено ионитом Amberlite XAD-7, введенным непосредственно в вольтамперометрическую ячейку. Линейный сигнал был зарегистрирован в диапазоне концентраций от  $2 \cdot 10^{-9}$  до  $2 \cdot 10^{-7}$  моль/л с относительным стандартным отклонением 3,7%. Предел обнаружения был оценен в  $7,8 \cdot 10^{-10}$  моль/л<sup>-1</sup> при времени накопления 30 с. Предлагаемый метод подходит для прямого анализа Se(IV) в пробах природной воды без удаления матрицы или какой-либо пробоподготовки.

Отношение сигнал/шум может быть дополнительно улучшено за счет экспериментальной оптимизации параметров, влияющих на форму прямоугольной волны в квадратно-волновой вольтамперометрии за счет минимизации фоновых токов [18,19]. Этот подход был использован для определения селена (IV) методом катодной ИВА на висячей ртутной капле в растворе 0,1 М азотной кислоты, содержащей ионы Cu(II). Наблюдался квазиобратимый кинетический процесс восстановления селенида меди с пиковой зависимостью тока от частоты прямоугольной волны. Этот модифицированный метод квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии имеет предел обнаружения  $8 \cdot 10^{-12}$  моль/л при времени накопления 300 сек. и относительно широком линейном динамическом диапазоне концентраций Se(IV) от  $1 \cdot 10^{-11}$  до  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Ионы металлов Mo(VI), Pb(II), Ni(II), Zn(II), Cr(VI), присутствующие в анализируемом растворе при 1000-кратном молярном избытке, не влияли на сигнал Se(IV). Этот способ обнаружения селена на следовых уровнях применим для анализа биологических образцов и образцов окружающей среды [20].

Высокочувствительное определение селена также проводилось в присутствии ионов родия методом катодной ИВА, основанной на накоплении и последующем восстановлении слоя  $\text{Rh}_2\text{Se}_3$  на подвешенном ртутном капельном электроде. В этом случае пик катодного растворения накопленного  $\text{Rh}_2\text{Se}_3$  оказался в 10-50 раз выше, чем в случае удаления  $\text{Cu}_2\text{Se}$  или  $\text{HgSe}$ . Предел обнаружения -  $6 \cdot 10^{-12}$  моль/л достигался после 180 сек. накопления при 0,2 В в 0,1 М серной кислоте в качестве фоновых электролита, содержащего  $9,7 \cdot 10^{-8}$  моль/л родия [21].

Подготовку биологических образцов к анализу с целью определения низких концентраций селена целесообразно проводить микроволновым разложением. Этот способ привлекателен тем, что процесс протекает более интенсивно, расходуется минимальное количество реактивов, избегаются потери анализируемого вещества. Так, Прасад (Prasad, P.V.A) описал определение вольтамперометрическое определение селена в биологических тканях. СВЧ-расщепление бычьей печени проводили с использованием  $\text{HNO}_3$  с последующим добавлением  $\text{HClO}_4$  перед определением селена методом квадратно-волновой ИВА. Предел обнаружения составил  $1,3 \cdot 10^{-11}$

моль/л для Se(IV) с относительной ошибкой 1,8% [22].

Вольтамперометрические методы позволяют изучать формы существования селена. Эти методы также выполняются с использованием катодной ИВА и предполагают совместное электроосаждение Se(IV) с ионами Cu(II) и определении Se(VI) после УФ-облучения образца, необходимого для фотолитического восстановления селена (Se(VI) до Se(IV)) в 0,1 М HCl. Достижимый предел обнаружения составляет  $3,8 \cdot 10^{-10}$  моль/л при электронакоплении в течение 240 сек с относительным стандартным отклонением 6,19% для  $6,3 \cdot 10^{-8}$  моль/л раствора Se(IV). Наблюдался линейный диапазон калибровки от  $1,3 \cdot 10^{-8}$  до  $1,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Фотолитическое восстановление Se(VI) до электроактивных частиц Se(IV) имело выходы в диапазоне от 91,7% до 112,9%. Реальными образцами служили морская вода, гидро-термальные жидкости и жидкости для гемодиализа [23].

В дальнейшем было показано, что подбором щелачивающего электролита можно уменьшить эффект матрицы пробы, нередко влияющей на аналитический сигнал при последующем вольтамперометрическом определении. Перед восстановлением Se(VI) до Se(IV) проводили одночасовое УФ облучение образца в щелочной среде (pH 11,0). Содержание Se(VI) определяли по разнице между общим содержанием Se и Se(IV), определенным ранее. Линейный диапазон измерений составлял от  $1,3 \cdot 10^{-8}$  до  $1,9 \cdot 10^{-6}$  моль/л с пределом обнаружения  $4,4 \cdot 10^{-9}$  моль/л и ошибкой 1,4% для  $6,3 \cdot 10^{-8}$  моль/л раствора Se(IV). УФ облучение служило как для снижения содержания Se(VI), так и для разложения органических соединений, присутствующих в образцах воды. Комбинация этих двух процессов позволила выделить Se(IV) и Se(VI), а также определить общий селен при относительно высоком содержании органических примесей [24].

Вольтамперометрическое определение органических соединений селена с близкими полувольновыми потенциалами - селеномочевина (Se-U) и селеноцистамин (Se-CM) проводили после их разделения методом ионного обмена. Селеноцистамин оставался на катионообменной смоле PuroliteC100H, в то время как селеномочевина переходила в анализируемый раствор и определялась вольтамперометрическим методом на висячей ртутной капле в карбонатном буферном растворе. Затем Se-CM элюировали из катионообменной смолы 4 М HCl и также подвергали измерению. Низкие пределы обнаружения  $3,8 \cdot 10^{-9}$  моль /л для Se-CM и  $2,5 \cdot 10^{-8}$  моль /л для Se-U были получены без влияния мешающих веществ с аналогичной структурой, таких как мочевины, S-карбамид и S-цистамин. Процедура разделения и электрохимического определения неорганических (Se(IV) и Se(VI)) и селеноорганических соединений (Se-U, Se-CM,  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ ) также была разработана и успешно применена к сертифицированным эталонным материалам, образцам почвы окружающей среды и образцы мочи.  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$  в органической фазе, а также Se(IV) в водной фазе определяли непосредственно, а Se(VI) и  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$

определяли косвенно после соответствующего выщелачивания. Метилированные формы селена ( $\text{Me}_2\text{Se}$ ,  $\text{Me}_2\text{Se}_2$ ) образуются микроорганизмами в водной среде [25].

Тонкопленочный ртутный электрод (TFME) представляет собой более экологически приемлемый вариант благодаря существенно меньшему использованию ртути по сравнению с классическим ртутным электродом [26,27]. Дифференциально-импульсное вольтамперометрическое определение селена (IV) проводили с использованием TFME на стеклоуглероде в 0,1 М  $\text{HClO}_4$ , содержащем 0,02 М тиоцианат-ионов. Присутствие тиоцианат-ионов увеличивало высоту пика селена, а также смещало его в сторону более положительных потенциалов. Ионы  $\text{SCN}^-$  адсорбируются на поверхности электрода и, таким образом, катализируют перенос электронов между селенидом меди и электродом. Значение величины предела определения было определено равным  $9,5 \cdot 10^{-10}$  моль/л для  $\text{Se(IV)}$  с относительной ошибкой 5,2%. Также было изучено влияние ионов  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{As(III)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Pb(II)}$  на аналитический сигнал селена. В присутствии ионов свинца пик селена уменьшался, и новый сигнал появлялся при более отрицательном потенциале (0,75 В), чем при восстановлении  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (0,65 В относительно  $\text{Ag/AgCl}$  электрода сравнения). Этот сигнал соответствует снижению  $\text{PbSe}$  и также может быть использован для определения селена (IV). Влияние других ионов было незначительным [28].

Модификация тонкопленочного ртутного электрода медью приводит к повышению воспроизводимости и чувствительности.  $\text{Cu(II)}$  был восстановлен и образовал ртутно-медную пленку на стеклоуглеродном электроде (GCE), что позволило провести анализ  $\text{Se(IV)}$  в широком диапазоне концентраций от  $1 \cdot 10^{-9}$  до  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л методом квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии в 0,1 моль/л  $\text{HNO}_3$ . На стадии накопления селенид меди электролитически осаждался на тонкой ртутной пленке. Предел обнаружения -  $8 \cdot 10^{-10}$  моль/л при пятиминутном электролитическом накоплении [29,30].

В работе [31] показано, что лучшую устойчивость к помехам, вызываемым поверхностно-активными веществами, обеспечивает химически модифицированный электрод TFME с фотоокисленным 3,3'-диаминобензидином (ODAB) и перфторированным полимерным анионообменником Tosflex. Смесь Tosflex и ODAB наносили на модифицированный тонкой ртутной пленкой стеклоуглеродный электрод.  $\text{Se(IV)}$  накапливался на поверхности электрода, реагируя с восстановленным ODAB с образованием комплекса. Линейный динамический диапазон определяемых концентраций от  $6,3 \cdot 10^{-9}$  до  $6,3 \cdot 10^{-7}$  моль/л наблюдался при пятиминутном накоплении, а предел обнаружения был оценен в  $1,3 \cdot 10^{-9}$  моль/л, что позволило проводить вольтамперометрическое определение  $\text{Se(IV)}$  в морской воде без какой-либо трудоемкой пробоподготовки.

**3. Современные аналитические платформы для обнаружения селена на основе твердых электродных материалов.**

Стремление химиков-аналитиков заменить токсичную ртуть в вольтамперометрических сенсорах на экологически чистые стимулировали работы в этом направлении. Вэй (Wei, H) и др. представили в своей работе безртутный датчик для анализа  $\text{Se(IV)}$  [32]. Он основан на стеклоуглеродном электроде, модифицированном золотыми нанодендритами (AuNDs) и восстановленным оксидом графена (P-rGO). Эффективность такой модификации была подтверждена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Золотосодержащие наноматериалы вообще характеризуются превосходной проводимостью, а графит используется из-за его высокой теплопроводности, большой удельной поверхности и уникальных каталитических свойств. Анодная квадратно-волновая ИВА выявила низкий предел обнаружения  $\text{Se(IV)}$   $9 \cdot 10^{-10}$  моль/л и широкую линейную область концентрации от  $3 \cdot 10^{-9}$  до  $3 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Предлагаемый датчик был применен для определения селена в морской воде с различной соленостью.

Электрохимическое поведение селена (IV) также было изучено на металлическом платиновом и золотом дисковом электроде в серной кислоте, хлорной кислоте и хлориде калия в качестве вспомогательных электролитов. Наилучшее вольтамперометрическое поведение анализируемого вещества было зафиксировано на золотом электроде в хлорной кислоте. Присутствие в измеряемом растворе различных примесей, таких как медь или свинец, и некоторых биомолекул (например, бычьего сывороточного альбумина) искажало вольтамперометрический отклик  $\text{Se(IV)}$ . Использование квадратно-волновой анодной ИВА на 2-х миллиметровом золотом электроде позволило получить лучший линейный аналитический отклик  $\text{Se(IV)}$  в диапазоне его концентраций  $1 \cdot 10^{-7}$  до  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Образование интерметаллидов селенида золота подчеркивает важность применения таких микроэлектродов для обнаружения следов селена (IV) [33].

В работе [34] авторы сравнили результаты адсорбционной вольтамперометрии  $\text{Se(IV)}$  на трех различных геометриях электродов — золотом микродиске (диаметр 10 мкм), макродиске (диаметр 1,7 мм) и микродиске (10 мкм 2,5 мм). Все золотые электроды показали практически одинаковый потенциал анодного пика 0,79 В.

Для селективного определения селена (IV) в воде был подготовлен одноразовый электрод, полученный электрохимическим синтезом нанокompозита  $\text{Au/ZnO}$  на легированном оловом оксиде индия (ITO). Нанокompозит был сформирован методом одностадийного электрохимического восстановления и демонстрирует превосходные каталитические и проводящие свойства наночастиц золота, а также высокую адсорбционную способность наночастиц  $\text{ZnO}$  по отношению к селену. Этот датчик обладает повышенной селективностью и чувствительностью и устойчив к интерферирующим ионам, обычно встречающимся в воде [35].

Другой аналитический подход использует точный вольтамперометрический детектор для

быстрого определения селена (IV) на основе его восстановления на электроде из серебряной проволоки. Электрохимическое восстановление селена исследовали также на серебряном дисковом электроде, модифицированном ртутью стеклоуглеродном электроде и модифицированном ртутью золотом электроде методом импедансной, циклической и дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Se(IV) наиболее эффективно восстанавливался на поверхности серебряного дискового электрода при потенциале 0,772 В (по сравнению с Ag/AgCl) в буфере Бриттона-Робинсона (рН 3,5). Также был изучен поток селена через серебряный электрод. Значение предела обнаружения было установлено ниже  $1,3 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Предлагаемая проточная система не требует процедуры предъэлектролиза, и нет необходимости удалять органические вещества перед определением селена в речной воде [36].

Интересную возможность для обнаружения следовых количеств селена представляет электрополимеризация 3,3'-диаминобензидина на твердом золотом электроде с получением стабильной и нерастворимой в воде пленки в широком диапазоне рН. Эта полимерная пленка была электроактивна в кислых растворах. Этот электрод показал очень высокую селективность по накоплению Se(IV) путем образования комплекса с ароматическими о-диаминовыми группами, присоединенными к полимерной основе, с образованием пиаселенола. LOD был оценен в  $9,9 \cdot 10^{-9}$  моль/л с накоплением в течение 10 минут. Относительные стандартные отклонения составили 2,8% и 3,4% для концентраций селена  $1 \cdot 10^{-6}$  и  $1 \cdot 10^{-7}$  /л [37].

Следовые количества селена определяли методом дифференциальной импульсной анодной ИВА в растворе 1 М HClO<sub>4</sub> также на золотом электроде, модифицированном метиленовым синим и нафтоном, с потенциалом накопления 240 мВ и временем накопления 300 с. Калибровочная кривая была линейной от  $1 \cdot 10^{-8}$  до  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л, а расчетный предел обнаружения составлял  $5 \cdot 10^{-9}$  моль/л. Слой нафтона существенно снижает помехи и приводит к обнаружению Se(IV) в 1000 раз более чувствительным по сравнению с голым золотым электродом [38].

Технология микролитографии позволила создать систему ультрамикроэлектродов, которая служит быстрым, чувствительным микросенсором для обнаружения многих анализируемых веществ. Проблема очень низкого тока при использовании отдельного ультрамикроэлектрода была решена путем применения массива ультрамикроэлектродов, усиливающих такой отклик по току. Окислительно-восстановительная реакция Se(IV) кинетически быстрее и более обратима на массиве золотых микроэлектродов, чем на золотом макроэлектроде. Наблюдались относительно узкие линейные динамические диапазоны концентраций линейности от  $1,3 \cdot 10^{-6}$  до  $6,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Предложенный метод имел предел обнаружения  $5,3 \cdot 10^{-9}$  моль/л в 0,005 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> без необходимости перемешивания раствора

из-за большого диффузионного массопереноса вещества на поверхности ультрамикроэлектродов [39].

В [40] описана электрохимическая проточная микроячейка, в которой используются электроды из углеродного или золотого волокна для вольтамперометрического и амперометрического анализов. Ячейка была апробирована в анодной ИВА определения селена (IV). Образование оксидов золота на поверхности золотого электрода часто приводит к пассивации, которая устраняется путем приложения анодного потенциала +2 В в течение 10 сек к этому электроду в растворе смеси 6 М азотной кислоты и 2 М серной кислоты, протекающей через электролизер. Предлагаемая ячейка совместима со многими электроаналитическими системами благодаря своей конструкции и небольшим габаритам.

Для одновременного определения As(III) и Se(IV) в воде был изготовлен электрохимический датчик, применимый в ИВА. Стеклоуглеродный рабочий электрод был модифицирован наночастицами золота (AuNPs) методом электроосаждения многократным циклированием потенциала в диапазоне от 400 мВ до +1100 мВ. Такой электрод показал лучшее разрешение между пиками мышьяка и селена. Пределы обнаружения  $2,0 \cdot 10^{-9}$  моль /л для As(III) и  $2,8 \cdot 10^{-9}$  моль/л для Se(IV) были достигнуты с хорошей воспроизводимостью в 0,1 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Было обнаружено, что влияние ионов Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> статистически незначимо, даже когда они присутствуют в большом избытке. Предложенный метод был применен к реальным образцам воды и подтвержден методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [41].

Висмутовые пленочные электроды (BiFE), полученные гальваническим нанесением тонкого слоя висмута на электрод из стеклоуглерода, характеризуются высокой чувствительностью, широким диапазоном катодных потенциалов, хорошей воспроизводимостью, легким обновлением поверхности электрода, нечувствительностью к растворенному кислороду и экологичностью [42]. Было исследовано поведение селена методом адсорбционной дифференциально-импульсной ИВА с использованием стеклоуглерода электрода, модифицированного пленкой висмута, и п-аминобензолсульфоновой кислоты (ABSA) в качестве комплексообразователя. Четко выраженный пик для комплекса селена (IV) и ABSA наблюдался при 0,76 В относительно Ag/AgCl электрода в 0,15 М ацетатном буфере при рН = 2,9 и потенциале осаждения 0,40 В при времени осаждения 120 с. Метод показал линейность в диапазоне концентраций от  $2,5 \cdot 10^{-8}$  до  $3,8 \cdot 10^{-7}$  моль/л, а предел обнаружения в течение 300 с накопления составлял  $1,3 \cdot 10^{-9}$  моль/л. Следовые количества селена были определены в фармацевтических препаратах и волосах человека [43].

В настоящее время растет потребность в мониторинге содержания тяжелых металлов в сложных матрицах, которые вовлечены в пищевую цепочку [44]. Так, в работе [45] описано последовательное

обнаружение Cu(II), Pb(II), Cd(II) и Zn(II) методом прямоугольной анодной инверсионной вольтамперометрии, As(III) и Se(IV) с использованием прямоугольной катодной инверсионной вольтамперометрии, а также Mn(II) и Fe(III) с использованием прямоугольной вольтамперометрии в цельнозерновой, пшеничной и кукурузной муке на висячем ртутном электроде в 0,5 М HCl, а также в аммиачном буферном растворе при pH 8,8 в качестве фоновых электролитов. Более низкие пределы обнаружения ( $10^{-9}$ - $10^{-10}$  моль/л) были получены, когда для калибровки вместо величины пикового тока использовалась его площадь. Когда сигналы интерферируют друг с другом, стандартный метод сложения сводит к минимуму любые матричные эффекты и значи-

тельно улучшает разрешение вольтамперометрических сигналов. Относительные стандартные отклонения во всех случаях составили менее 6%. Точность результатов была подтверждена методом атомно-абсорбционной спектрометрии (AAS).

Для одновременного определения следов Cd(II), As(III) и Se(IV) методом SWASV также применяли модифицированные углеродные электроды с трафаретной печатью Gold nanostar (AuNS) (SPCE) в буфере Бриттона-Робинсона при pH =2. Вышеупомянутый электролит обеспечивает широкое окно рабочих потенциалов, которое позволяет хорошо разделять все три пика, тем самым повышая селективность определения [46].

Пример записи аналитических сигналов показан на рисунке 1.

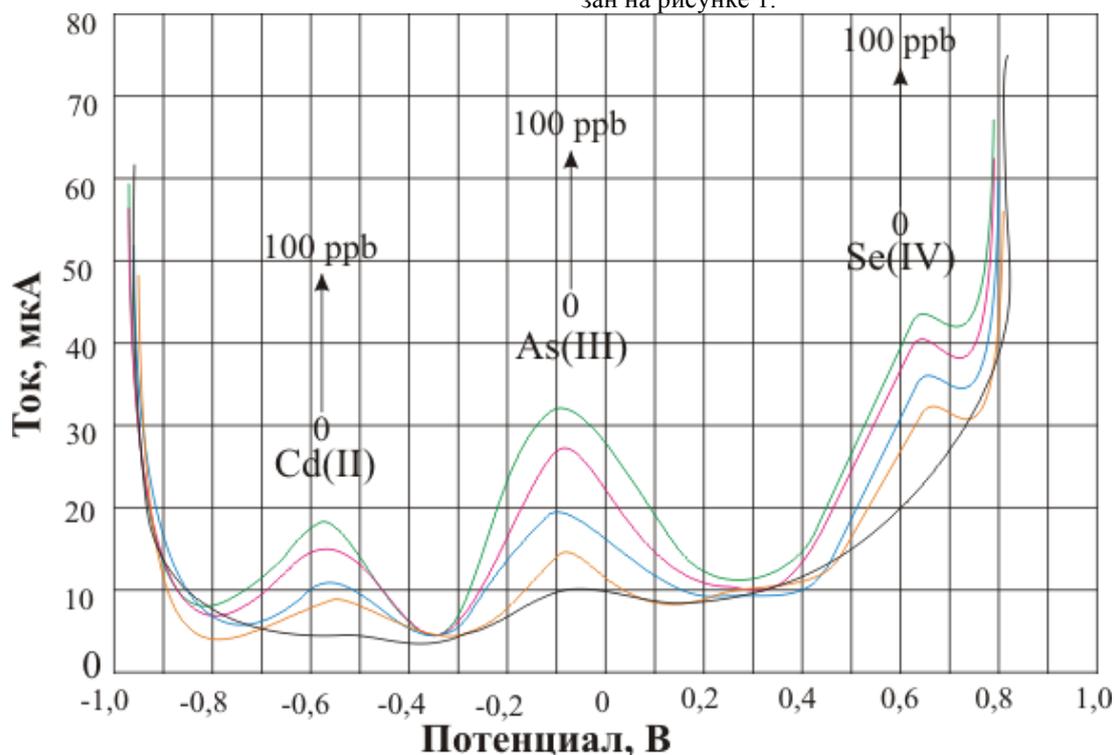


Рис. 1. Типичная форма записи вольтамперометрического сигнала ионов Cd(II), As(III), Se(IV) при их совместном присутствии в модельных растворах. (цитируется по [51]).

Электрохимический импеданс и спектральные тесты подтвердили значительное снижение сопротивления передаче заряда AuNS/SPCE (0,8 Ком) по сравнению с нативным SPCE (2,4 Ком). Благодаря модификации электрода увеличенная площадь поверхности и низкое сопротивление переносу заряда привели к высокой чувствительности анализа. Аналитический сигнал прямо пропорционален увеличению концентрации до  $1,3 \cdot 10^{-6}$  моль /л, в то время как присутствие мышьяка и селена не влияло на определение кадмия. Были получены значения пределов обнаружения, составляющие  $1,4 \cdot 10^{-8}$  моль/л

для Cd(II),  $1,1 \cdot 10^{-8}$  моль /л для As(III) и  $2,0 \cdot 10^{-8}$  моль /л для Se(IV).

Примерно 40%-ное уменьшение высоты пика при одновременном обнаружении As(III) и Se(IV) было обусловлено образованием электрохимически неактивного селенида мышьяка  $As_2Se_3$  на стадии осаждения. Предлагаемый способ надежен в анализе поверхностных вод.

Обзор электрохимических методов определения селена с их аналитическими характеристиками обобщен в таблице 1.

Таблица 1

## Обзор вольтамперометрических методов определения селена

Метод/Аналит	Тип электрода	Предел обнаружения, моль/л	Линейный диапазон определяемых содержаний	Ссылка
CSV/Se(IV)	HMDE	$4 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9} - 4 \cdot 10^{-8}$	[16]
CVS/Se(IV)	HMDE	$7.8 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-9} - 2 \cdot 10^{-7}$	[17]
SWCSV /Se(IV)	HMDE	$8 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-11} - 1 \cdot 10^{-6}$	[20]
CSV/Se(II)	HMDE	$6 \cdot 10^{-12}$	-	[21]
SWCSV/Se(IV)	HMDE	$1.3 \cdot 10^{-11}$	$6.3 \cdot 10^{-10} - 6.3 \cdot 10^{-7}$	[22]
CSV/Se(IV), Se(VI)	HMDE	$1.8 \cdot 10^{-10}$	$1.3 \cdot 10^{-8} - 1.3 \cdot 10^{-6}$	[23]
CSV с AFS/Se(IV), Se(VI)	HMDE	$4.4 \cdot 10^{-9}$	$1.3 \cdot 10^{-8} - 1.9 \cdot 10^{-6}$	[24]
SWCSV /Se-U, Se-CM	HMDE	$2.5 \cdot 10^{-8}$ $3.8 \cdot 10^{-9}$	-	[25]
DPCSV/Se(IV)	TFME/GCE	$9.5 \cdot 10^{-10}$	$6.3 \cdot 10^{-8} - 3.8 \cdot 10^{-7}$	[28]
SWCSV /Se(IV)	Cu/TFME/GCE	$8 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-6}$	[29]
SWCSV /Se(IV)	ODAB/Toeflex /TFME/GCE	$1.3 \cdot 10^{-9}$	$6.3 \cdot 10^{-9} - 6.3 \cdot 10^{-7}$	[31]
SWASV /Se(IV)	GCE/AuNDs /P-rGO	$9 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-9} - 3 \cdot 10^{-7}$	[32]
CSV/Se(IV)	AuIDMEA	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$	[34]
CVS/Se(IV)	AuMaDE	$2 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$	[34]
SWCSV /Se(IV)	Au/ZnO/ITO	$3.7 \cdot 10^{-8}$	$6.3 \cdot 10^{-8} - 1.3 \cdot 10^{-6}$	[35]
Flow cell/Se(IV)	AgWE	$1.3 \cdot 10^{-8}$	$2.5 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$	[36]
DPASV/Se(IV)	Poly DAB /AuE	$9.9 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-8} - 1.3 \cdot 10^{-6}$	[37]
DPASV/Se(IV)	MB-N/AuE	$5 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6}$	[38]
SWASV /Se(IV)	AuUMEAs	$5.3 \cdot 10^{-9}$	$1.3 \cdot 10^{-6} - 6.3 \cdot 10^{-6}$	[39]
ME flow cell/Se(IV)	AuFE	-	-	[40]
SWASV/Se(IV)	AuNPs/GCE	$2.8 \cdot 10^{-9}$	$1.3 \cdot 10^{-7} - 1.5 \cdot 10^{-4}$	[41]
DPAdsSV /Se(IV)	BiFE/GCE	$1.3 \cdot 10^{-9}$	$2.5 \cdot 10^{-8} - 1.8 \cdot 10^{-7}$	[43]
DPCSV/Se(IV)	SMDE	$2.1 \cdot 10^{-10}$	-	[44]
SWCSV/Se(IV)	HMDE	$6.5 \cdot 10^{-10}$	-	[45]
SWASV /Se(IV)	AuNS/SPCE	$2.0 \cdot 10^{-8}$	$5.3 \cdot 10^{-8} - 1.3 \cdot 10^{-6}$	[46]
DPAdsCSV/Se(IV)	Bi/TFME/GCE	$8.9 \cdot 10^{-10}$	$2.5 \cdot 10^{-8} - 6.3 \cdot 10^{-7}$	[47]
AdsCSV/Se(IV)	CPE	$1.25 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-5}$	[48]
SWV/Se(IV)	PPy-ADH /CuNPs/PGE	$1.7 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8} - 1.1 \cdot 10^{-7}$	[49]
DPCSV/Se(IV)	MF/CFME	$1.4 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9} - 3.8 \cdot 10^{-8}$	[50]

**Аббревиатура:** AdsCSV: адсорбционно-катодная инверсионная вольтамперометрия; AgWE: электрод из серебряной проволоки; ASV: анодная инверсионная вольтамперометрия; Au/ZnO: наноккомпозит золота и оксида цинка; AuE: золотой электрод; AuFE: золотой волокнистый электрод; AuIDMEA: золотой микроэлектрод с массивом золотых наностержней; AuMaDE: золотой макродисковый электрод; AuNDs: золотые анодендриты; AuNPs: наночастицы золота; AuNS: золотые наночастицы звездчатой формы; AuUMEAs: золотые ультрамикроэлектродные матрицы; // BiFE: пленочный висмутовый электрод // CFME: микроэлектрод из углеродного волокна; CPE: угольный пастовый электрод; CSV с AFS: катодная инверсионная вольтамперометрия с автоматизированной системой подачи; CSV: катодная инверсионная вольтамперометрия; CuNPs: медные наночастицы; // DPAdsCSV: дифференциально-импульсная адсорбционно-катодная вольтамперометрия; DPAdsSV: дифференциально-импульсная адсорбционная инверсионная вольтамперометрия; DPASV: дифференциально-импульсная анодная вольтамперометрия; DPCSV: катодная дифференциально-импульсная вольтамперометрия; // GCE: стеклоуглеродный электрод; // HMDE: ртутный электрод висячей капли; // ITO: оксид индия; легированный оловом; // MB-N: метиленовый синий - нафион; ME: микроэлектрохимическая; MF: ртутная пленка; // ODAB: фотоокисленный 3,3'-диаминобензидин; // PGE: карандашный графитовый электрод; PolyDAB: поли (3,3'-диаминобензидин); PPy-ADH: полипиррол-ацетофенон (2;4-динитрофенил)гидразон; P-rGO: перфорированный восстановленный оксид графена; // Se-CM: селеноцистамин; Se-U: селеномочевина; SMDE: стационарный ртутный капельный электрод; SPCE: углеродный электрод с трафаретной печатью; SWASV: анодная квадратно-волновая инверсионная вольтамперометрия; SWCSV: катодная квадратно-волновая инверсионная вольтамперометрия; SWV: квадратно-волновая вольтамперометрия; // TFME: тонкопленочный ртутный электрод; Tosflex: перфорированный полимерный анионообменник.

#### 4. Выводы

В представленной обзорной статье рассмотрены вопросы вольтамперометрического определения селена в объектах окружающей среды и биологических образцах с использованием различных электродных материалов. Катодная, анодная и адсорбционная инверсионная вольтамперометрия в дифференциально-импульсном или квадратноволновом режиме позволяют проводить определение различных форм селена с высокой чувствительностью и точностью.

Электрохимическое поведение неорганического Se в кислых электролитах изучалось на подвесном ртутном капельном электроде, пленочном ртутном электроде, стеклоглугероде, углеродной пасте, углеродных электродах с трафаретной печатью и углеродных микроэлектродах.

Для обнаружения селена также применимы твердые проволочные и дисковые электроды на основе серебра, платины и золота, включая микро- и ультрамикро-электроды из этих материалов.

Поверхность твердых рабочих электродов может быть модифицирована различными классами модификаторов, такими как ртутные, висмутовые, золотые пленки, полимерные и органические модификаторы и наноматериалы. Эти модификаторы позволяют достичь лучших аналитических характеристик датчика, т.е. более низких пределов обнаружения, более высокой чувствительности в широких динамических диапазонах линейных измерений. Наиболее чувствительной вольтамперометрической процедурой для определения селена является катодная ИВА в присутствии ионов Rh(III) на подвесном ртутном капельном электроде, где был достигнут самый низкий предел обнаружения селена  $6 \cdot 10^{-12}$  моль/л.

Изготовление микроэлектродов на основе алмаза, допированного бором, открывает новые возможности для вольтамперометрического определения различных форм селена. Применение модифицированных screen-printed электродов для определения Se(IV) в природных водах и объектах окружающей среды способно упростить процедуру анализа максимально приблизив его к месту отбора проб. Очевидно, что дальнейшие исследования в области электроаналитики селена и других элементов будут направлены на миниатюризацию устройств на основе микрофлюидных технологий.

#### Список литературы

1. Шеуджен А.Х. Агробиогеохимия. 2-е изд., перераб. и доп. - Краснодар: Изд-во КубГАУ, 2010. - 877 с.
2. Wen H., Carignan J. Reviews on atmospheric selenium: Emissions, speciation and fate // Atmos. Environ. -2007.-v. 41.-P. 7151–7165.
3. Dimitrijevic N.M., Kamat P.V. Photoelectrochemistry in particulate systems. 8. photochemistry of colloidal selenium // Langmuir. - 1988.-v. 4.-P. 782–784.
4. Вихрева В.А., Блиннохватов А.А., Клейменова Т.В. Селен в жизни растений. - Пенза: Изд-во ПГСХА, 2012. - 225 с.

5. Bertolino F.A., Torriero A.A.J., Salinas E., et.al. Speciation analysis of selenium in natural water using square-wave voltammetry after preconcentration on activated carbon // Anal. Chim. Acta. - 2006. -v. 572. -P. 32–38.

6. Foster L.H., Sumar S. Methods of analysis used for the determination of selenium in milk and infant formulae: A review // Food Chem. - 1995. - v.53. - P. 453–466.

7. Wang W.X., Li J.Y., Duan H.M., Ha J., Li S.F. Determination of selenium in biological materials using an ion-selective electrode // Microchim. Acta. - 2006. - v. 154.-P. 143–147.

8. Fairweather-Tait S.J., Bao Y., Broadley M.R., et.al. Selenium in human health and disease // Anti-oxid. Redox Signal. - 2011. -v. 14. -P.1337–1383.

9. Tanzer D., Heumann K.G. Determination of dissolved selenium species in environmental water samples using isotope dilution mass spectrometry // Anal. Chem.- 1991.-v. 63.-P. 1984–1989.

10. Piech R., Kubiak W.W. Determination of trace selenium on hanging copper amalgam drop electrode // Electrochim. Acta. - 2007.- v.53.- P. 584–589.

11. Alaejos M.S., Romero C.D. Analysis of selenium in body fluids: A re-view // Chem. Rev. - 1995.- v. 95.-P. 227–257.

12. Выдра Ф., Штулик Н., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. - М: Мир, 1980. -278 с.

13. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды в вольтамперометрии. химии, биологии и медицине. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2012. - 416 с.

14. Zuman P., Somer G. Polarographic and voltammetric behavior of selenious acid and its use in analysis // Talanta. - 2000.-v. 51.-P 645–665.

15. Lange B., van den Berg C.M.G. Determination of selenium by catalytic cathodic stripping voltammetry//Anal. Chim. Acta. - 2000.-v. 418.- P. 33–42.

16. Korolczuk M., Grabarczyk M. Determination of Se(IV) in on-line system by cathodic stripping voltammetry // Electroanalysis. - 2003. - v. 15. - P. 821–826.

17. Grabarczyk M., Korolczuk M. Development of a simple and fast volt-ammetric procedure for determination of trace quantity of Se(IV) in natural lake and river water samples // J. Hazard. Mater. - 2010. - v. 175. - P. 1007–1013.

18. Ochsenkuhn Petropoulou M., Tsopelas F. Speciation analysis of selenium using voltammetric techniques // Analytica chimica acta. -2002. - V. 467. - No 1–2. - P. 167–178.

19. С.Г. Антонова, Г.Н. Носкова, Н.А. Колпакова Определение селена методом катодной инверсионной вольтамперометрии // Известия Томского политехнического университета. - 2009.- Т. 315. - No 3. - С.23-27.

20. Sladkov V., Bolyos A., David F. Modified square-wave cathodic stripping voltammetry for determination of Se(IV) at trace and ultratrace levels // Electroanalysis.- 2002.-v. 14.- P. 128–134.

21. Wang J., Lu, J. Ultratrace measurements of selenium by cathodic stripping voltammetry in the presence of rhodium // *Anal. Chim. Acta.* - 1993. - v. 274. -P. 219–224.
22. Prasad P.V.A., Arunachalam J., Gangadharan S. Square wave cathodic stripping voltammetric determination of selenium in small quantities of bio-logical tissues. // *Electroanalysis.* - 1994. - v. 6. - P. 589–592.
23. do Nascimento P.C., Jost C.L., de Carvalho L.M., Bohrer D., Koschinsky A. Voltammetric determination of Se(IV) and Se(VI) in saline samples—Studies with seawater, hydrothermal and hemodialysis fluids // *Anal. Chim. Acta.* - 2009.-v. 648.-P. 162–166.
24. de Carvalho L.M., Schwedt G., Henze G., Sander S. Redoxspeciation of selenium in water samples by cathodic stripping voltammetry using an automated flow system // *Analyst.* - 1999.-v. 124.-P. 1803–1809.
25. Ochsenkuhn-Petropoulou M.T., Tsopelas F.N. Separation of organoselenium compounds and their electrochemical detection // *Anal. Bioanal. Chem.* - 2004.- v. 379. - P. 770–776.
26. Стожко Н.Ю., Шалыгина Ж.В., Молахова Н.А. Толстопленочные графитсодержащие электроды для определения селена методом инверсионной вольтамперометрии // *Журнал аналитической химии.* - 2004. - Т. 59. - № 4. - С. 421–428.
27. Рубинская Т.Б., Ковалева С.В., Кулагин Е.М., Гладышев В.П. Определение селена (IV) на ртутнопленочном электроде методом инверсионной вольтамперометрии // *Журнал аналитической химии.* - 2003. - Т. 58. - № 2. - С. 187–192.
28. Lange B.B., Scholz F. Cathodic stripping voltammetric determination of selenium(IV) at a thin-film mercury electrode in a thiocyanate-containing electrolyte // *Fresenius. J. Anal. Chem.* - 1997. -v. 358. - P. 736–740.
29. Sladkov V., David F., Fourest B. Copper–mercury film electrode for cathodic stripping voltammetric determination of Se(IV) // *Anal. Bioanal. Chem.* - 2003. -v. 375.-P. 300–305.
30. Зайцев Н.К., Осипова Е.А., Федулов Д.М., Еременко Е.А., Дедов А.Г. Определение Se(IV) методом катодной вольтамперометрии с применением ртутнопленочного электрода, модифицированного медью // *Журнал аналитической химии.* - 2006. - Т. 61. - № 1. - С. 85–91.
31. Yang H.Y., Sun I.W. Determination of selenium(IV) by a photooxidized 3,3'-diaminobenzidine/perfluorinated polymer mercury film electrode // *Anal. Chem.*-2000. - v. 72.-P. 3476–3479.
32. Wei H., Pan D., Cui Y., Liu H., Gao G., Xia J. Anodic stripping determination of selenium in seawater using an electrode modified with gold nanodendrites/perforated reduced graphene oxide // *Int. J. Electrochem. Sci.* - 2020. -v.15.- P. 1669–1680.
33. Beni V., Collins G., Arrigan D.W.M. Investigation into the voltammetric behaviour and detection of selenium(IV) at metal electrodes in diverse electrolyte media // *Anal. Chim. Acta.* - 2011. - v. 699. - P. 127–133.
34. Hrehocik M.E., Lundgren J.S., Bowyer W.J. Anodic stripping voltammetric analysis of selenium: Comparison of electrode geometries // *Elec-troanalysis.* - 1993.- v. 5. - P. 289–294.
35. Jain R., Thakur A., Kumar P., Pooja D. Au/ZnO nanocomposites decorated ITO electrodes for voltammetric sensing of selenium in water // *Electrochim. Acta.* - 2018. - v. 290. - P. 291–302.
36. Wang L.H., Shan X.E. Electrochemical reduction of selenium on a silver electrode and its determination in river water // *J. Anal. Chem.*- 2016. - v. 71. - P. 917–925.
37. Cai Q., Khoo S.B. Poly(3,3'-diaminobenzidine) film on a gold electrode for selective preconcentration and stripping analysis of selenium(IV) // *Anal. Chem.*- 1994. - v. 66. - P. 4543–4550.
38. Ramadan A.A., Mandil H., Ozoun A. Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of selenium(IV) with a methylene blue-Nafion modified gold electrode // *Asian J. Chem.* - 2012. - v. 24. - P. 391–394.
39. Tan S.H., Kounaves S.P. Determination of selenium (IV) at a micro-fabricated gold ultramicroelectrode array using square wave anodic stripping voltammetry // *Electroanalysis.* - 1998. -v. 10. - P. 364–368.
40. Hua C., Sagar K.A., McLaughlin K., Jorge M., et.al. Development of a micro-electrochemical flow cell using carbon or gold fibres for voltammetric and amperometric analyses // *Analyst.* - 1991. - v. 116. -P. 1117–1120.
41. Idris A.O., Mabuba N., Arotiba O.A. Electrochemical co-detection of arsenic and selenium on a glassy carbon electrode modified with gold nanoparticles // *Int. J. Electrochem. Sci.* - 2017. - No. 12. - P. 10–21.
42. Аронбаев С.Д., Норкулов У.М., Нармаева Г.З., Аронбаев Д.М. Висмут-модифицированные электроды в вольтамперометрическом анализе органических соединений и биологически активных веществ: опыт применения и перспективы развития // *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.* 2019. № 3(57). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6974>
43. Zhang Q., Li X., Shi H., Zhou H., Yuan Z. Determination of trace selenium by differential pulse adsorptive stripping voltammetry at a bismuth film electrode // *Electrochim. Acta.* - 2010. - v. 55. - P. 4717–4721.
44. Locatelli C., Torsi G. Voltammetric trace metal determinations by cathodic and anodic stripping voltammetry in environmental matrices in the presence of mutual interference // *J. Electroanal. Chem.* - 2001. - v. 509. - P. 80–89.
45. Locatelli C. Heavy metals in matrices of food interest: Sequential voltammetric determination at trace and ultratrace level of copper, lead, cadmium, zinc, arsenic, selenium, manganese and iron in meals // *Electroanalysis.* - 2004. - v. 16. - P. 1478–1486.
46. Lu D., Sullivan C., Brack E.M., Drew C.P., Kurup P. Simultaneous voltammetric detection of cadmium(II), arsenic(III), and selenium(IV) using gold nanostar-modified screen-printed carbon electrodes and modified Britton-Robinson buffer // *Anal. Bioanal. Chem.* - 2020. - v. 412. - P. 4113–4125.

47. Sharifian P., Aliakbar A. Determination of Se(IV) by adsorptive cathodic stripping voltammetry at a Bi/Hg film electrode // *Anal. Methods*. - 2015.- No. 7. – P. 2121–2128.

48. Ferri T., Guidi F. Carbon paste electrode and medium-exchange procedure in adsorptive cathodic stripping voltammetry of selenium(IV) // *Electroanalysis*. - 1994. – v. 6. – P. 1087–1091.

49. Azizi Z., Babakhanian A. Fabricating a new electrochemically modified pencil graphite electrode based on acetophenone (2,4-dinitrophenyl)hydrazone for determining selenium in food and water samples // *Anal. Methods*. - 2018. –No. 10. – P. 5205–5213.

50. McLaughlin K., Rodriguez J.R.B., Garcia A.C., Blanco P.T., Smith, M.R. Optimization of conditions for mercury-coated carbon fiber electrode formation and their influence on the cathodic stripping voltammetry of Se(IV) // *Electroanalysis*. - 1993. - v. 5. – P. 455–460.

51. Rievaj M., Culková E., Šandorová D., et.al. Electroanalytical Techniques for the Detection of Selenium as a Biologically and Environmentally Significant Analyte. A Short Review // *Molecules* - 2021.- v. 26. – P. 1768-1780. <https://doi.org/10.3390/molecules26061768>.