

Министерство образования и науки Российской Федерации
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

«Национальный исследовательский томский политехнический университет»

Инженерная школа природных ресурсов
 Направление подготовки: Химическая технология 18.03.01
 Отделение химической инженерии

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Изучение вольтамперометрического поведения мышьяка и селена на модифицированных углеродсодержащих электродах

УДК [546.19+546.23]:543.552

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д5Б	Ле Хо Тхиен Ан		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Слепченко Галина Борисовна	Доктор химических наук		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Татьяна Гавриловна	Кандидат экономических наук		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Винокурова Галина Федоровна	Кандидат технических наук		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Михеева Елена Валентиновна	Кандидат химических наук		

Томск – 2019 г.

Министерство образования и науки Российской Федерации
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский томский политехнический университет»

Инженерная школа природных ресурсов
 Направление подготовки: Химическая технология 18.03.01
 Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП
 _____ Михеева .Е.В.
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

бакалаврской работы <small>(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)</small>
--

Студенту:

Группа	ФИО
2Д5Б	Ле Хо Тхиен Ан

Тема работы:

Изучение вольтамперометрического поведения мышьяка и селена на модифицированных углеродсодержащих электродах	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	№ 408\с от 24.01.2019

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	В качестве объекта исследования использовать модельные растворы с добавками селена и мышьяка и аналитические сигналы измерять на органо-модифицированных электродах, провести литературный обзор по физико-химическим методам определения селена и мышьяка, в экспериментальной части описать использованное аналитическое оборудование, предоставить методики проведения экспериментов, проанализировать полученные экспериментальные результаты, сделать выводы.
---------------------------------	--

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	Провести литературный обзор по тематике научно-исследовательской работы, в аналитической части описать использованное оборудование, представить методики проведения экспериментов; проанализировать полученные результаты, сделать заключение по работе.
Перечень графического материала	Графическое представление полученных результатов.

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Рыжакина Татьяна Гавриловна
Социальная ответственность	Винокурова Галина Федоровна

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Слепченко Галина Борисовна	Доктор химическ их наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д5Б	Ле Хо Тхиен Ан		

Министерство образования и науки Российской Федерации
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский томский политехнический университет»

Инженерная школа природных ресурсов
 Направление подготовки: Химическая технология 18.03.01
 Уровень образования бакалавриат
 Отделение химической инженерии
 Период выполнения _____ (осенний / весенний семестр 2018/2019 учебного года)

Форма представления работы:

Бакалаврская работа

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
<i>18.03.2019г</i>	<i>Литературный обзор по теме</i>	<i>20</i>
<i>10.04.2019г</i>	<i>Методики эксперимента</i>	<i>10</i>
<i>10.05.2019г</i>	<i>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</i>	<i>10</i>
<i>16.05.2019г</i>	<i>Социальная ответственность</i>	<i>10</i>
<i>20.05.2019г</i>	<i>Обсуждение результатов</i>	<i>50</i>

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Слепченко Галина Борисовна	Доктор химическ их наук		

Согласовано:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Михеева Елена Валентиновна	Кандидат химических наук		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2Д5Б	Ле Хо Тхиен Ан

Школа	ИШПР	Отделениешколы (НОЦ)	Отделение химической инженерии
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	Химическая технология

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:	
1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах; анкетирование; опрос.</i>
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. <i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	<i>Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT-анализа проекта</i>
2. <i>Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	<i>Разработка плана проекта (календарный план НИИ), бюджета проекта исследования (планируемые затраты на выполнения НИИ), организационной структуры проекта (выбор организационной структуры научного проекта)</i>
3. <i>Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	<i>Оценка сравнительной эффективности исследования дрожжевых препаратов хронокодуктометрическим</i>

	<i>методом</i>
--	----------------

Перечень графического материала:

1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. Матрица SWOT
3. График проведения и бюджет НИИ
4. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИИ
5. Сравнительная эффективность разработки

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Татьяна Гавриловна	Кандидат экономических наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д5Б	Ле Хо Тхиен Ан		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2Д5Б	Ле Хо Тхиен Ан

Школа	ИШПР	Отделение (НОЦ)	Отделение химической инженерии
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	Химическая технология

Тема ВКР:

Изучение вольтамперометрического поведения мышьяка и селена на модифицированных углеродсодержащих электродах	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	<p>Объект исследования: модельный раствор селена и мышьяка. Прибор – Комплекс аналитический вольтамперометрический серии «СТА».</p> <p>Методика – определения селена и мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии на органо-модифицированных углеродсодержащих электродах. Рабочая зона– научно исследовательская лаборатория 2 корпуса ТПУ.</p> <p>Область применения – пищевая и фармацевтическая промышленность, лаборатории судебной и судебно-медицинской экспертизы.</p>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <p>1.1. Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства.</p> <p>1.2. Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя.</p>	<ul style="list-style-type: none"> – ТК РФ, N 197-ФЗ – СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 – 19.14. Коап РФ – ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ – ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ – ГОСТ 12.1.012-90 ССБТ – СП 60.13330.2016
<p>2. Производственная безопасность:</p> <p>2.1. Анализ вредных и опасных факторов</p> <p>2.3. Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов.</p>	<ul style="list-style-type: none"> 1. Отклонение показателей микроклимата в помещении 2. Недостаточная освещенность-рабочей зоны 3. Повышенный уровень шума 4. Повышенный уровень вибрации
<p>3. Экологическая безопасность:</p>	<ul style="list-style-type: none"> 1. Охрана человека и окружающую среду от токсичных химических веществ. 2. Охрана атмосферного воздуха.

4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	Перечень возможных ЧС 1. Опасность электропоражения 2. Пожары 3. Опасно при использовании токсичных химикатов
--	--

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Винокурова Галина Федоровна	Кандидат технических наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д5Б	Ле Хо Тхиен Ан		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P1	Применять базовые и специальные, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в профессиональной деятельности
P2	Применять знания в области современных химических технологий для решения производственных задач
P3	Ставить и решать задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии
P4	Разрабатывать новые технологические процессы, проектировать и использовать новое оборудование химической технологии, проектировать объекты химической технологии в контексте предприятия, общества и окружающей среды
P5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области современных химических технологий
P6	Внедрять, эксплуатировать и обслуживать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, выводить на рынок новые материалы, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химико-технологическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды
<i>Универсальные компетенции</i>	
P7	Демонстрировать знания социальных, этических и культурных аспектов профессиональной деятельности
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности
P9	Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности
P10	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать лидерство в инженерной деятельности и инженерном предпринимательстве, ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа состоит из 102 с, 18 рисунков, 26 таблиц.

Ключевые слова: селен, мышьяк, вольтамперограмма, органо-модифицированный электрод, инверсионная вольтамперометрия метод, арендиазоний тозилат.

Объектом исследования является модельный раствор с добавками селена и мышьяка.

Практическая значимость работы состоит в том, что на основании проведенных исследований разработана методика количественного химического анализа вод на содержание селена и мышьяка с использованием электродов модифицированных арилдиазониевыми солями;

Методы исследования инверсионная вольтамперометрия с использованием модифицированных электродов.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучение вольтамперометрического поведения мышьяка и селена на модифицированных углеродсодержащих электродах.

Проведены исследования по идентификации селена и мышьяка на органо-модифицированных электродах методом инверсионной вольтамперометрии. Изучено влияние концентрации металлических (ртути и меди) и органического модификатора - арендиазоний тозилатов $ArN_2 + OTs$ на аналитические сигналы определяемых элементов. Исследовано взаимное влияние аналитических сигналов селена и мышьяка при их совместном присутствии. Разработан новый способ определения мышьяка и селена на органо-модифицированном электроде методом вольтамперометрии. На основании этого предложена методика совместного определения селена и мышьяка, которая в дальнейшем будет применима в различных объектах.

Степень внедрения:

Разработанная методика совместного определения мышьяка и селена внедрена в научно-исследовательской лаборатории ИШПР и планируется для проведения метрологической аттестации.

Результаты исследования опубликованы на конференции

- Ле Хо Тхиен Ан. Влияние состава органического модификатора на вольтамперометрическое поведение селена // Химия и химическая технология в XXI веке имени профессора Кулева: сборник материалов конференции с международным участием, Томск, 21-24 Мая 2018г. - Томск: ТПУ, 2018.

Область применения: лаборатории экспертизы и пищевая промышленность, фармацевтические предприятия.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	1
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	2
1.1 . Физико-химические свойства селена и мышьяка	2
1.2. Физико-химические методы определения селена и мышьяка.....	12
1.3. Вольтамперометрическое определение микроэлементов Se и As	18
1.3.1. Определение селена методами вольтамперометрии	18
1.3.2. Определение мышьяка методами вольтамперометрии.....	21
1.4. Модифицированные электроды для методов вольтамперометрии.....	23
ГЛАВА 2 АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ	27
2.1. Приборы, электроды, ячейки	27
2.2. Приготовление растворов. Очистка посуды.....	28
2.3. Методика проведения эксперимента.....	29
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	31
3.1. Градуировочные зависимости селенит-ионов на электродах, модифицированные различными солями аренидазония	32
3.2. Влияние растворенного кислорода на аналитический сигнал селена, полученного на модифицированных электродах	35
3.3. Изучение влияния содержания Hg^{2+} и Cu^{2+} на аналитический сигнал селенит-ионов	36
3.4. Изучение взаимного влияния в системе Se-As при их совместном определении на органо-модифицированном электроде.	41

ГЛАВА 4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ	48
4.1. Общая характеристика НИР	48
4.2. Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	50
4.2.1. Потенциальные потребители результатов исследования	50
4.2.2. Анализ конкурентных технических решений	50
4.2.3. SWOT-анализ	51
4.3. Планирование научно-исследовательских работ.....	55
4.3.1. Структура работ в рамках научного исследования.....	55
4.3.2. Определение трудоемкости выполнения работ.....	56
4.3.3. Разработка графика проведения научного исследования	57
4.4. Бюджет научно-технического исследования (НТИ).....	61
4.4.1. Расчет материальных затрат НТИ	61
4.4.2. Расчет затрат на оборудование для научно-экспериментальных работ.....	64
4.4.3. Расчет основной заработной платы.....	65
4.4.4. Отчисления во внебюджетные фонды (социальные отчисления)..	67
4.4.5. Накладные расходы	68
4.4.6. Формирование бюджета затрат НТИ.....	68
4.4.7. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	69

ГЛАВА 5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....	73
5.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	73
5.2. Производственная безопасность.....	75
5.2.1. Микроклимат.....	75
5.2.2. Уровень шума.....	76
5.2.3. Электробезопасность.....	76
5.2.4. Уровень вибрации.....	78
5.3. Экологическая безопасность.....	78
5.4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	80
5.4.1. Электрический ток.....	80
5.4.2. Пожаровзрывобезопасность.....	81
5.4.3. Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований.....	83
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	85
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	86

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Аналитический контроль таких важных микроэлементов, как селен и мышьяк является весьма актуальной проблемой. Среди многочисленных методов анализа для определения Se и As широко распространены электрохимические методы и, в первую очередь, такой его высокочувствительный вариант, как вольтамперометрия (ВА). Существующие вольтамперометрические методы определения этих элементов применяют различные электроды и условия определения, что удлиняют процесс анализа реальных объектов. На сегодняшний день требуется разработка новых нетоксичных электродов, не уступающих по чувствительности, воспроизводимости и другим эксплуатационным характеристикам традиционным ртутьсодержащим электродам. Поэтому использование не токсичных органо-модифицированных электродов и возможность совместного определения для ВА-анализа является важной и актуальной темой исследования.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучение вольтамперометрического поведения мышьяка и селена на модифицированных углеродсодержащих электродах.

Задачи:

1. Изучение градуировочных зависимостей селенит-ионов на электродах, модифицированные различными солями арендиазония
2. Изучение влияния концентрации модификаторов Hg^{2+} и Cu^{2+} на аналитический сигнал селенит-ионов
3. Изучение взаимного влияния в системе Se-As при их совместном определении на органо-модифицированном электроде.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Физико-химические свойства селена и мышьяка

Селен и его формы

Селен (Se) является важным элементом питания, но чрезмерное количество Se может быть токсичным для животных и людей. Селен имеет атомный номер 34, атомный вес 78,94 и занимает позицию в группе VIA периодической системы Д. И. Менделеева между металлическим теллуром и неметаллической серой. По распространению в земной коре селен занимает примерно пятнадцатое место в ряду элементов, встречаясь также редко, как Ag [1]. Химические и физические свойства селена взаимосвязаны посредник между металлами и неметаллами. Концентрация селена, наблюдаемые в почве и растениях, не одинаковы, могут быть очень низкими или очень высокими. В воде содержание селена обычно колеблется от нескольких десятых до 2 - 3 мкг/л [2].

Селен встречается в экономически ценных количествах в сульфидных рудах, таких как пирит, в которых он частично замещает серу в матрице руды [2]. Минералы, содержащие селенид или селенат, также известны, но они встречаются довольно редко [3].

Селен с валентностью VI (селенат), встречается в щелочных почвах, растворим и легко доступен для растений, является наиболее распространенной формой элемента, обнаруживаемого в щелочных водах [1,4]. Селенаты аналогичны сульфатам и имеют сходную химию. Они хорошо растворимы в водных растворах при температуре окружающей среды. В отличие от сульфата, селенат является несколько хорошим окислителем; это может быть уменьшено до селенита или селена. Элемент селен проявляет несколько валентных состояний. Селенат является наименее восстановленным, за ним следуют селенит и элементный селен. Валентное

состояние является важным фактором токсичности селена. Селенат - это форма, необходимая организмам, которые нуждаются в селене в качестве микроэлемента. Эти организмы обладают способностью усваивать, метаболизировать и выделять селен. Уровень, при котором селен становится токсичным, варьируется от вида к виду и связан с другими факторами окружающей среды, такими как рН и щелочность, которые влияют на концентрацию селенита по сравнению с селенатом [4].

Элементарный селен очень стабилен и в высокой степени нерастворим. Образуется при восстановлении селената и селенита. Стабильность и нерастворимость элементарного селена делают его недоступным в этой форме для растений [5]. Элементарный селен трудно усваивается и в пищеварительном тракте.

Селен с валентностью IV встречается в естественных условиях в виде селенита. Селениты могут образовывать стабильные комплексы с рядом катионов, таких как железо и алюминий, однако они относительно нерастворимы и легко удаляются из толщи воды. Селениты восстанавливаются до элементарного селена в кислых и восстанавливающих условиях, элемент имеет низкую растворимость, что также способствует удалению селена из толщи воды.

Селен с валентностью II существует в виде селенистого водорода и в ряде селенидов металлов. Селениды тяжелых металлов в природных условиях встречаются в составе многих минералов имеющих большой порядковый номер (свинец, ртуть, серебро, медь, никель), а селенид железа может быть одной из нерастворимых форм элемента в почвах. Селенид представляет собой химическое соединение, содержащее анион селена со степенью окисления -2 (Se^{2-}). Химия селенидов и сульфидов аналогична. Подобно сульфиду, в водном растворе ионы селенида, Se^{2-} , преобладают

только в самых основных условиях. Чистые селенидные минералы редки, вместо этого селен имеет тенденцию частично заменять сульфид во многих сульфидных минералах. Степень замещения представляет только коммерческий интерес для руд сульфида меди, и в этом случае селен извлекается как побочный продукт рафинирования меди. Некоторые селенидные минералы включают ферроселит и умангит.

Важным аспектом метаболизма селена является его метилирование [3,5]. Выделение данного элемента из организма происходит в виде: диметилселенида и триметилселенония. Метилированные соединения селена могут образоваться из селеноводорода и в процессе катаболизма селеноаминокислот. В частности, метилселенон может образовываться из селенометионина и селеноцистеина [4,5].

В окружающей среде и биологических пробах селен существует в различных соединениях, часть которых представлена в табл. 1.

Селен всасывается в организм человека через пищевую цепь: из почвы в растения, далее в организм животных, а первые и вторые служат источниками селена для человека. Селен проникает в организм человека с пищевыми продуктами составляя 90%, около 10% в виде питьевой воды [5].

Биодоступность соединений селена может быть описана следующим образом:

- Нерастворимые неорганические формы селена имеют самую низкую биодоступность;

- Селеноаминокислоты (селенметионин, селенцистеин) имеют самую высокую биодоступность и селен в составе различных растительных источников;

- Селен многих видов животной пищи, имеет биодоступность от низкой до средней.

Таблица 1.

Основные формы селена, найденные в биологических объектах

Форма	Названия	Примеры формул
Неорганические формы	селенид	HgSe
	селен элементарный	Se (0)
	селенит	H ₂ SeO ₃
	селенат	H ₂ SeO ₄
Органические формы	селенолы	R–SeH
	метилселен	CH ₃ SeH
	диметилселен	(CH ₃) ₂ Se
	диметилдиселен	(CH ₃) ₂ Se ₂
	диселениды	R–Se–Se–R
	диметилселенон	(CH ₃) ₂ SeO ₂
Селеноаминокислоты	селеноцистеин	$\begin{array}{c} \text{H–Se–CH}_2\text{–CH–COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
	селеноцистин	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{Se–CH}_2\text{–CH–COOH} \\ \\ \text{Se–CH}_2\text{–CH–COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
	селенометионин	CH ₃ –Se–(CH ₂) ₂ –CH–COOH

		 NH ₂
Селеносодержащие белки	глутатионпероксидазы	cGPX, GPX-GI, pGPX
	йодтирониндейодиназа	ID
	селенпротеины	SelW, SelP

Кроме того, биодоступность селена могут доминироваться от других факторов. Такие вещества, как мышьяк, сера и тяжелые металлы снижают биологическую активность селена; соляная и аскорбиновая кислоты, наоборот, делают поглощение и обмен микроэлементов в организме более удобным [4,5].

На основе доступных источников данных, то содержание селена в продуктах питания в России находится в следующих пределах (мкг/кг): содержание селена в пшеничные мука - 70-600; содержание селена в ржаные мука - 5-70; крупы - 9-200; содержание селена в хлеб пшеничный - 70-400; содержание селена в хлеб ржаной и ржано-пшеничный - 60-300; мясопродукты -50-400; птица - около 210; содержание селена в рыбе- 160-450; морепродукты -310-600; молоко- 10-15; сыры - 110-150; содержание селена в яйца-110-250 [5].

По последним данным Российских эпидемиологических исследований в среднем более чем у 82 % населения обеспеченность селеном на оптимальном уровне. Низкий уровень селена в организме человека является одним из причин смерти и сокращения продолжительности жизни [5]. Дефицит селена встречается относительно редко у людей с достаточным питанием. Дефицит селена может привести к болезни Кешана, потенциально смертельной болезни. Селен также необходим для метаболизма гормонов щитовидной железы. Тироксин более активен, чем трийодтиронин, и,

следовательно, дефицит селена может вызывать симптомы гипотиреоза, включая крайнюю усталость, умственную отсталость, зоб, глупость и регрессия аборта.

Хотя селен является важным микроэлементом, но при поглощении большого количества селена приводит к хроническим отравлениям. Использование от 3 –6 мг в день [3,5] может привести к отравлению селеном. Симптомы отравления селеном включают запах чеснока при дыхании, желудочно-кишечные расстройства, выпадение волос, шелушение, шелушение ног, усталость, раздражение и повреждение нервов. Тяжелые случаи отравления селеном могут вызвать цирроз, отек легких и смерть [5].

Сводка факторов, влияющих на токсичность селена

- Токсичность селена зависит от состояния валентности. Селен (IV) обычно более токсичен, чем селен (VI). Эти преобладающие формы в природных водах существуют в виде оксианионов, селената и селенита.
- Поглощение пищевой цепи, приводящее к вторичному отравлению, является более значительным, чем поглощение воды. Отложения могут быть значительным источником селена у рыб и беспозвоночных. Пороговые уровни токсического эффекта для селена в пресноводных организмах, организмах пищевой цепи и рыбе были зарегистрированы как 2 мкг / л, 3 мг / кг и 4 мг / кг (для цельной рыбы), соответственно (Lemly 1993).
- Факторы, влияющие на поглощение селена, такие как рН, твердость, сера и фосфат, следовательно, влияют на токсичность. Поглощение селената увеличивается в присутствии кальция и магния.
- Токсичность селената для микроводорослей была обратно пропорциональна концентрации сульфатов и фосфатов.

– Поглощение селената у водорослей не зависит от рН между 5 и 9, но усвоение селенита увеличивается при низком рН.

Селен является катализатором многих химических реакций и широко используется во многих химических реакциях в промышленности и в лабораториях. Он также широко используется при определении структуры белков или нуклеиновых кислот с помощью рентгеновской кристаллографии.

Крупнейшим применением селена в мире является производство стекла и керамических материалов, в которых он используется для производства красного для стекла, эмалированного стекла и керамической глазури, а также для удаления цвета из стекла путем нейтрализации зеленого цвета, вызванного примесями железа (II).

Селен используется вместе с висмутом в латуни для пайки, чтобы заменить более токсичный свинец. Он также используется для улучшения сопротивления истиранию вулканизированной резины.

Селен широко используется для приготовления витаминов и других пищевых добавок в малых дозах (обычно от 50 до 200 микрограммов в день для взрослых). Разнообразие трав для кормления животных также обогащено селеном.

В организме человека селен концентрируется в печени и почках. При больших дозах селен в первую очередь накапливается в ногтях и волосах, основу которых составляют серосодержащие аминокислоты.

Мышьяк

Мышьяк (As) – четвертый элемент V группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева, который способен отдавать как три неспаренные p-электрона, так и два s-электрона, проявляя при этом валентные состояния As(III) и As(V) соответственно. Кроме того, он способен достраивать внешнюю p-оболочку до секстетта, присоединяя три электрона. В этом случае образуется отрицательно заряженный ион As^{3-} .

Мышьяк относится к числу сравнительно мало распространенных элементов. Мышьяк занимает двадцатое место среди элементов в изобилии в земной коре. Это относительно мало. Тем не менее, это основной компонент не менее 245 видов минералов. Мышьяк обнаружен в высокой концентрации в сульфидных отложениях, где он присутствует в качестве нативного элемента или сплавов (четыре минерала), арсенидов (27 минералов), сульфидов (13 минералов), сульфосолей (сульфидов мышьяка с металлами, таких как свинец, медь), серебра и таллий (65 минералов) и продукты окисления вышеупомянутого (два оксида, 11 арсенидов, 116 арсенатов и семь силикатов). Из этих минералов арсенопирит является наиболее распространенным. Кроме того, многие сульфиды содержат заметные количества мышьяка в твердом растворе; наиболее важным из них является пирит с максимальным содержанием мышьяка около 5% (общий диапазон 0,02–0,5%). Сульфиды и сульфосоли, содержащие мышьяк, легко окисляются; в поверхностных условиях окисление происходит до триоксида мышьяка и до состояния арсената.

Мышьяк присутствует во всех почвах, и геологическая история конкретной почвы определяет его содержание мышьяка. Мышьяк также может быть связан с органическим веществом в почве, и в этом случае он высвобождается в почвенный раствор, поскольку органическое вещество

окисляется и затем становится доступным для поглощения или фиксации растением катионами почвы. В почве мышьяк реагирует с гидроксидом железа, оксидом алюминия, гидроортофосфатом кальция, образуя малорастворимые соединения. Наряду с этим, возможно образование арсина или соединений с повышенной растворимостью.

Мышьяк относят к условно эссенциальным, иммунотоксичным элементам. Метаболическая функция мышьяка достаточно ясно не определена. Известно о его взаимодействии с тиоловыми группами белков, цистеином, глутатионом, липоевой кислотой. Возможно, мышьяк участвует в некоторых ферментативных реакциях. Как активатор фермента мышьяк, вероятно, действует как заместитель фосфата. Как ингибитор – с сульфгидрильными группами ферментов. Ранее соединения мышьяка широко применяли в растениеводстве и животноводстве в качестве инсектицидов, фунгицидов, акарицидов. В ряде стран (Китай, США) органические соединения мышьяка: арсаниловую кислоту, 3-нитро-4-оксифениларсиновую кислоту, параоксифениларсиновую кислоту в дозах от 50 мг/кг корма широко использовали в качестве кормовой добавки («Роксарзон», «*Histostat*», «3-*Nitro*») для повышения яйценоскости у кур.

Мышьяк - один из наиболее токсичных элементов. Клиника острого отравления животных развивается очень быстро и проявляется кратковременным возбуждением и беспокойством, сменяющимся угнетением, непроизвольными подергиваниями мышц, выделением слюны из ротовой полости, отсутствием жвачки, сильной диареей и олигурией. При хронической интоксикации развиваются признаки атаксии, тонические судороги, гастроэнтерит. Значительно увеличиваются желчные протоки и размеры желчного пузыря.

Потенциальные источники отравления животных – растения,

произрастающие в мышьяксодержащих зонах, при высоком уровне содержания мышьяка в почве, а также передозировка лечебных мышьяковистых препаратов (аминорсен, атоксил, миарсенол, новарсенол и др.), антгельминтики (арсенат олова, марганца, кальция и др.), акарицидные препараты (арсенит натрия, кальция).

В последние годы, в связи с запрещением применения препаратов на основе мышьяка в растениеводстве и резким ограничением использования их в ветеринарной практике, случаи острых отравлений сельскохозяйственных животных и птицы соединениями мышьяка практически не регистрируют. В соответствии с [6] содержание мышьяка нормируется в пределах 0,5-12,0 мг/кг в зависимости от вида корма.

Эти исследования касались не только содержаний микроэлементов и их форм в различных объектах, но и закономерностей миграции, аккумуляции, а также влияния на организм избытка или недостатка.

1.2. Физико-химические методы определения селена и мышьяка

Физико-химические методы анализа – основные методы контроля минеральных веществ в кормах и кормовых добавках. При этом, предпочтение отдается методам, требующим минимальной подготовки пробы к анализу при максимальной информативности.

Одним из наиболее перспективных методов определения неорганических веществ является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), где анализируемые вещества облучают рентгеновскими лучами и измеряют энергию и интенсивность возникающего вторичного (флуоресцентного) излучения [7-11].

Метод обеспечивает предел обнаружения (ПО) на уровне 1 нг/г, относится к дорогостоящим и малодоступным.

Нейтронно-активационно анализ (НАА) возможен без разрушения образца [12-14].

В работах [15,16] после предварительного концентрирования и разделения экстракцией и различными вариантами хроматографии метод применяли для определения микроэлементов в водах и растениях [12].

Методы масс-спектрометрии (МС) обладают огромными возможностями для определения следовых содержаний микроэлементов в образцах различной природы, т.к. позволяют одновременно определить более 60 элементов при малых навесках с ПО на уровне 10^{-12} г. Методы МС также не свободны от влияния матрицы на результат анализа. В качестве аналитического метода он обладает определенными преимуществами, такими как: повышенная чувствительность по сравнению с большинством других аналитических методов, поскольку анализатор в качестве фильтра с масс-зарядом уменьшает фоновые помехи, отличную специфичность по характерным моделям фрагментации для

выявления неизвестных или подтверждения наличия подозреваемых соединений, информация о молекулярной массе, информация об изотопном содержании элементов, временное разрешение химических данных.

В работах [17-20] показано определение общего содержания микроэлементов в растениях и пищевых продуктах с ионизацией образца в индуктивно-связанной плазме (ИСП-МС) и в сочетании с генерацией гидридов (ГГ-ИСП-МС).

Для разрушения органических веществ, при определении микроэлементов в сложных по составу объектах, применяют минерализацию, кислотное, микроволновое, ультразвуковое разложения или их сочетание, солубилизацию [17-19, 21-28].

Для предварительного выделения элемента и его форм применяют экстракцию различными реагентами и ферментами (Протеаза XIV, Протеиназа К и Субтилизин)[15, 17, 18, 23, 24, 26-30], сочетание вариантов хроматографии: ВЭЖХ, газовой (ГХ) на колонках Asahipak , Superdex , Hamilton Inertsil, Zorbax и сорбентах: SAX, C₈, C₁₈ и техники капиллярного электрофореза [15, 17, 18, 24, 26, 29-32].

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), как инструментальный метод количественного определения элементного состава веществ по атомным спектрам поглощения, также получил широкое распространение в практике элементного анализа кормов и кормовых добавок [33-40].

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) обнаруживает элементы в жидких или твердых образцах посредством применения характерных длин волн электромагнитного излучения от источника света. Отдельные элементы по-разному поглощают длины волн, и эти коэффициенты поглощения измеряются в соответствии со стандартами.

Атомно-абсорбционная спектрометрия имеет множество применений в

различных областях химии, таких как клинический анализ металлов в жидкостях и тканях, таких как цельная кровь, плазма, моча, слюна, ткани мозга, печени, волос, мышечной ткани, спермы, в некоторых процессах фармацевтического производства.

Для сравнения в таблице 1.4 представлены значения ПО элементов методами МС и ААС [41].

Таблица 2 – Пределы обнаружения элементов методами ААС и ИСП-МС, (мкг/дм³)

Элемент	ААС с электротермич. атомизацией	Пламенная ААС	ИСП-МС
As	<0,1	<600	<0,020
Se	<0,1	<1,000	<0,5

*ND – определение невозможно

Схема определения элементов в различных объектах методами ААС заключается в следующем: пробу, массой 1–5 г, озоляют сухим или мокрым способом, атомизируют беспламенным методом, в пламени ацетиленового или водорода, посредством электротермического атомизатора и пропускают через лучи с определенной длиной волны. Анализируемый элемент, находящийся на катоде, поглощает эти лучи. Степень поглощения улавливается фотоэлементом, усиливается и передается в виде электрического сигнала на шкалу прибора. В настоящее время созданы приборы для ААС, в которых автоматизированы процессы атомизации пробы, обработки и регистрации величины сигнала [41-45].

Метод ААС характеризуется высокой селективностью, воспроизводимостью, низкими ПО, возможностью автоматизации, но применение этого метода часто требует «сброса» матрицы [12]. Одним из

недостатков метода ААС является сложная и дорогостоящая аппаратура, в основном, зарубежного производства.

Метод ААС может использоваться для определения более 70 различных элементов в растворе или непосредственно в твердых образцах путем электротермического испарения и используется в фармакологических, биофизических, археологических и токсикологических исследованиях [17, 22, 46-52].

Техника использует атомный спектр поглощения образца, чтобы оценить концентрацию определенных аналитов в нем. Для установления связи между измеренной абсорбцией и концентрацией аналита требуются стандарты с известным содержанием аналита, и поэтому он основан на законе Бера-Ламберта.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) основан на измерении интенсивности излучения света, испускаемого на определенных длинах волн атомами и ионами, возбужденными источником света. В качестве источников света для АЭС используют пламя горелки или различные виды плазмы: электрическая искра или дуга, лазерная искра, тлеющий разряд, но чаще всего индуктивно-связанную плазму. Для повышения чувствительности определения элементов в различных объектах АПК применяют различные способы введения гидридов в плазму: вдувание пробы в разряд, ультразвуковое распыление, микроволновое индуцирование плазмы в сочетании с различными вариантами пробоподготовки: экстракция, варианты хроматографии [7, 17, 20-22, 53-56].

В целом метод АЭС чувствительнее пламенных ААС, но уступает в этом отношении непламенным ААС. Для серийного анализа кормов и кормовых добавок не используется.

Атомно-флуоресцентная спектроскопия (АФС), к сожалению,

используется крайне редко. Гидридная АФС сочетает технологии производства гидридов и недисперсионную атомно-флуоресцентную спектрометрию, поэтому позволяет исследовать элементы, которые могут образовывать газообразные гидриды, такие как As, Se. Метод получил мировое признание благодаря целому ряду преимуществ, таких как простота, высокая чувствительность, широкий линейный диапазон, высокая скорость анализа.

Данным методом определяли мышьяк и селен в водах и растениях после перевода элементов в летучие гидриды или различных вариантов хроматографии [21, 57-60].

На сегодняшний день, несмотря на лидерство экспрессных многоэлементных инструментальных методов в анализе кормов и кормовых добавок, используют и традиционные фотоколориметрические методики (прямые и косвенные). Современной версией фотоколориметрического метода является спектрофотометрический анализ (СФ). Метод основан на изучении спектров поглощения в ультрафиолетовой (200 - 400 нм), видимой (400 - 760 нм) и инфракрасной (>760 нм) областях спектра [61-66].

В работе [69] приведены варианты экстрагентов для последовательной экстракции при СФ-определении мышьяка в растениях. Для устранения мешающего влияния органических веществ, при анализе мышьяка в водах, используют УФО [27] или УЗ [67-68,70].

Флуориметрический метод анализа (ФЛ) или люминесцентный анализ основан на интенсивности флуоресценции, возникающей при УФО вещества. Люминесцентные методы подразделяют на две группы:

- Основанные на наблюдении собственной люминесценции анализируемого вещества (сортовой анализ);

- Основанные на наблюдении возникновения или гашения люминесценции в результате взаимодействия анализируемого вещества с реактивами (химический флуоресцентный анализ).

Между сортовым и химическим группами анализа нет резкой границы, так как химический флуоресцентный анализ при использовании его как экспресс-метода в значительной мере переходит в сортовой и наоборот. [71-75].

Метод чаще всего применяют как экспресс-метод для установления сорта, порчи или фальсификации продуктов (картофеля, зерна, молока и т.д.) [76].

Определение Se (IV) методом адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии на пленочном электроде Bi / Hg: восстановление Se (IV) на новом покрытом пленкой электроде Bi / Hg была исследована методом адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии [7, 21, 77-81]. Устранено влияние адсорбции Se (IV) на покрытом пленкой Bi / Hg электроде. Пределы обнаружения и количественного определения в оптимальных условиях составляли 0,07 и 0,25 нг мл⁻¹ соответственно, что сопоставимо с другими методами, используемых для определения Se (IV). Эта новая процедура была применена для определения селена в образцах овощей, фруктов и воды.

Электрохимическое обнаружение селена с использованием стеклоуглеродного электрода, модифицированного восстановленным оксидом графена: В этой работе была описана простая экспериментальная процедура для электроаналитического определения селена (IV) с использованием восстановленного оксида графена для модификации стеклоуглеродного электрода. Оксид графена был получен восстановлением, полученного по методу Хаммера. Исследования показали, что

модифицированный электрод проявлял более превосходные электрохимические свойства, чем чистый стеклоуглерод. Оптимальные условия для обнаружения селена в воде с использованием прямой анодной вольтамперометрии были следующими: потенциал осаждения -500 мВ, рН 1, время предварительного концентрирования 240 с и 0,1 М азотной кислоты в качестве поддерживающего электролита. Полученное уравнение линейной регрессии было $I \text{ (мкА)} = 0,8432 \cdot C + 9,2359$, а предел обнаружения был рассчитан как $0,85 \text{ мкг л}^{-1}$. Однако Cu (II) и Cd (II) являются двумя катионами, которые вмешивались в анализ селена в воде. Датчик также применялся для анализа воды в реальном образце, и полученный результат был подтвержден методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой [82-90].

1.3. Вольтамперометрическое определение микроэлементов Se и As

1.3.1. Определение селена методами вольтамперометрии

Для определения селена применяются методы ВА, с помощью которых общее содержание элемента и некоторых его форм может определиться [30] после перевода всех форм элементов в электроактивную форму Se(+4) путем пробоподготовки. Для определения селена используют, как правило, два варианта вольтамперометрического метода:

1. Анодную инверсионную вольтамперометрию (АНИВ), основанную на способности элементов электрохимически осаждаться на индикаторном электроде в виде Se(0) в растворе фонового электролита при заданном потенциале накопления в течение заданного времени электролиза. Затем электрохимически растворяется с поверхности электрода в положительную сторону при заданном режиме изменения потенциала. АНИВ чаще всего применяется для определения массовой концентрации селена в водах различных типов [92,93] и в безалкогольных газированных напитках с

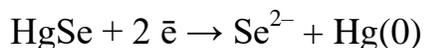
введением селена в качестве БАД [92,93], а также в пищевых продуктах [91,93-96].

В качестве рабочих электродов в методе АНИВ используют: золото-графитовый (ЗГЭ) [92,93] и ртутно-пленочный (РПЭ) [99] электроды.

2. Катодную инверсионную вольтамперометрию (КатИВ), основанная на электронакоплении элементов в форме малорастворимых соединений или адсорбированных комплексов. Известен способ химического накопления HgSe на ртутном электроде по реакции:



При электровосстановлении HgSe на соответствующем фоне регистрируется ток [43]:



КатИВ применяли для определения массовой концентрации селена в водах [98-100], пищевых продуктах и продовольственном сырье [98-100]. Обычно катодная инверсионная вольтамперометрия используется с разверткой потенциала в дифференциально-импульсном режиме (ДИКатИВ).

Для определения селена используют ртутно-графитовый (РГЭ) в режиме "in situ" [99], толстопленочный модифицированный графитсодержащий (ТМГЭ) [98] и серебряный [98] электроды.

Для получения электроактивной формы Se (IV) и устранения органической составляющей матрицы производят пробоподготовку. Вольтамперометрические способы определения селена в воде и пищевых продуктах представлены в таблице 3.

Таблица 3

Вольтамперометрическое определение селена в пищевых продуктах, в
экологических объектах

Объект	Метод (ПО)	Измерения	Литература
БАД	АНИВ	ЗГЭ; фон: 0,005-0,3М НСlO ₄ ; E _н = -0,4 В; τ _н = 30-120 с	100
Пищевые продукты и пищевые добавки	ДИКатИВ (10 ⁻⁹ М)	ВРКЭ; фон: аммиачно- буферный р-р с рН= 9,2; E _н = -1,05В; τ _н = 180с	101
	ВА	Электрод РГЭ Фон НСl с введением ионов ртути и меди	103
	ДИВ (n · 10 ⁻⁹ М)	ВРКЭ; фон: 1М НСl + Сu(II); E _н = -0,4В; τ _н = 60с	102
	ДИКатИВ (21 мкг/ дм ³)	ВРКЭ; фон: 0,1 М НСl, E _н = -0,2В; τ _н = 120с	104
	КВКатИВ, (0,02 мг/кг)	РГЭ "in situ"; фон: 0,6 М НСl; E _н = -0,2В; τ _н = 60-300с	105,106

	ДИКатИВ	$E_{н} = -0,3 \text{ В}$ Электрод – Hg-капля (HMDE) на серебряной обложке Фон 0,1М HCl + 1мг/дм ³ Cu(II)		108
Вода	КатВА	УФО Предел обнаружения 0,03 мкг/дм ³ ; $T_{н} = 240 \text{ с}$		109
	ВА	Фон 0,05 HCl Электрод ГЗЭ $E_{н} = 0,90 \text{ В}$	Фон HCl+Cu РПЭ 0,72В	107

1.3.2. Определение мышьяка методами вольтамперометрии

Мышьяк на электроде может накапливаться в виде $As(0)$, и.м.с. с модификатором электрода и в форме малорастворимого соединения [110, 111, 112-122].

В основном распространены два варианта накопления на электроде:

1. Анодная ИВ по схеме $As^0 \rightarrow As^{3+}$ на золотом, ЗГЭ или золотоуглеродистом электродах.

Такой подход был использован для определения массовой концентрации мышьяка в водах [111,112,123] и пищевых продуктах [110, 114].

2. Катодная ИВ

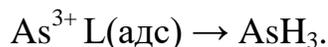
- На серебряном электроде по реакциям:



- На электроде в виде ВРК в присутствии Cu^{2+} схеме:



- На ртутном электроде в присутствии лиганда (пирролидин дитиокарбаминат – L) по схеме:



Адсорбированный продукт получают на электроде в результате накопления As^0 , кратковременного окисления и образования комплекса на электроде $\text{As}^0 + \text{L} \rightarrow \text{As}^{3+} \text{L(адс)}$.

Варианты катодной ИВ также были использованы для определения массовой концентрации мышьяка в водах [115-117], растениях [118] и пищевых продуктах [114, 119].

Некоторые примеры ВА-определения микроэлементов в объектах АПК, представлены в табл. 4.

Мышьяк			
БАД	АНИВ	ЗГЭ; фон: 0,005-0,3М HClO_4 ; $E_{\text{н}} = -0,4 \text{ В}$; $\tau_{\text{н}} = 30-120 \text{ с}$	[99]
Воды, молоко	АДИВ ($3 \cdot 10^{-9} \text{ М}$)	ГЭ модиф. Mo(VI) ; фон: 1,0М HCl + 30% 1,4- диоксан; $E_{\text{н}} = 0,4 \text{ В}$; $\tau_{\text{н}} = 300 \text{ с}$	[116]
Пищевая добавка ZnO	КатИВ (0,1 мкг/дм ³)	ВРКЭ; фон: 0,1М HCl + Cu(II) ; $E_{\text{н}} = -0,42 \text{ В}$; $\tau_{\text{н}} = 120 \text{ с}$	[119]
Овощи	АНИВ	ЗЭ- проволока	[109]
Пищевые продукты, напитки	АНИВ (0,001 мг/ дм ³)	ЗЭ, ЗГЭ; фон: 0,02-0,1М Трилон Б $E_{\text{н}} = -1,0 \text{ В}$; $\tau_{\text{э}} = 30-900 \text{ с}$	[93, 110]
Овощи, мука,	АНИВ	ЗУЭ; фон: 0,4М р-р Na_2SO_3 +	[114]

крупы и т.д.	(2 мкг/кг)	Трилон Б; $E_H = -1,6В$; $\tau_{\Sigma} = 30-300с$;	
--------------	------------	--	--

1.4. Модифицированные электроды для методов вольтамперометрии

В практике электрохимических исследований и анализа получили распространение самые разнообразные индикаторные электроды. Обзор электродов и электродных материалов для методов ВА представлены в ряде научных изданий и монографий [124,125,126], диссертационных работах [127, 128] и обзорных статьях [129,130].

Выбор электрода зависит от задачи, определяемого вещества, его концентрации, электролита. Тем не менее, можно сформулировать общие требования, которым должен соответствовать индикаторный электрод:

- Химическая стабильность в различных неорганических и органических средах;
- электрохимическая инертность в широком диапазоне потенциалов;
- высокое перенапряжение водорода и / или кислорода;
- низкое омическое сопротивление;
- Достаточная механическая прочность;
- способность концентрировать аналит;
- Возможность легкой многократной регенерации для получения воспроизводимой поверхности.

Этим требованиям отвечают электроды из ртути, некоторых благородных металлов и углеродсодержащих материалов. В некоторых случаях возможно компенсировать отсутствие определенных качеств путем модификации электрода.

В настоящее время в вольтамперометрии наблюдается тенденция вытеснять ртутные электроды другими, изготовленными из нетоксичных

материалов, которые обладают рядом привлекательных свойств, которые определяют их широкое использование при определении веществ различных классов.

К новому поколению электродов относятся и модифицированные электроды, которые представляют собой электропроводящую подложку с закрепленным электроактивным соединением.

Модифицированные электроды обладают рядом преимуществ:

- Расширение числа определяемых соединений;
- Повышение чувствительности и селективности определения;
- Существенное понижение предела обнаружения;
- Возможность многокомпонентного анализа;
- Повышение уровня безопасности и т.д.

В качестве подложки, чаще всего, используется платина, золото, серебро и углеродсодержащие материалы. Электроактивным соединением, т.е. модификатором, служат металлы (золото, кадмий, медь, висмут и т.д.), органические и металлоорганические соединения, вещества и материалы неорганической (цеолиты, глины и т.п.) и биологической (ферменты, ткани, бактерии и пр.) природы и т.д.

В соответствии с [124], способы модифицирования электродов разделяются на 2 направления: «in situ» для иммобилизации водорастворимых компонентов и «ex situ» – для малорастворимых (рисунок 1).

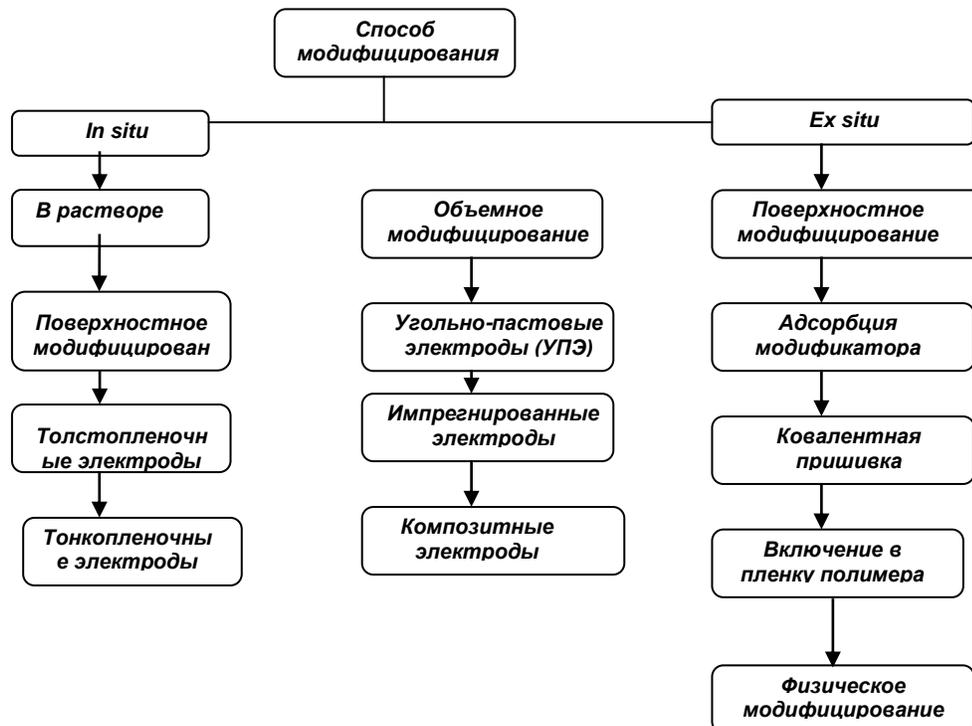


Рисунок 1 - Способы модификации электродов [103]

Анализ литературы свидетельствует, что применительно к ВА-анализу кормов и кормовых добавок, для определения микроэлементов, в частности для Se, As наиболее перспективными подложками для модификации можно считать ГЭ и СУЭ. На рисунке 1 представлены некоторые примеры модификаторов [124, 131-135], которые наиболее часто используются в исследованиях.

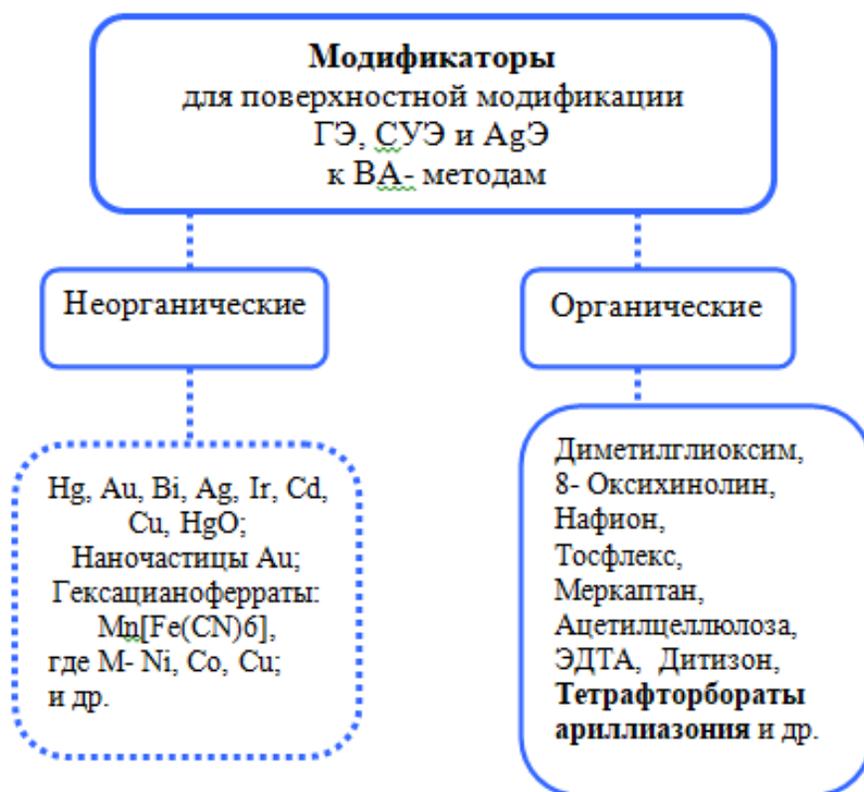


Рисунок 2 – Примеры модификаторов для поверхностной модификации ГЭ, СУЭ и AgЭ применительно к методам ВА

Модификация поверхностей электродов путем ковалентного связывания с некоторыми органическими функциональными группами, приводит к увеличению селективности и чувствительности определения органических и неорганических веществ [103].

В работе Г.К. Будникова и В.Н. Майстренко с соавторами описано применение электродов, модифицированных различными органическими веществами [124].

ГЛАВА 2 АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

2.1. Приборы, электроды, ячейки

Данная работа выполнена на комплексе аналитическом вольтамперометрическом СТА (ТУ 4215-001-20694097-98), содержащем три электрохимические ячейки, в комплекте с IBM – совместимым компьютером с установленным пакетом программ «СТА». Анализаторе СТА позволяет выбрать оптимальные рабочие условия получения аналитических сигналов определяемых компонентов с помощью различных режимов регистрации вольтамперограмма: постоянно-токовый, ступенчатый, накопительный, дифференциально-импульсный, квадратно-волновой.



Рисунок 3 – Комплекс аналитический вольтамперометрический серии «СТА»

В работе была использована двухэлектродная электрохимическая ячейка со сменными кварцевыми стаканчиками.

В качестве электрода индикаторного (ИЭ) использовали графитовый электрод (ГЭ) (рисунок 4 А). Индикаторный электрод изготавливали из графитового стержня с диаметром рабочей поверхности 3-5 мм, пропитанного смесью полиэтилена, парафина и эпоксидной смолы.

Электродом сравнения служил насыщенный хлорид серебряный

электрод. Электрод сравнения заполняют одномолярным раствором хлорида калия, закрывают пробкой отверстие и выдерживают не менее 2-х ч для установления равновесного значения потенциала при первом заполнении. После проведения анализов электрод следует хранить, погрузив его в одномолярный раствор хлорида калия.



А



В

Рисунок 4 – Типы электродов: А – ГЭ, Б – ХСЭ

2.2. Приготовление растворов. Очистка посуды

Метод вольтамперометрии предъявляет повышенные требования к чистоте применяемых реактивов, очистке воды, материалам электродов и посуде.

Раствор соляной кислоты концентрации 0,6 моль/дм³ – фоновый электролит при определении селена и мышьяка готовят одним из способов:

- В мерную колбу вместимостью 100 см³, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят 10,0 см³ раствора соляной кислоты концентрации 6 моль/дм³ и, после перемешивания, доводят объем до метки бидистиллированной водой.

- Готовят непосредственно в электрохимической ячейке. В кварцевый стаканчик вместимостью (20 – 25) см³, наливают 9 см³ бидистиллированной водой и 1,0 см³ соляной кислоты концентрации 6,0 моль/дм³.

Рабочие растворы диазониевых солей готовили растворением навески сухого порошка соли арилдиазоний тозилатов в бидистиллированной воде.

Рабочий раствор селена концентрацией 10 мг/дм^3 приготовлен путем разбавления стандартного раствора селена 100 мг/дм^3 .

Рабочий раствор мышьяка концентрацией 10 мг/дм^3 также приготовлен путем разбавления стандартного раствора мышьяка 100 мг/дм^3 .

Все растворы готовились в мерных колбах с притертыми пробками, были использованы одноканальные дозаторы переменного объема фирмы «Ленпипет» (погрешность не более 2% (отн.).

Лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки протирали фильтром с пищевой содой, промывали многократно дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу.

Перед применением посуда промывается содой, затем споласкивается дистиллированной водой.

2.3. Методика проведения эксперимента

Перед проведением исследования в кварцевый стаканчик вместимостью $15,0 \div 25,0 \text{ см}^3$ с помощью пипетки вносили $10,0 \text{ см}^3$ раствора фонового электролита. Затем снимали линию фона. При отсутствии пиков на вольтамперограмме фоновый раствор считали чистым. На вольтамперограммах регистрируются анодные пики определяемых элементов высоты, которых пропорциональны массовым концентрациям определяемых элементов в растворе. Регистрацию вольтамперограмм растворов: "холостой" пробы, пробы воды и пробы воды с добавками элементов выполняют при одних и тех же режимах работы. После чего добавляли аликвоту рабочих растворов определяемых элементов объемом $0,01 \div 0,05 \text{ мл}$ в каждый стаканчик и проводили вышеописанные операции. Концентрацию элементов определяют по высоте пика методом добавок

стандартных смесей.

Расчет массовой концентрации элементов в пробе проводится автоматически по формуле

$$X_1 = \frac{I_1 \cdot C_d \cdot V_d \cdot V_{мин}}{(I_2 - I_1) \cdot m \cdot V_{ал}}$$

где: X_1 –массовая концентрация элемента в анализируемой пробе, мг/кг (мг/дм³);

C_d – концентрация АС, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм³;

V_d – объем добавки АС элемента, см³;

I_1 – величина максимального катодного тока элемента в анализируемой пробе, А;

I_2 – величина максимального катодного тока элемента в пробе с добавкой АС, А;

m – масса (объем) пробы, взятая для анализа, г (см³);

$V_{ал}$ – объем аликвоты, взятой для анализа из минерализата, см³;

$V_{мин}$ – объем минерализата, полученного растворением золы после минерализации в известном объеме растворителя, см³.

Если для анализа берется вся проба, то $V_{мин}/V_{ал}$ равно 1.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

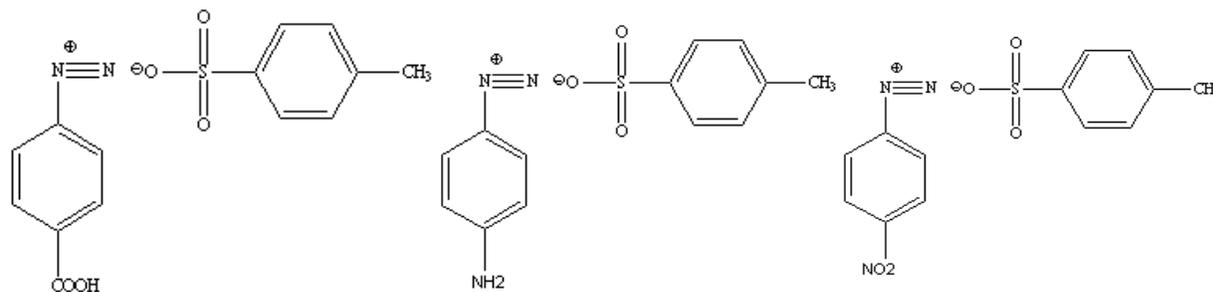
Влияние природы заместителей арендиазония на аналитический сигнал селена, полученного на органо-модифицированном углеродсодержащем электроде.

Для определения селена принимаются разные электроды. В аналитической практике для вольтамперометрического определения селенит-ионов в последнее время широко применяются различные модифицированные электроды.

Нами ранее показано, что наиболее перспективными органическими агентами для поверхностной модификации электродов являются арендиазоний тозилаты $ArN_2^+OTs^-$, которые стабильны, хорошо растворимы в воде и во многих органических растворителях. Для повышения чувствительности при определении селена необходимо изучения состава заместителей арендиазоний тозилатов.

Нами изучено вольтамперометрическое поведение селенит-ионов на фоне HCl 0,6M на графитовых электродах, модифицированных солями арендиазония. В качестве модификаторов были использованы арендиазоний тозилаты $ArN_2^+OTs^-$ с различными заместителями (где $Ar = p-CNC_6H_4$; $p-NO_2C_6H_4$; $p-NO_2C_6H_4$ и т.д.).

В качестве модификаторов применяли арендиазоний тозилаты $ArN_2^+OTs^-$



3.1. Градуировочные зависимости селенит-ионов на электродах, модифицированные различными солями арендиазония

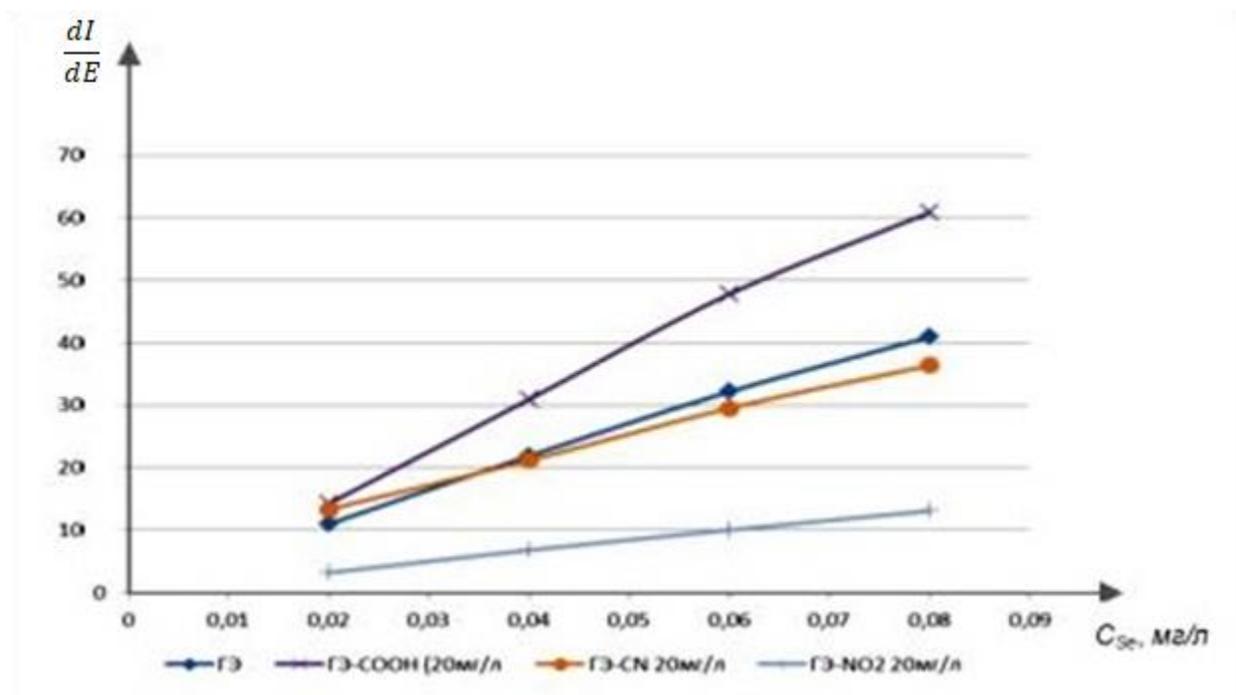


Рисунок 5 - Градуировочная зависимость селенит-ионов на электродах, модифицированные различными солями арендиазония

Условия: Фон - HCl 0,6M + Cu²⁺ 100мг/л + Hg²⁺ 100мг/л + газ N₂

1-3ГЭ-Cu; 2-3ГЭ-Cu -COOH(20 мг/л); 3-3ГЭ-Cu -CN (20мг/л); 4-3ГЭ-Cu - NO₂(20мг/л)

На рис.5. представлена градуировочная зависимость Se на различных модифицированных графитовых электродах. Показано, что органический модификатор арендиазоний тозилат ArN₂ +OTs— увеличивает чувствительность электродов с металлическими модификаторами Hg и Cu и превышает по чувствительности традиционный графитовый электрод с металлическим модификатором.

Предел измерения:

ГЭ	до $C = 0,26$ мг/л	$E_{\text{п}}$ изменяется от -0,698В до -0,74В
ГЭ-СООН (5мг/л)	до $C = 0,54$ мг/л	$E_{\text{п}}$ не изменяется
ГЭ-СООН (10мг/л)	до $C = 0,8$ мг/л	$E_{\text{п}}$ изменяется от -0,641В до -0,668В
ГЭ-СООН (20мг/л)	до $C = 0,21$ мг/л	$E_{\text{п}}$ изменяется от -0,641В до -0,668В
ГЭ-СООН (60мг/л)	до $C = 0,28$ мг/л	$E_{\text{п}}$ изменяется от -0,671В до -0,74В
ГЭ-CN (20мг/л)	до $C = 1,56$ мг/л	$E_{\text{п}}$ изменяется от -0,671В до -0,751В
ГЭ-NO ₂ (20мг/л)	до $C = 0,24$ мг/л	$E_{\text{п}}$ изменяется от -0,641В до -0,729В

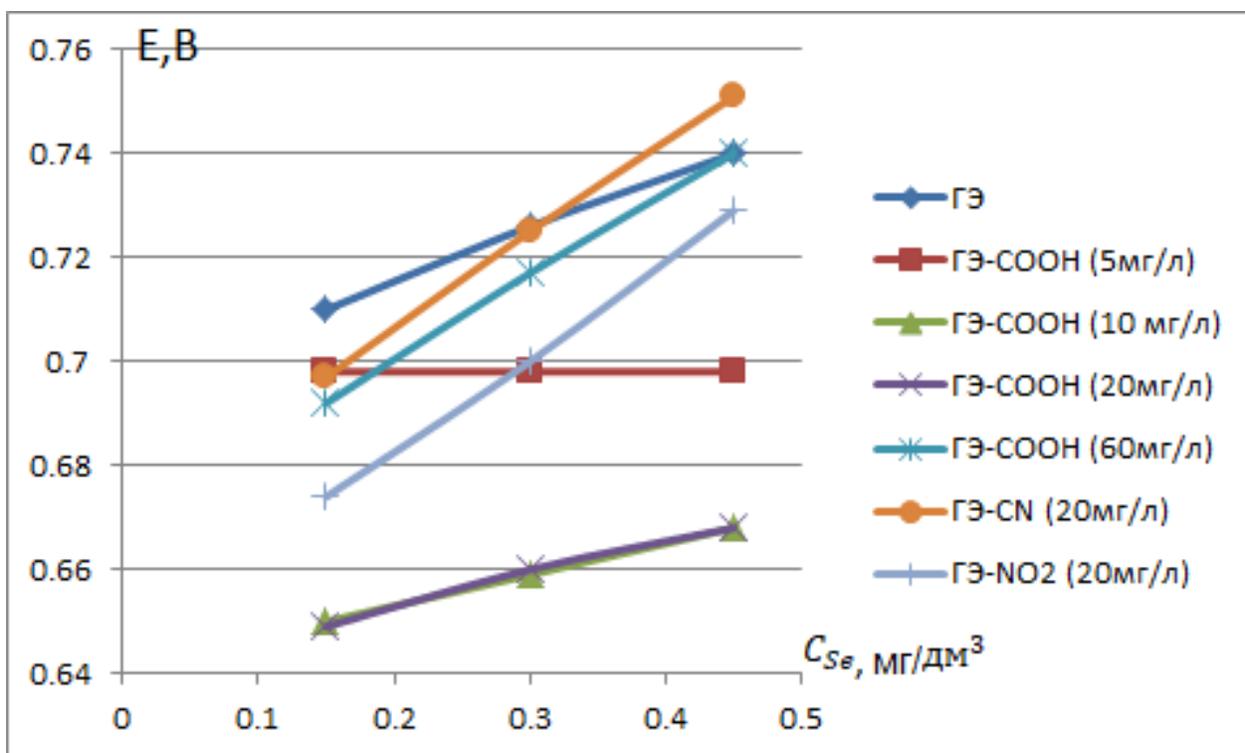


Рисунок 6 - Представлена зависимость изменение потенциалов пика Se от его концентрации в растворе на различных органо-модифицированных электродах.

Из графика видно, что потенциал аналитического сигнала селена наиболее устойчив при концентрации модификатора от 5 до 10 мг/дм³, что наиболее благоприятно при последующих измерениях. В этом случае кинетика процесса электроокисления селена в данном диапазоне не

изменяется.

Нами изучено влияние концентрации модификатора арендиазоний тозилаты ArN₂ +OTs–.

Таблица 5 Влияние концентрации модификатора на поверхности графитового электрода на высоту пика селена.

Модификатор - арендиазоний тозилаты ArN₂ +OTs–COOH

C (Se⁴⁺) = 0,08 мг/дм³

Концентрация модификатора мг/дм ³	5	10	20	60
Ток пика Se ⁴⁺ (А)	64,4±6,7	80,4±7,4	60,8± 5,8	8,36±0,63

В табл.5. представлены результаты исследование влияние и показано, что при концентрации модификатора C=10 мг/дм³ наблюдается max сигнал селена и в дальнейшем нами выбраны эти условия, поскольку с увеличением концентрации модификатора происходит смещение аналитического сигнала селена.

3.2. Влияние растворенного кислорода на аналитический сигнал селена, полученного на модифицированных электродах

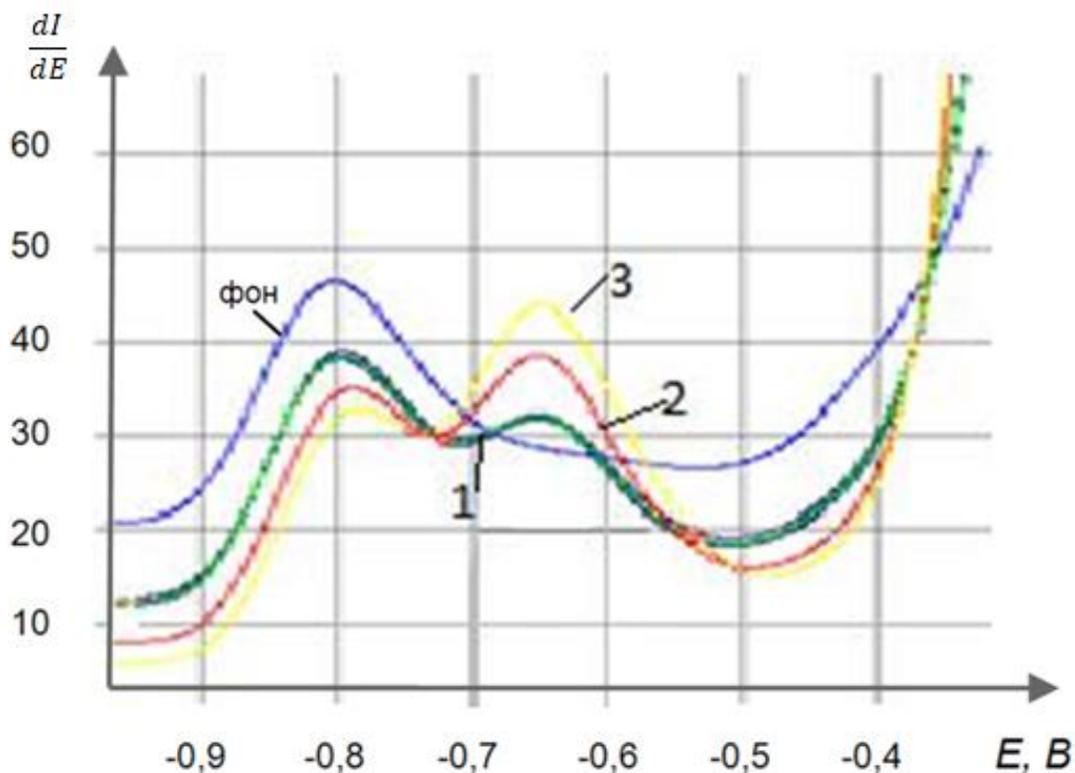


Рисунок 7 - Вольтамперограмма электроокисления селенит-ионов на модифицированных электродах

Условия: Фон HCl 0,6M + Cu_2+ 100 мг/дм³ + Hg_2+ 100 мг/дм³

1- ЗГЭ-Cu (МГЭ); 2- МГЭ -СООН без газ N₂; 3- МГЭ -СООН + газ N₂

На рисунке 7 представлена вольтамперограмма селенит-ионов на МГЭ -СООН при $C = 0,02$ мг/дм³. На рис.7 показана возможность определения селена на модифицированных электродах в присутствии (кривая 2) и отсутствии (кривая 3) кислорода.

3.3. Изучение влияния содержания Hg^{2+} и Cu^{2+} на аналитический сигнал селенит-ионов

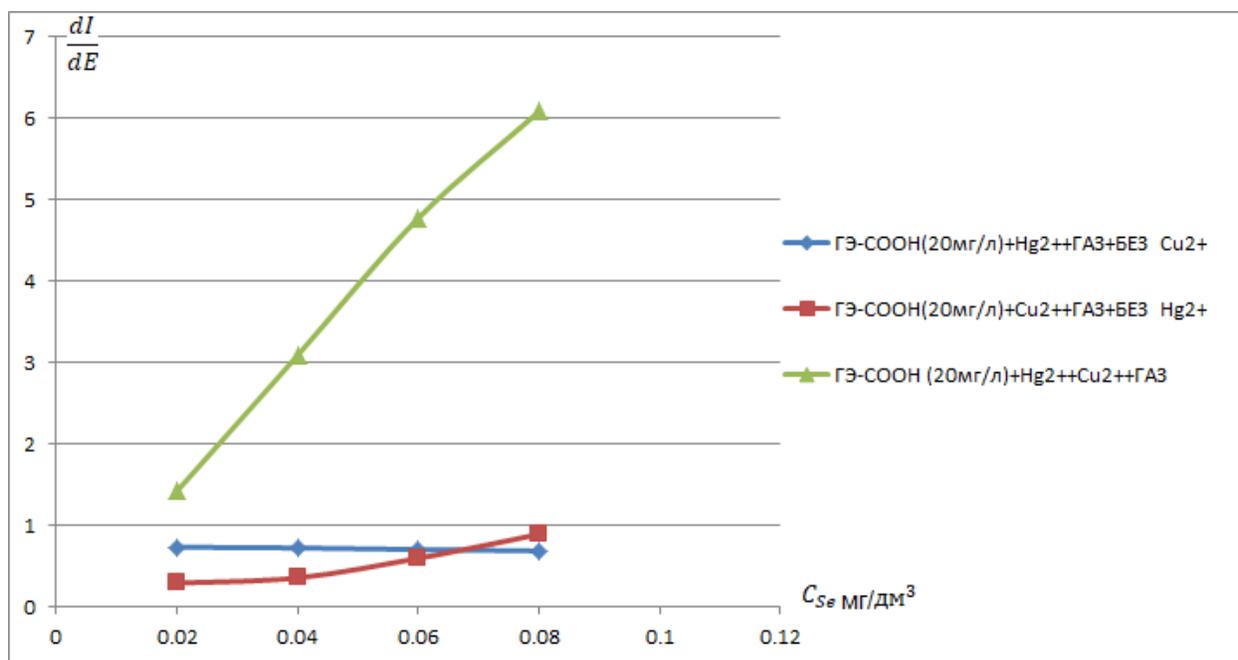


Рисунок 8 - Градуировочная зависимость селенит-ионов на электродах, в присутствии Hg^{2+} 100мг/дм³, Cu^{2+} 100мг/дм³

Из графика рис.8 видно, что градуировочная зависимость селена имеет наибольшую чувствительность при наличии металлических модификаторов (меди и ртути) и арендиазония с заместителем карбокси-группой. В отсутствии одного из металлических модификаторов понижает чувствительность графика на порядок.

Проведены исследования по влиянию концентрации меди на аналитический сигнал селена.

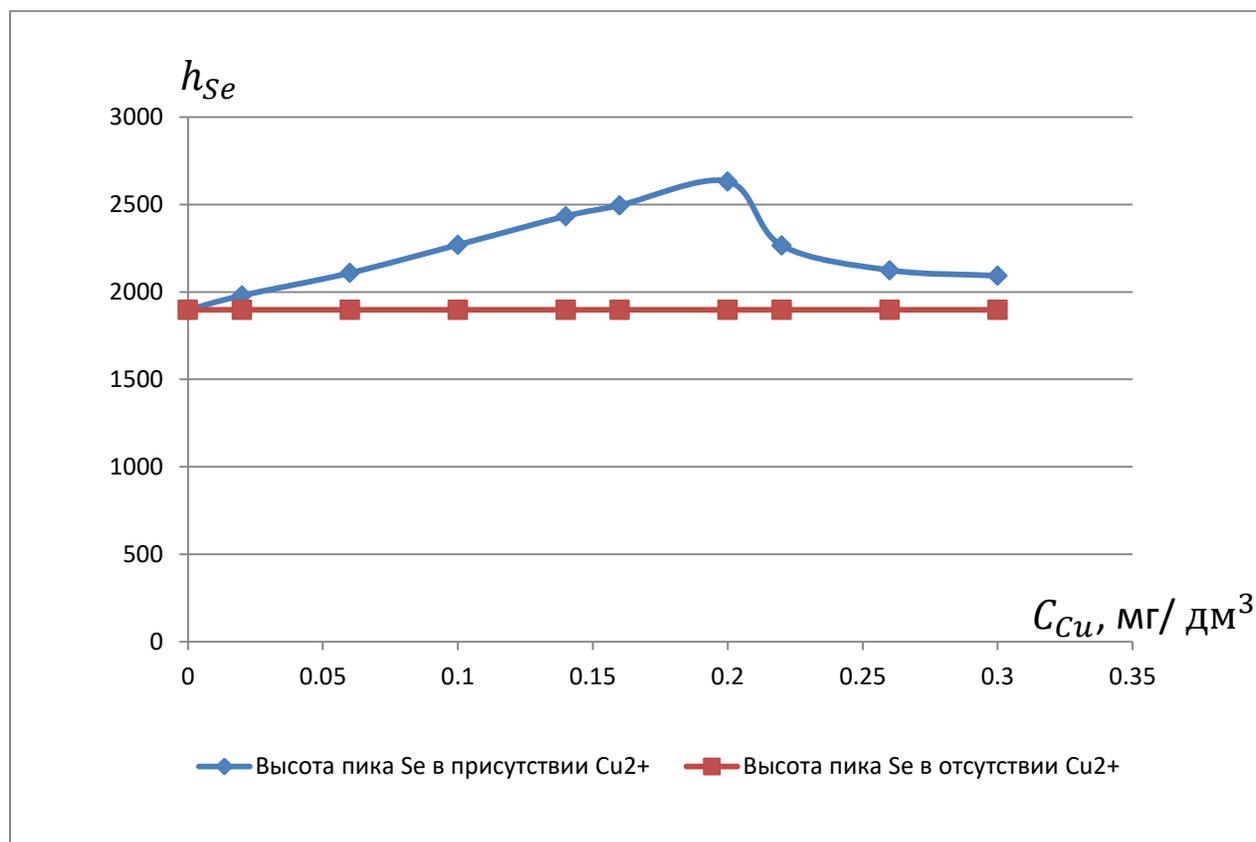
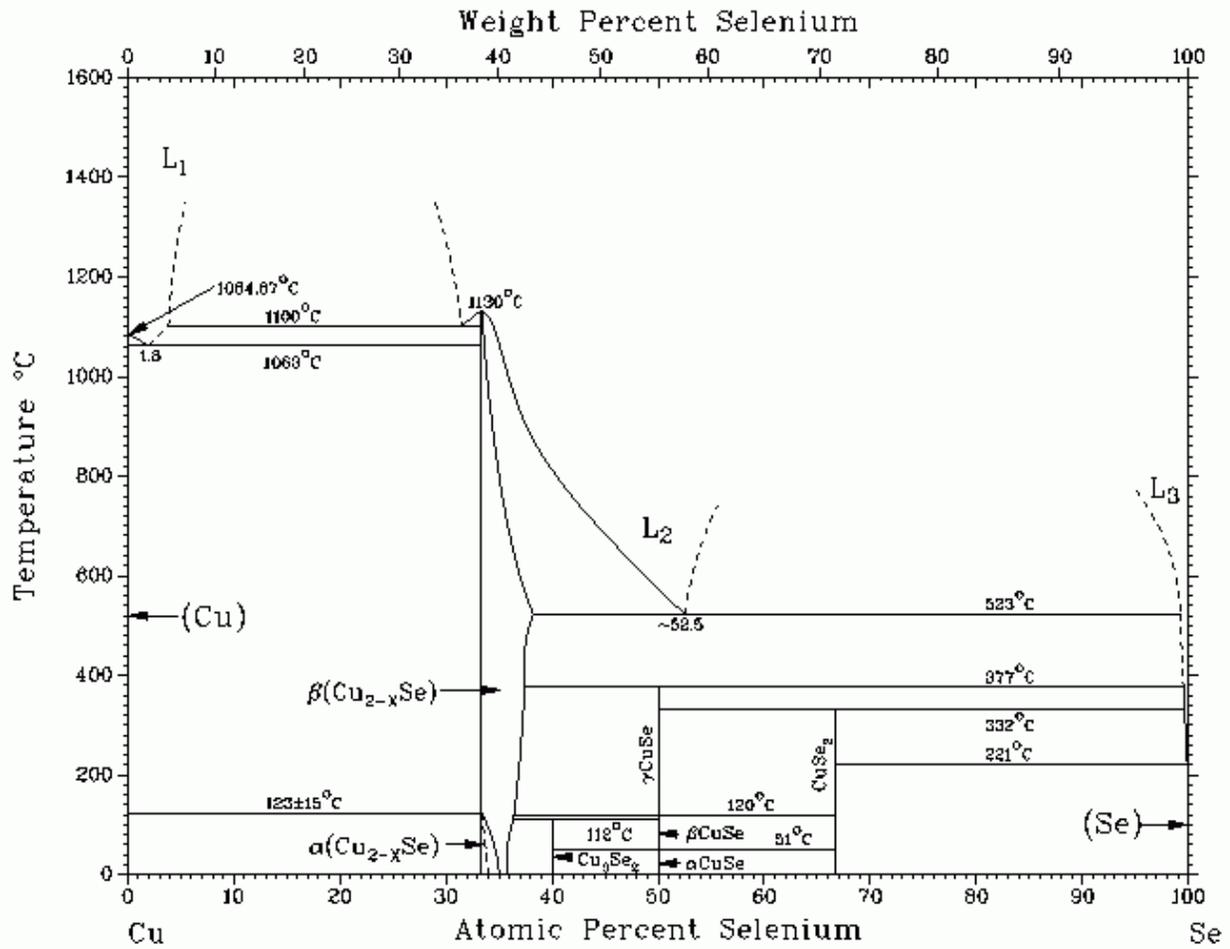


Рисунок 9 - Зависимость высоты пика селенит-ионов от концентрации меди в растворе

Из рис.9 видно, что при увеличении меди в растворе аналитический сигнал селена увеличивается до концентрации 0,25 мг/дм³, а затем идет резкое уменьшение, что можно объяснить образованием в этой области интерметаллического соединения CuSe на основе диаграммы состояния двойной системы медь-селен, представленная на рис. 10.

Рис.10 Фазовая диаграмма состояния системы Cu – Se



Получены градуировочные зависимости селена при различных содержаниях меди в растворе (рис.10), из которых выбраны условия дальнейшего измерения селена на модифицированных электродах.

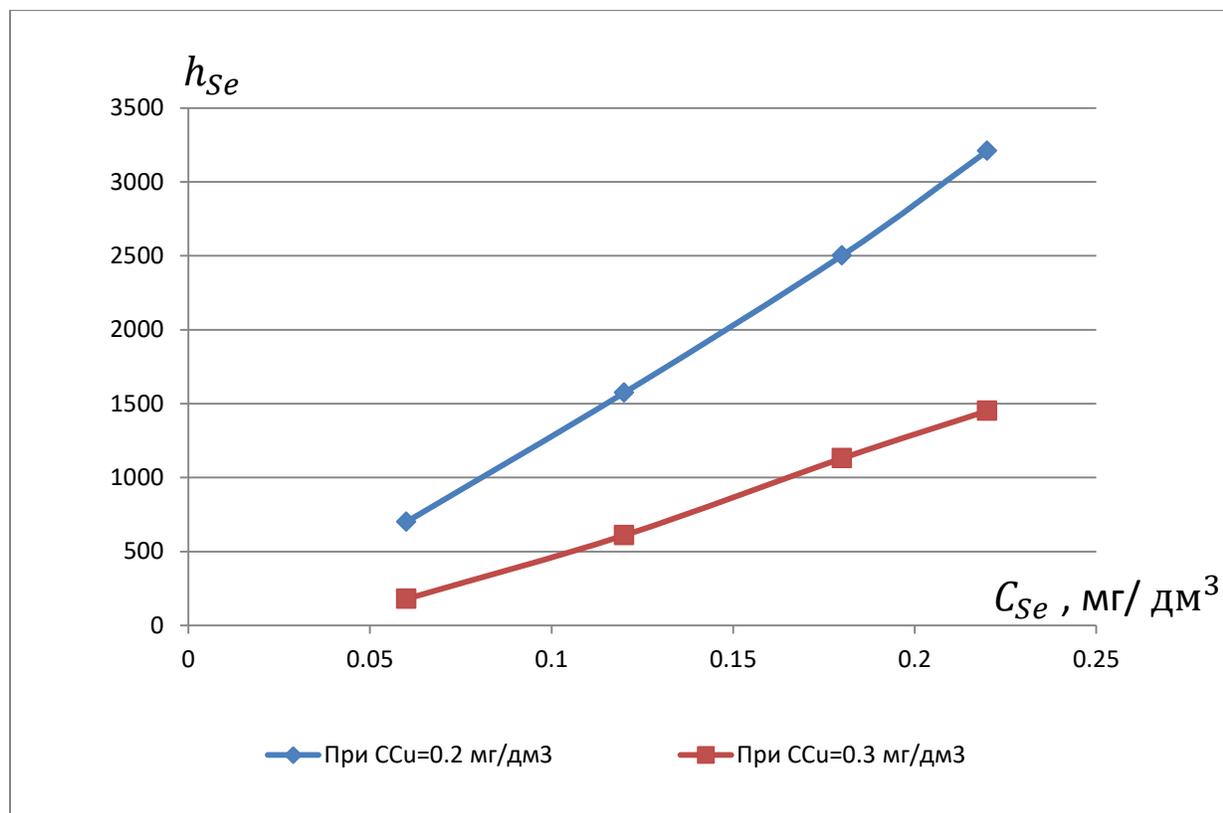


Рисунок 11 - Градуировочная зависимость Se при различных концентрациях Cu^{2+}

Из рис.11 видно, что чувствительность градуировочной зависимости селена в присутствии Cu^{2+} с концентрацией 0.2 мг/дм³ выше, чем в присутствии Cu^{2+} с концентрацией 0.3 мг/дм³, этот эффект наблюдается и вольтамперограмме (рис.12)

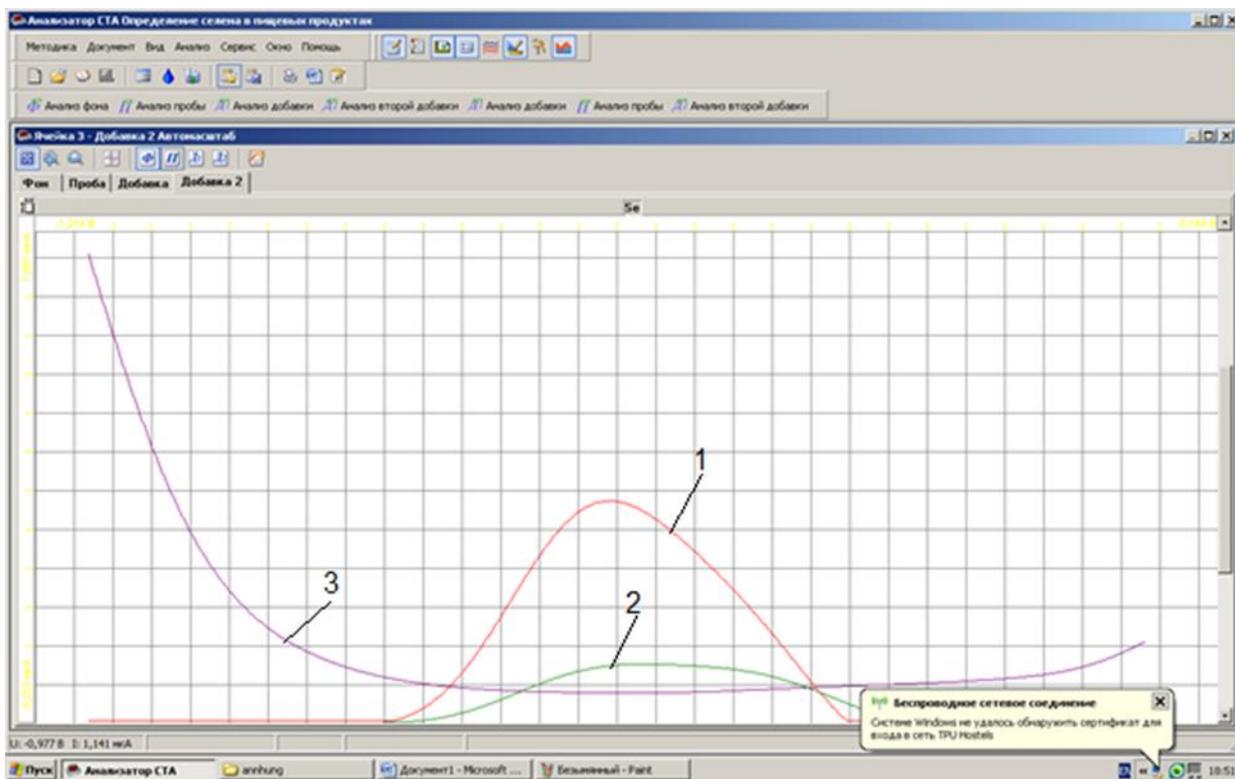


Рисунок 12 - Вольтамперограмма селена в отсутствии (2) и в присутствии (1) меди

1- Se в присутствии Cu^{2+} ($C=0.2\text{мг/дм}^3$)

2- Se ($C=0.14\text{мг/дм}^3$)

3- Фон ($HCl + Hg^{2+} + \text{ГАЗ}$)

3.4. Изучение взаимного влияния в системе Se-As при их совместном определении на органо-модифицированном электроде.

При изучении влияния мышьяка на аналитический сигнал селена нами получена вольтамперограмма селена в присутствии мышьяка (рис.13) , из которой видно, что при добавления мышьяка с концентрацией в 2 раза меньше, чем селена, сигнал значительно увеличивается и смещается в отрицательную область.

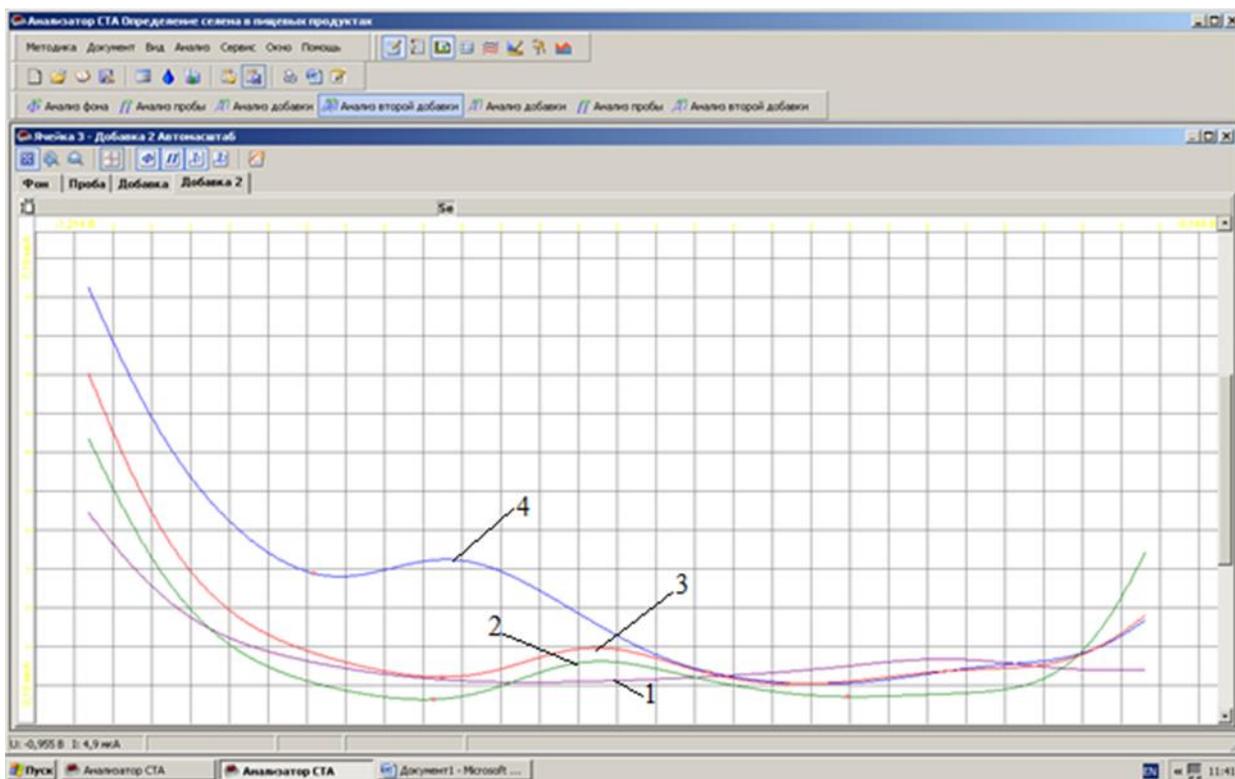


Рисунок 13 - Вольтамперограмма селена на солянокислом фоне (2) и в присутствии меди (3) и мышьяка (4)

1. Фон ($\text{HCl} + \text{Hg}^{2+} + \text{ГАЗ}$)
2. Se $C = 0.14 \text{ мг/дм}^3$
3. Se в присутствии Cu^{2+} $C = 0.18 \text{ мг/дм}^3$
4. Se в присутствии As ($C = 0.07 \text{ мг/дм}^3$)

Данный факт возможно объяснить аддитивным наложением аналитических сигналов этих элементов, при этом изменяется кинетика электродного процесса (смещение потенциала пика).

Нами получена градуировочная зависимость мышьяка в отсутствии и присутствии селена на органо-модифицированном электроде (рис.14)

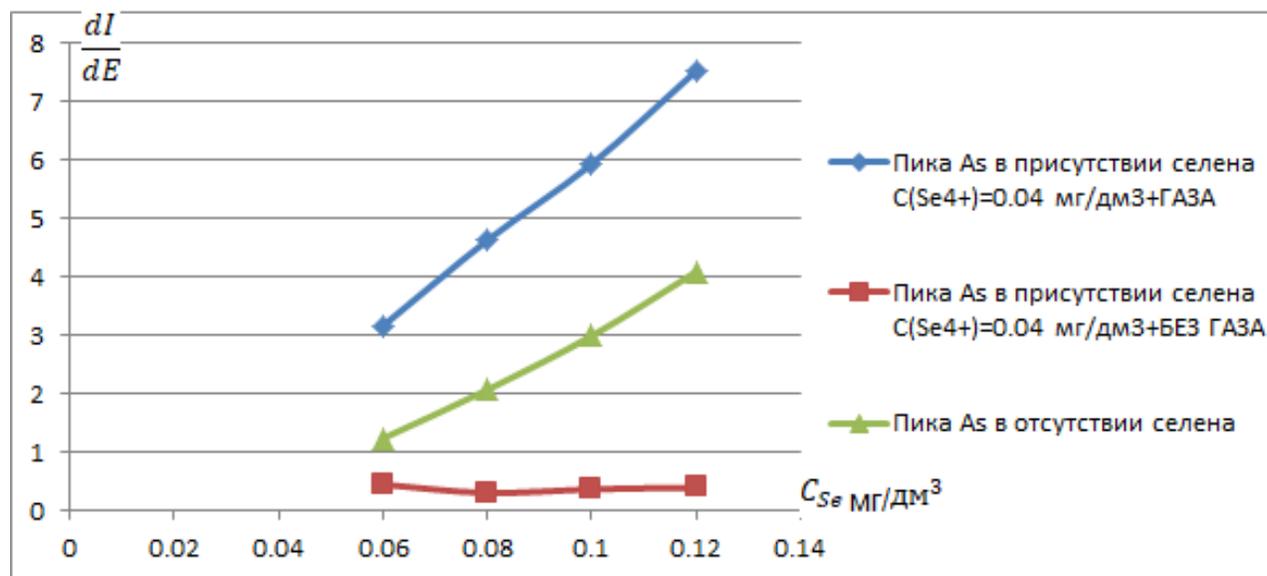


Рисунок 14 - Градуировочная зависимость мышьяка на органо-модифицированном электроде. Условия: Фон – pH=1(HCl+NaOH) + Cu^{2+} 100мг/дм³ + Hg^{2+} 100мг/дм³ + газ N_2

В результате исследований выявлено, что при добавлении селена увеличивается аналитический сигнал мышьяка (кривая 1), от чего можно сделать вывод о их совместном нахождении на вольтамперограмме, а отсутствие барботирования раствора азотом не дает положительного эффекта-сигнал практически полностью исчезает.

Для подтверждения данного эффекта нами исследована зависимость пика селенит-ионов в присутствии мышьяка.(рис.15)

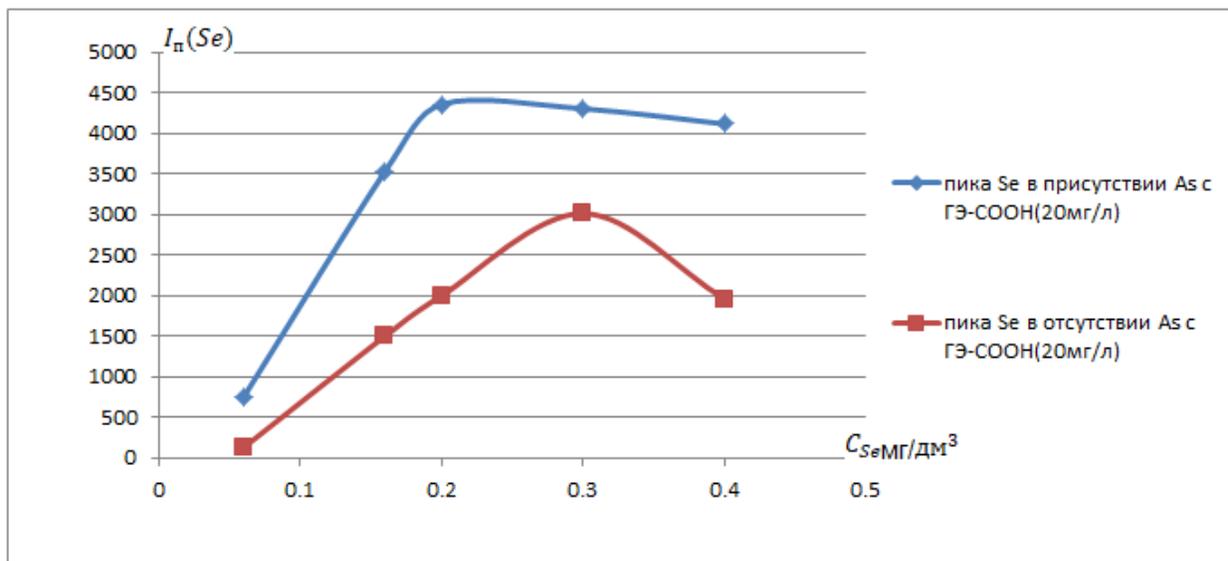
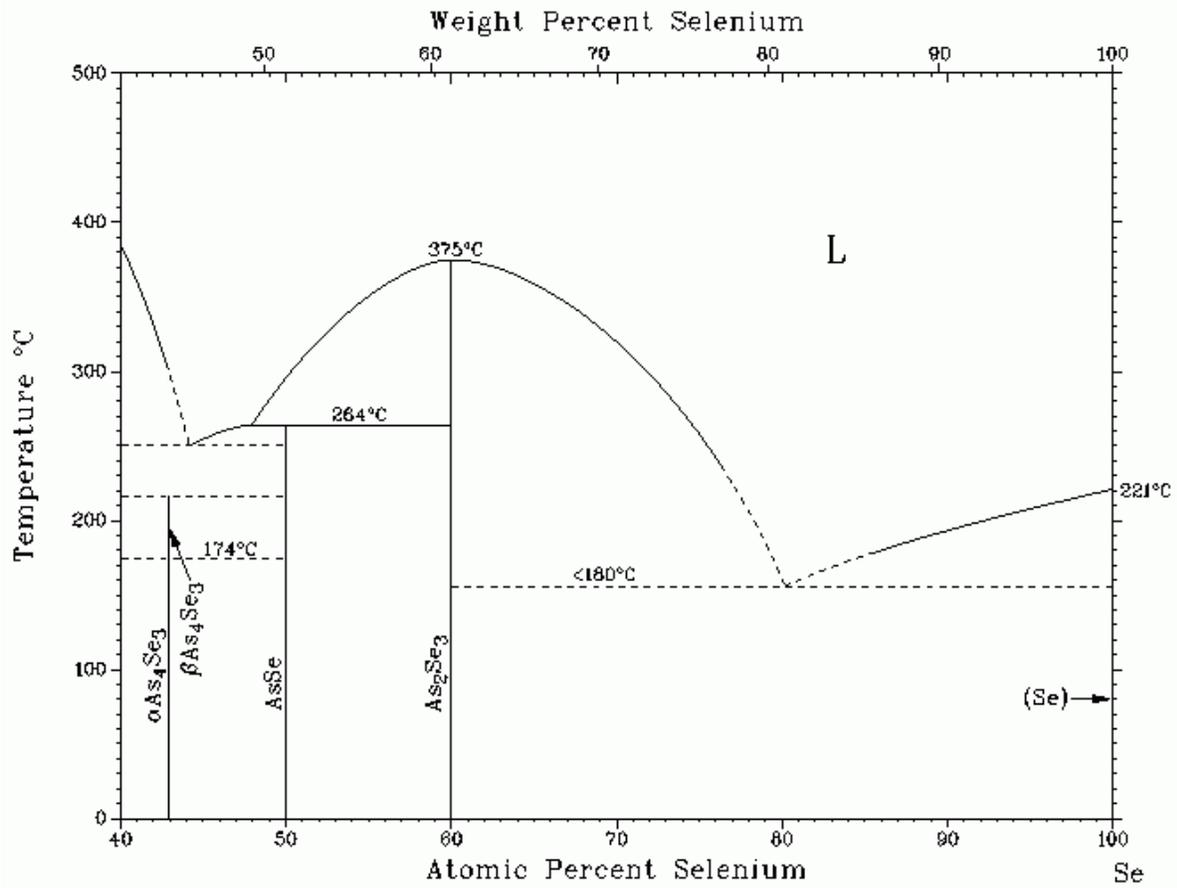


Рисунок 15 - Градуировочная зависимость высоты пика Se в отсутствии(1) и присутствии (2) мышьяка в растворе.

Условия: Фон Cu^{2+} 100мг/дм³ + Hg^{2+} 100мг/дм³ + газ N_2

Установлено, что при добавлении мышьяка тангенс угла наклона градуировочной зависимости селена увеличивается, но линейный участок уменьшился до 0.2 мг/дм³. Мы предполагаем, что данный эффект наблюдается за счет изменения соотношения этих элементов на электроде и в этой области наблюдается образование соединения As_2Se_3 и зависимость выходит на плато. Данное предположение подтверждает и диаграмма состояния системы мышьяк-селен (рис.16)

Рис.16 диаграмма состояния системы мышьяк-селен



Для разделения аналитических сигналов селена и мышьяка нами исследовано влияние содержания меди. Ранее на рис.8 показано, что концентрация меди не оказывает существенного влияния на пик селена, а на рис.16 наблюдается значительное уменьшение пика мышьяка до полного его исчезновения при концентрации меди 0.35 мг/дм^3 , хотя по диаграмме состояния этой системы не наблюдаются какие-либо образования (рис.18)

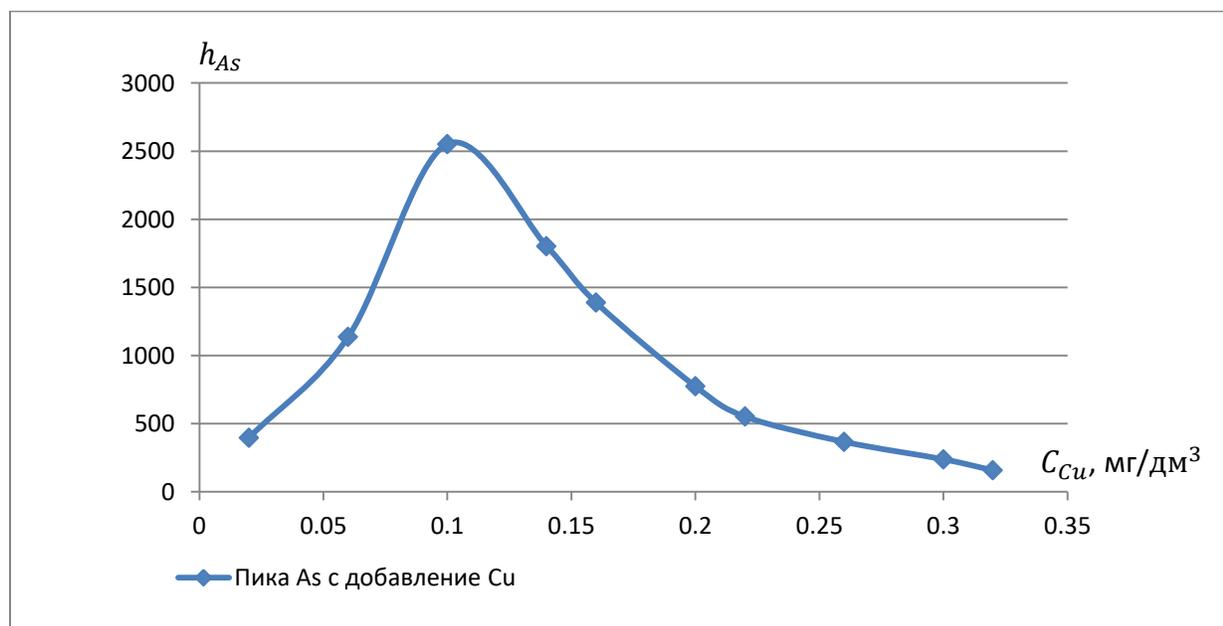
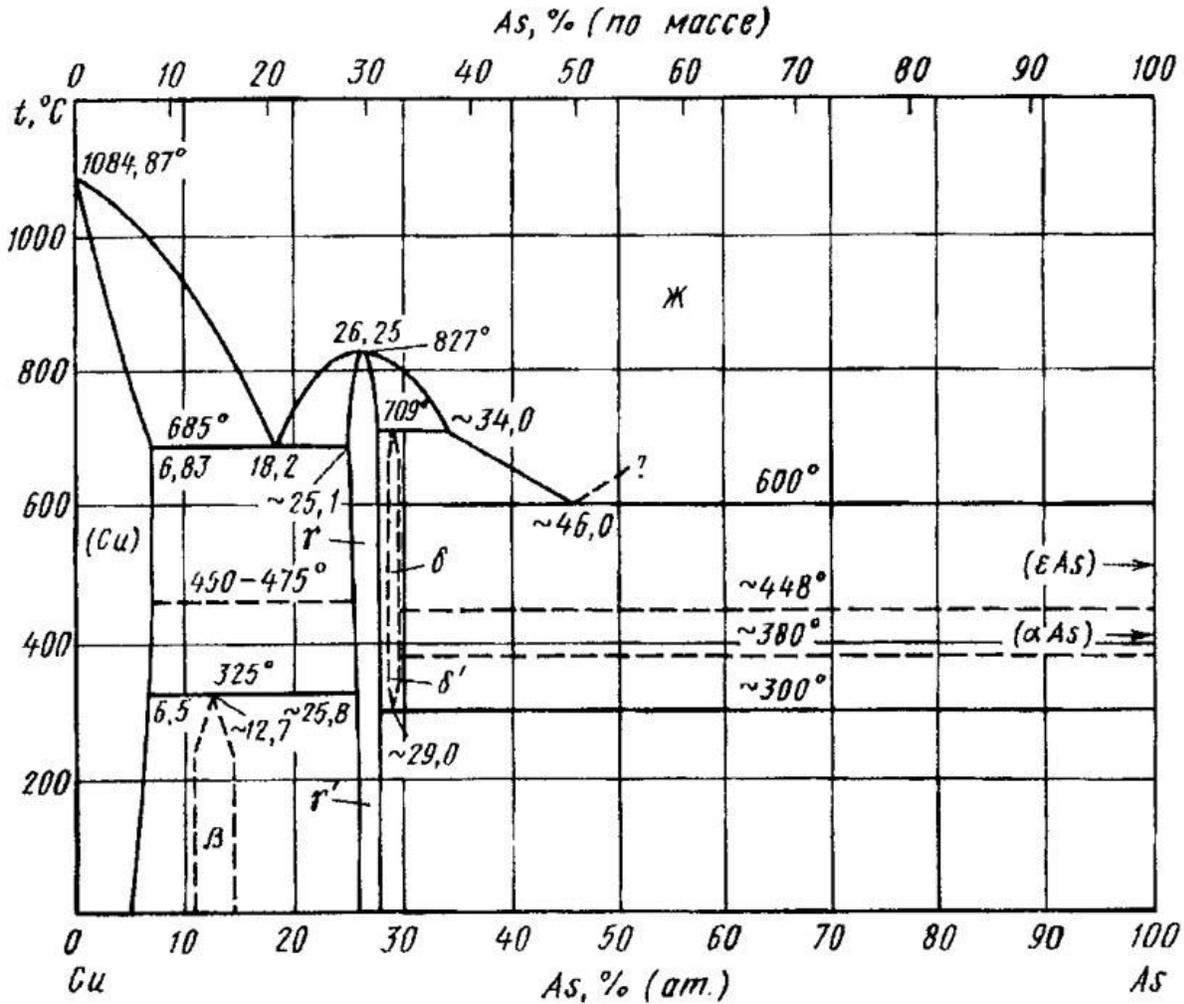


Рисунок 17 - Зависимость высоты пика мышьяка от концентрации меди в растворе на органо-модифицированном электроде

Из графика рис.17 видно, что пик мышьяка наиболее устойчив в присутствии Cu^{2+} 100 мг/дм^3 с концентрацией 0.1 мг/дм^3 .

Рис.18 диаграмма состояния системы As – Cu



Из полученных экспериментальных исследований нами предложена методика выполнения совместного измерения селена и мышьяка в различных объектах. Суть методики заключается в следующем:

Методика совместного ВА-определения селена и мышьяка на органо-модифицированном электроде с содержанием меди и ртути заключается в совместном накоплении As^{3+} и Se^{4+} в течение 30-60с при потенциале электролиза $E_0 = - (0,80 \pm 0,10)\text{В}$ относительно ХСЭ на фоне $0,6\text{М НСl} + \text{Cu}^{2+} 100 \text{ мг/дм}^3 + \text{Hg}^{2+} 100 \text{ мг/дм}^3$, с удалением кислорода из фонового электролита, с последующей регистрацией анодных пиков в режиме первой производной тока по потенциалу при ступенчатом изменении потенциала от

– 0,6 В до 1,0 В. Регистрировали совместный сигнал As и Se при потенциале (0.80 ± 0.05) В. Затем в раствор добавляли еще $300 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cu}^{2+}$ для полного связывания мышьяка и проводили регистрацию аналитического сигнала Se при потенциале (0.70 ± 0.05) В. По разнице высоты пиков суммарного сигнала и сигнала селена высчитывали высоту пика мышьяка. Используя метод добавок определяли их содержание. Данный способ совместного определения селена и мышьяка можно использовать для контроля данных элементов в различных объектах.

ГЛАВА 4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

4.1. Общая характеристика НИР

Научно-исследовательская работа связана с разработкой нового способа определения мышьяка и селена на органо-модифицированном электроде методом вольтамперометрии.

Селен – это следовой минерал, который, естественным образом содержится в почве, продуктах питания и в небольшом количестве в воде. Селен является чрезвычайно важным минералом и антиоксидантом для человеческого организма, поскольку он повышает иммунитет, защищает от повреждения свободными радикалами и воспаления, и играет ключевую роль в поддержании здорового обмена веществ. Согласно исследованиям, потребление большого количества встречающегося в природе селена оказывает положительное противовирусное действие, улучшает способность производить потомство у мужчин и женщин, снижает риск развития онкологических и аутоиммунных заболеваний, а также заболеваний щитовидной железы. Селен помогает организму во многом благодаря своей роли, действуя в качестве антиоксиданта. К лучшим пищевым источникам селена относятся бразильские орехи, яйца, семена подсолнечника, печень, морской окунь, тунец, сельдь, куриная грудка, лосось, индейка, семена чиа и грибы.

Мышьяк не только яд, но и лекарство. Он широко используется как в производстве, так и входит в состав лекарственных средств. Мышьяк – химический элемент, атомы которого входят в состав органических и неорганических веществ окружающей среды, в промышленные изделия и продукты хозяйственной деятельности человека. Мышьяковистые соединения встречаются: в горных породах, почве, водных источниках;

дыме, образующемся при сгорании каменного угля, выплавке руды; морепродуктах, особенно в моллюсках, омарах, креветках, лангустах; гербицидах – веществах, используемых для уничтожения вредителей; красящих веществах, консервантах; на предприятиях кожевенной промышленности; на заводах по производству стекла, электронных устройств; на химических производствах. Мышьяк и его соединения вызывают поражение всех органов и систем организма. Механизм действия связан с нарушением обмена веществ в организме (обменом серы, селена и фосфора). Роль мышьяка в организме изучена не до конца, но известно, что мышьяк:

- Принимает участие в усвоении азота, фосфора;
- Является участником ферментативных реакций;
- Оказывает влияние на окислительные процессы в митохондриях;
- Улучшает кроветворение и стимулирует метаболизм.

При недостатке мышьяка замедляется рост и развитие организма, снижается концентрация жиров.

4.2. Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

4.2.1. Потенциальные потребители результатов исследования

Потенциальными потребителями являются сельскохозяйственная промышленность, студенты проводящие анализы над селен, лаборатории разных профилей, фармацевтические компании и пищевые компании

4.2.2. Анализ конкурентных технических решений

В настоящее время для контроля содержание селена и мышьяк известно различные методы, однако большинство из них обладают рядом недостатков.

Рассмотрим следующие методы, которые используются для контроля содержание селена и мышьяк : манометрический метод анализа (ГОСТ 171-81) и поляриметрический метод анализа.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum V_i \cdot B_i \quad (4.1)$$

где: K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента; V_i – вес показателя (в долях единицы); B_i – балл i -го показателя.

Целесообразно анализ конкурентных технических решений проводить с помощью оценочной карты таблица 6.

Таблица 6 – Оценочная карта сравнения для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критериоценки	Вескритерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Техническиекритериоценки ресурсоэффективности							
1.Точность определения	0.2	4	3	5	0.8	0.6	1
2.Экспрессность	0.2	5	5	4	1	1	0.8
3.Простота эксплуатации	0.2	5	5	4	1	1	0.8
Экономическиекритериоценкиэффективности							
1. Цена	0.2	5	5	2	1	1	0.4
2. Предполагаемый срок эксплуатации	0.1	4	3	4	0.4	0.3	0.4
3. Стоимость оборудования	0.1	5	5	3	0.5	0.5	0.3
Итого	1	28	26	22	4.7	4.4	3.7

Анализ был проведен сравнительно с двумя методами анализа: конкурент 1 – «Манометрический метод ГОСТ 171-81», конкурент 2 – «Поляриметрический метод». По итогам анализа оценочной карты можно сделать вывод, что научная разработка, описываемая в данной НИР, является конкурентноспособной. Следовательно, можно отметить, что основными конкурентами хронокондуктометрического метода является манометрический анализ.

4.2.3. SWOT-анализ

SWOT – (Strengths – сильные стороны, Weaknesses – слабые стороны, Opportunities – возможности и Threats – угрозы) – это комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT – анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта и состоит из нескольких этапов.

В первом этапе рассматривает сильные и слабые стороны проекта, а также выявлении возможностей и угроз.

Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в таблице 7

Таблица 7– Результаты первого этапа SWOT-анализа

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Экспрессность С2. Простота эксплуатации С3. Низкие затраты на пробоподготовку С4. Широта объектов для анализа С5. Селективность	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Невысокая точность определения Сл2. Необходимость прибора Сл3. Необходимость дорогостоящих реактивов, дополнительных материалов к прибору
Возможности: В1. Разработка шкалы для оценки содержания селена и мышьяка В2. Появление спроса селена и мышьяка В3. Перспективы разработка нового способа определения мышьяка и селена на органо-модифицированном электроде методом вольтамперометрии.		
Угрозы: У1. Развития конкурентных методов анализа У2. Ограниченный круг потребителей У3. Повышение стоимости оборудования		

На втором этапе SWOT – анализа рассматривает соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений.

В рамках данного этапа необходимо построить интерактивную матрицу проекта. Ее использование помогает разобраться с различными

комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Каждый фактор помечается либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «-» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-».

Интерактивные матрицы проекта представлены в таблицах 8,9,10 и 11

Таблица 8 – Интерактивная матрица проекта «Сильные стороны и возможности»

Сильные стороны проекта						
Возможности проекта		С1	С2	С3	С4	С5
	В1	+	+	+	+	+
	В2	+	0	0	+	+
	В3	+	+	+	+	0

Таблица 9 – Интерактивная матрица проекта «Слабые стороны и возможности»

Слабые стороны проекта				
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3
	В1	-	-	-
	В2	0	-	-
	В3	-	-	-

Таблица 10 – Интерактивная матрица проекта «Сильные стороны и угрозы»

Сильные стороны проекта						
Угрозы		С1	С2	С3	С4	С5
	У1	-	-	-	+	-
	У2	-	-	-	+	-
	У3	-	+	+	-	+

Таблица 11 – Интерактивная матрица проекта «Слабые стороны и угрозы»

Слабые стороны проекта				
Угрозы		Сл1	Сл2	Сл3
	У1	+	+	+
	У2	-	-	+
	У3	-	+	+

Таким образом, в рамках третьего этапа может быть составлена итоговая матрица SWOT-анализа, представленная в таблице 12.

Таблица 12 – Итоговая матрица SWOT-анализа

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Экспрессность С2. Простота эксплуатации С3. Низкие затраты на пробоподготовку С4. Широта объектов для анализа С5. Селективность</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Невысокая точность определения Сл2. Необходимость прибора Сл3. Необходимость дорогостоящих реактивов, дополнительных материалов к прибору</p>
<p>Возможности: В1. Разработка шкалы для оценки содержания селена и мышьяк В2. Появление спроса селена и мышьяк В3. Перспективы разработка нового способа определения мышьяка и селена на органо-модифицированном электроде методом вольтамперометрии.</p>	<p>Разработка нового способа определения мышьяка и селена на органо-модифицированном электроде методом вольтамперометрии. Появится большой спрос на ЛВ за счет быстрого синтеза селена.</p>	<p>Отсутствие некоторых необходимых оборудования для проведения опытов. А также не до конца разработан данный метод анализа.</p>
<p>Угрозы: У1. Развития конкурентных методов анализа У2. Ограниченный круг потребителей У3. Повышение стоимости оборудования</p>	<p>Повышение себестоимости; Экспрессность, простота позволяют предлагаемую методику стать конкурентоспособной.</p>	<p>Недостаточная прибыль; За отсутствие или недостатки материалов к реактивам и оборудованию приносит большие затраты времени для проведения анализа. Также отсутствие спроса на новые методы, конкуренция между методами плохо сказывается на внедрение разработки на рынок.</p>

Вывод: В результате SWOT-анализа выявлено, что для данного проекта характерен баланс сильных и слабых сторон, а также возможностей и угроз. При правильно разработанной концепции продвижения проекта, можно внедрить определения мышьяка и селена на органо-модифицированном электроде методом вольтамперометрии. на рынок пищевой промышленности,

а также в фармацевтический.

4.3. Планирование научно-исследовательских работ

4.3.1. Структура работ в рамках научного исследования

Для выполнения научно-исследовательской работы формируется рабочая группа, в состав которой входят: бакалавр – Ле Хо Тхиен Ан., научный руководитель – Слепченко Г.Б., консультант по экономической части (ЭЧ) - Рыжакина Т. Г. и консультант по частисоциальной ответственности (СО) – Винокурова. Г . Ф. выпускной квалификационной работы. Необходимо составим перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования и проведем распределение исполнителей по видам работ (таблица 13).

Таблица 13 – Переченьэтапов, работ и распределение исполнителей

№ этапа	Названиеэтапа	Содержаниеработ	Должностьисполнител я
1	Введение	Разъяснение темы НИР, основных направлений деятельности по осуществлению НИР.	Слепченко Г.Б. (<i>д.х.н., профессор</i>)
2	Литературныйобзор	Обзор существующих методик и теоретических основ методы изучение вольтамперометрического поведения мышьяка и селена на модифицированных углеродсодержащих электродах.	Ле Хо Тхиен Ан (<i>студент</i>)
3	Теоретическийанализ	Разработка плана НИР, выбор методики и техники выполнения.	Слепченко Г.Б. (<i>д.х.н., профессор</i>) Ле Хо Тхиен Ан (<i>студент</i>)
4	Постановказадачиисследования	Постановка задачи на эксперимент, предсказание возможных результатов.	Слепченко Г.Б. (<i>д.х.н., профессор</i>)

5	Экспериментальная часть	Изучение вольтамперометрического поведения мышьяка и селена на модифицированных углеродсодержащих электродах.	Ле Хо Тхиен Ан (студент)
6	Результаты и обсуждения	Оценка эффективности полученных результатов и определение целесообразности проведения ВКР	Слепченко Г.Б. (д.х.н., профессор) Ле Хо Тхиен Ан (студент)
7	Разработка технической документации и проектирование	Оценка эффективности применения анализа	Рыжакина Т. Г. (доцент отд. осгн) Ле Хо Тхиен Ан (студент)
8		Разработка социальной ответственности по теме	Винокурова. Г . Ф. (доцент оод) Ле Хо Тхиен Ан (студент)
9	Оформление отчета по НИР	Разработка презентации, дипломной работы и раздаточного материала	Ле Хо Тхиен Ан (студент)

4.3.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов.

Таблица 14 - Рабочая группа проекта

ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, час.
Слепченко Г.Б. (<i>д.х.н., профессор</i>)	Руководитель НИР	Контроль над ходом выполнения проекта, консультации по поводу проведения эксперимента, получения и анализа результатов НИР	160
Ле Хо Тхиен Ан	Исполнитель	Выполнение проекта (проведение эксперимента, получение и анализ результатов НИР)	640
Рыжакина Т. Г.	Консультант по экономической части	Оценка эффективности применения анализа	10
Винокурова. Г . Ф.	Консультант по части социальной ответственности	Разработка социальной ответственности по теме	10
Итого:			820

Трудозатраты были рассчитаны на основании следующих данных: проект выполняется 5 месяца, руководитель проекта принимает участие 4 раза в неделю на протяжении 2-х часов, инженер дипломник работает в среднем 4 дней в неделю по 8 часов.

4.3.3. Разработка графика проведения научного исследования

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}, \quad (4.2)$$

где: T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = 365/247 = 1.5 \quad (4.3)$$

где: $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

Календарный план проекта представлен в таблице 15.

Таблица 15 – Календарный план проекта

Название работы	Длительность, рабочие дни	Длительность, календарные дни	Количество исполнителей	Должность исполнителя
Введение	10	15	1	Слепченко Г.Б. (д.х.н., профессор)
Литературный обзор	7	10	1	Ле Хо Тхиен Ан (студент)
Теоретический анализ	7	10	2	Слепченко Г.Б. (д.х.н., профессор) Ле Хо Тхиен Ан (студент)
Постановка задачи исследования	8	11	1	Слепченко Г.Б. (д.х.н., профессор)
Экспериментальная часть	58	89	1	Ле Хо Тхиен Ан (студент)
Результаты и обсуждения	10	15	2	Слепченко Г.Б. (д.х.н., профессор) Ле Хо Тхиен Ан (студент)
Оценка эффективности применения анализа	5	9	2	Рыжакина Т. Г. (доцент отд. осгн) Ле Хо Тхиен Ан (студент)

Разработка социальной ответственности по теме	5	9	2	Винокурова. Г . Ф. (доцент оод) Ле Хо Тхиен Ан (студент)
Разработка презентации и раздаточного материала	5	8	1	Ле Хо Тхиен Ан (студент)
Оформление дипломной работы	15	23	1	Ле Хо Тхиен Ан (студент)
Итого:	133	199		

Диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. Диаграмма Ганта для данного исследования представлена в таблице 16.

Таблица 16 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме «Изучение вольтамперометрического поведения мышьяка и селена на модифицированных углеродсодержащих электродах.»

Вид работы	Исполнители	T _{кi} , дней	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май
Введение	Слепченко Г.Б. (д.х.н., профессор)	10	■				
Литературный обзор	Ле Хо Тхиен Ан (студент)	7		■			
Теоретический анализ	Слепченко Г.Б. (д.х.н., профессор) Ле Хо Тхиен Ан (студент)	7		■			
Постановка задачи исследования	Слепченко Г.Б. (д.х.н., профессор)	8		■			
Экспериментальная часть	Ле Хо Тхиен Ан (студент)	58			■		
Результаты и обсуждения	Слепченко Г.Б. (д.х.н., профессор) Ле Хо Тхиен Ан (студент)	10				■	
Оценки эффективности применения анализа	Рыжакина Т. Г. (доцент каф.экон.) Ле Хо Тхиен Ан (студент)	5				■	
Разработка социальной ответственности	Винокурова. Г . Ф. (доцент каф.БЖД) Ле Хо Тхиен Ан (студент)	5					■
Разработка презентации и раздаточного материала	Ле Хо Тхиен Ан (студент)	5					■
Оформление	Ле Хо Тхиен Ан (студент)	15					■

Условные обозначения в таблице 11: ■ Руководитель ; ■ Бакалавр ; ■ Консультант по ЭЧ ; ■ Консультант по СО

4.4. Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

4.4.1. Расчет материальных затрат НТИ

Бюджет затрат на выполнение НТИ составляется с целью проведения данной работы. Затраты на НТИ рассчитываются по статьям калькуляции, которые включают две группы затрат прямые затраты и накладные затраты.

Расчет стоимости материальных затрат производился по действующим прейскурантам и ценам с учетом НДС. В стоимость материальных затрат включили транспортно-заготовительные расходы (3 – 5 % от цены).

Результаты расчета затрат на сырье, материалы и покупные изделия в процессе проведения НИР представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Материальные затраты

Наименование	Ед. изм.	Количество			Цена за ед., руб.			Затраты на материалы, (З _м), руб.		
		Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Конц. соляная кислота	л	0,3	0,3	0,3	6000	6000	6000	60	600	600
Рабочий электрод-графитовый	шт	1	1	1	780	780	780	780	780	780
Электрод сравнения - хлорсеребряный	шт	2	2	2	750	750	750	1500	1500	1500
ГСО меди (2+)	мл	40	40	40	22	22	22	880	880	880
ГСО ртути (2+)	мл	80	80	80	20	20	20	1600	1600	1600
ГСО селена	мл	100	100	180	15	15	15	1500	1500	2700
ГСО мышьяка	мл	0	100	80	18	18	18	0	1800	1440
Арендiazоний тозилаты карбосид	г	30	30	30	19	19	19	570	570	570
Арендiazоний тозилаты-NH ₂	г	0	20	20	20	20	20	0	400	400
Арендiazоний тозилаты-NO ₂	г	0	20	20	19	19	19	0	380	380

Колбы мерные на 50 и 100 см ³	шт	7	7	7	120	120	120	840	840	840
Цилиндры мерные с носиком на 25, 50, 100 см ³	шт	2	3	3	70	70	70	140	210	210
Пипетки, градуированные на 5, 10 см ³	шт	6	6	6	95	95	95	570	570	570
Стаканы на 25, 50, 100 см ³	шт	6	6	6	60	60	60	360	360	360
Итого:								8800	11990	12830

4.4.2. Расчет затрат на оборудование для научно-экспериментальных работ

В данную статью включены все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по данной теме. Определение стоимости спецоборудования производили по действующим прейскурантам с учетом НДС. При приобретении спецоборудования учтены затраты по его доставке и монтажу в размере 15 % от его цены. Все расчеты по приобретению спецоборудования и оборудования, используемого для каждого исполнения темы, сводятся в таблице 18.

Таблица 18 – Затраты на оборудование для научно-экспериментальных работ

№ , п/п	Наименование оборудования	Количество единиц оборудования, шт	Цена единицы оборудования, руб.	Общая стоимость оборудования, руб.
2	Весы аналитические (класс точности 0,0001 г, Россия)	1	38000	38000
4	Дозатор пипеточные емкостью 0.01 – 0.1 см ³ (10-100 мкл) типа П1	2	4206	8412
6	Комплекс аналитический вольтамперометрический серии «СТА»	1	94200	94200
Итого				140612

Стоимость оборудования, используемого при выполнении НИР имеющегося на кафедре ФАХ стоимостью свыше 40 тыс. рублей,

учитывалось в виде амортизационных отчислений. Расчет затрат по статье «Амортизация оборудования» представлена в таблице 19.

Таблица 19 - Расчет затрат по статье «Амортизация оборудования»

Наименование оборудования	Цена оборудования, руб.	Эксплуатация оборудования, количество лет	Амортизация, руб.
Баллон для азота 40 л	10300	5	2060
Итого			2060

4.4.3. Расчет основной заработной платы

Основная заработная плата ($Z_{\text{осн}}$) руководителя (инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}}, \quad (4.4)$$

где: $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата одного работника; $T_{\text{р}}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.; $Z_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (4.5)$$

где: $Z_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 24 раб.дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя; при отпуске в 48 раб.дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб.дн. (работа 5 месяцев, количество рабочих дней 133 дня; $F_{\text{д}} = 133$ раб.дн)

Таблица 20 – Баланс рабочего времени за 2019 год

Показатели рабочего времени	Руководитель	Бакалавр
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней - выходные дни - праздничные дни	118	118
Потери рабочего времени - отпуск - невыходы по болезни	-	-
Действительный годовой фонд рабочего времени	247	247

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_{tc} \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p, \quad (4.6)$$

где: Z_{tc} – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от Z_{tc});

k_d – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5

k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Расчет основной заработной платы приведен в таблице 16.

Таблица 21 – Расчетосновной заработной платы

Категория	$Z_{мс}$, руб.	k_d	k_p	Z_m , руб.	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель							
ППСЗ	33800	0,35	1,3	72501	6105	11,7	71429
Бакалавр							
ППС1	2200	0,35	1,3	4719	397	7,6	3017
Консультант по ЭЧ							
ППСЗ	22450	0,35	1,3	48155	4897	4,1	20078
Консультант по СО							
ППСЗ	29500	0,35	1,3	63277	5329	4,4	23448

Общая заработная плата исполнителей работы представлена в таблице 22.

$$Z_{доп} = Z_{осн} \times 15\%$$

Таблица 22 – Общая заработная плата исполнителей

Исполнители	$Z_{осн}$, руб.	$Z_{доп}$, руб.	$Z_{зп}$, руб.
Научныйруководитель	71429	10714,35	82143,35
Бакалавр	3017	452,55	3469,55
Консультантпо ЭЧ	20078	3011,7	23089,7
Консультант СО	23448	3517,2	26965,2

4.4.4. Отчисления во внебюджетные фонды (социальные отчисления)

Отчисления на социальные нужды составляет 30% от суммы заработной платы всех сотрудников. Отчисления на социальные нужды составляет: отчисления в пенсионный фонд 22%, отчисление на социальное страхование 2,9%, отчисление на медицинское страхование 5,1%.0,5% страхование жизни, от несчастного случая.

Рассчитываем затраты на отчисление на социальные нужды по формуле:

$$Z_{о.с.н.} = 0,3 \cdot (Z_{осн.рук.} + Z_{осн.инж.}), \quad (4.7)$$

где: $Z_{о.с.н.}$ – затраты на отчисления на социальные нужды, руб.

Отчисления во внебюджетные фонды представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнители	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.
Научный руководитель	71429	10714,35
Бакалавр	3017	452,55
Консультант по ЭЧ	20078	3011,7
Консультант СО	23448	3517,2
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,3	
ИТОГО:	40700,34	

4.4.5. Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование графических материалов, оплата услуг связи, электроэнергии, транспортные расходы и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$Z_{\text{накл}} = k_{\text{нр}} \cdot (\text{сумма статей } 1 \div 5), (4.8)$$

где: $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов $k_{\text{нр}}$ допускается взять в размере 16%.

4.4.6. Формирование бюджета затрат НИИ

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект приведен в таблице 24.

Таблица 24 – Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.			Примечание
	Исп.1	Исп.2	Исп.3	
1. Материальные затраты НТИ	8800	11990	12830	Табл.12
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	140612	140612	140612	Табл.13
3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	117972	117972	117972	Табл.16
4. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	17695,8	17695,8	17695,8	Табл.17
5. Отчисления в внебюджетные фонды	40700,34	40700,34	40700,34	Табл.18
6. Накладные расходы	52124,8	52635,2	52769,6	16 % от суммы ст.1-5
7. Бюджет затрат НТИ	377904,9	381605,34	382579,74	Сумма ст. 1-6

4.4.7. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (4.9)$$

где: $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского

проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i, \quad (4.10)$$

где: I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки; a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки; b_i^a, b_i^p – балльная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания; n – число параметров сравнения.

Результаты по расчету интегрального показателя ресурсоэффективности представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Исп.1	Исп.2	Исп. 3
1. Повышение производительности	0,15	5	4	4
2. Энергоэкономичность	0,15	4	4	4
3. Достоверность	0,20	5	4	4
4. Простота использования	0,25	5	5	4
5. Надежность	0,25	5	3	5
ИТОГО:	1	4,8	4	4,25

$$I_{\text{риск.1}} = 5 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,20 + 5 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,25 = 4,85;$$

$$I_{\text{риск.2}} = 4 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,20 + 5 \cdot 0,25 + 3 \cdot 0,25 = 4;$$

$$I_{\text{риск.3}} = 4 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,20 + 4 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,25 = 4,25.$$

Интегральный показатель эффективности разработки ($I_{\text{финр}}^P$) и аналога ($I_{\text{финр}}^a$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{\text{исп.1}} = \frac{I_{p-\text{исп1}}}{I_{\text{финр}}^{\text{исп.1}}}, I_{\text{исп.2}} = \frac{I_{p-\text{исп2}}}{I_{\text{финр}}^{\text{исп.2}}} \dots \quad (4.11)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{исн.1}}{I_{исн.2}} \quad (4.12)$$

где \mathcal{E}_{cp} – сравнительная эффективность проекта; $I_{мэ}^p$ – интегральный показатель разработки; $I_{мэ}^a$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет понять и выбрать более эффективный вариант решения поставленной в бакалаврской работе технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности. Наглядно данное сравнение представлено в таблице 26.

Таблица 26 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп. 3
1	Интегральный финансовый показатель	0,987	0,997	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности	4,85	4	4,25
3	Интегральный показатель эффективности	4,91	4,01	4,25
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,2	0,94	0,87

Сравнение значений интегральных показателей эффективности показывают, что наша разработка нового метода определения мышьяка и селена на органо-модифицированном электроде методом вольтамперометрии (исп.1) имеет более эффективный вариант решения поставленной технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

ГЛАВА 5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

5.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Согласно ТК РФ, N 197 -ФЗ каждый работник рабочее в лаборатории место имеет право на:

- Рабочее место, соответствующее требованиям охраны труда;
- Обязательное социальное страхование от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний в соответствии с федеральным законом;
- Получение достоверной информации от работодателя, соответствующих государственных органов и общественных организаций об условиях и охране труда на рабочем месте, о существующем риске повреждения здоровья, а также о мерах по защите от воздействия вредных и (или) опасных производственных факторов;
- Обеспечение средствами индивидуальной и коллективной защиты в соответствии с требованиями охраны труда за счет средств работодателя;
- Обучение безопасным методам и приемам труда за счет средств работодателя;

Руководители должны осуществлять технические и санитарно-гигиенические мероприятия, чтобы поддерживать безопасность на объекте, а также осуществлять контроль соблюдения техники безопасности персоналом и своевременно проводить инструктаж.

Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя.

Согласно СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 При размещении рабочих мест с ПЭВМ расстояние между рабочими столами с видеомониторами (в направлении тыла поверхности одного видеомонитора и экрана другого

видеомонитора) должно быть не менее 2,0 м, а расстояние между боковыми поверхностями видеомониторов - не менее 1,2 м.

Рабочие места с ПЭВМ в помещениях с источниками вредных производственных факторов должны размещаться в изолированных кабинах с организованным воздухообменом.

Рабочие места с ПЭВМ при выполнении творческой работы, требующей значительного умственного напряжения или высокой концентрации внимания, рекомендуется изолировать друг от друга перегородками высотой 1,5 - 2,0 м.

Экран видеомонитора должен находиться от глаз пользователя на расстоянии 600 - 700 мм, но не ближе 500 мм с учетом размеров алфавитно-цифровых знаков и символов.

Конструкция рабочего стола должна обеспечивать оптимальное размещение на рабочей поверхности используемого оборудования с учетом его количества и конструктивных особенностей, характера выполняемой работы. При этом допускается использование рабочих столов различных конструкций, отвечающих современным требованиям эргономики. Поверхность рабочего стола должна иметь коэффициент отражения 0,5 - 0,7.

Конструкция рабочего стула (кресла) должна обеспечивать поддержание рациональной рабочей позы при работе на ПЭВМ, позволять изменять позу с целью снижения статического напряжения мышц шейно-плечевой области и спины для предупреждения развития утомления. Тип рабочего стула (кресла) следует выбирать с учетом роста пользователя, характера и продолжительности работы с ПЭВМ.

Рабочий стул (кресло) должен быть подъемно-поворотным, регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а также расстоянию спинки от переднего края сиденья, при этом регулировка

каждого параметра должна быть независимой, легко осуществляемой и иметь надежную фиксацию.

Поверхность сиденья, спинки и других элементов стула (кресла) должна быть полумягкой, с нескользящим, слабо электризующимся и воздухопроницаемым покрытием, обеспечивающим легкую очистку от загрязнений.

Снижению психофизических и нервно-эмоциональных нагрузок способствует правильная организация рабочего места [16]. При разработке программы пользователь работает на ПЭВМ более 50% рабочего времени.

5.2. Производственная безопасность

5.2.1. Микроклимат

ВКР выполнялась в офисном помещении, в городе Томске. Общая площадь рабочего помещения составляет 18 м^2 (длина $A=6\text{ м}$, ширина $B=3\text{ м}$), объем составляет 45 м^3 (высота $C=2,5\text{ м}$). По СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 санитарные нормы составляют $6,5\text{ м}^2$ и 20 м^3 объема на одного человека [11]. Исходя из приведенных выше данных, можно сказать, что количество рабочих мест соответствует размерам помещения по санитарным нормам.

Проведя анализ габаритных размеров кабинета, рассмотрим микроклимат в этом помещении. В качестве параметров микроклимата рассмотрим температуру, влажность воздуха и освещение.

В помещении осуществляется естественная вентиляция посредством наличия легко открываемого оконного проема (форточки), а также дверного проема. По зоне действия такая вентиляция является общеобменной. Основной недостаток - приточный воздух поступает в помещение без предварительной очистки и нагревания. Согласно нормам СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 объем воздуха необходимый на одного человека в помещении без дополнительной вентиляции должен быть более 40 м^3 [11]. В

нашем случае объем воздуха на одного человека составляет 45 м^3 , из этого следует, что дополнительная вентиляция не требуется.

Одним из наиболее распространенных в производстве вредных факторов является шум. Он создается работающим оборудованием, преобразователями напряжения, работающими осветительными приборами дневного света, а также проникает извне. Шум вызывает головную боль, быструю утомляемость, бессонницу или сонливость, ослабляет внимание, ухудшается память, снижается реакция.

5.2.2. Уровень шума

Основным источником шума в комнате являются вентиляторы охлаждения ЭВМ и прибор – Комплекс аналитический вольтамперометрический серии «СТА». Уровень шума колеблется от 35 до 45дБА. По ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ при выполнении основной работы на ПЭВМ уровень звука на рабочем месте не должен превышать 50дБА [11]. Следовательно, можно считать, что рабочее место соответствует выше указанным нормам.

5.2.3. Электробезопасность

Источником электромагнитных излучений в нашем случае являются дисплеи ПЭВМ. Монитор компьютера включает в себя излучения рентгеновской, ультрафиолетовой и инфракрасной области, а также широкий диапазон электромагнитных волн других частот. Согласно СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 напряженность электромагнитного поля по электрической составляющей на расстоянии 50см вокруг ВДТ не должна превышать 25В/м в диапазоне от 5Гц до 2кГц, 2,5В/м в диапазоне от 2 до 400кГц [11]. Плотность магнитного потока не должна превышать в диапазоне от 5 Гц до 2 кГц 250нТл, и 25нТл в диапазоне от 2 до 400кГц. Поверхностный электростатический потенциал не должен превышать 500В [11]. В ходе

работы использовалась ПЭВМ типа Acer 5750G со следующими характеристиками: напряженность электромагнитного поля 2,5В/м; поверхностный потенциал составляет 450 В[12].

Согласно СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 конструкция ВДТ и ПЭВМ должна обеспечивать мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения в любой точке на расстоянии 0,05 м от корпуса не более 0,1 мбэр/ч(100мкР/ч). Предел дозы облучения для работников ВЦ (операторы, программисты) составляет 0,5 бэр/год [12].

В качестве источников искусственного света используется люминесцентные лампы, которые по сравнению с лампами накаливания имеет ряд существенных преимуществ: по спектральному составу близки к дневному, естественному свету; обладают более высоким КПД (в 1,5-2раза выше, чем КПД ламп накаливания); обладают повышенной светоотдачей (в 3-4 раза выше, чем у ламп накаливания); более длительный срок службы.

Согласно СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03[11] освещенность рабочего стола должна быть не менее 300÷500 лк, что может достигаться установкой местного освещения. Местное освещение не должно создавать бликов на экране. За счет правильного выбора и расположения светильников, яркость бликов на экране не должна превышать 40 кд/м². Светильники местного освещения должны иметь не просвечивающий отражатель.

В помещении используется совместное освещение – искусственное и естественное (через окна). Система освещения общая. Использована люминесцентная компактная лампа (мощность 150 Вт). Выбор типа светильника производится с учетом следующих основных факторов:

- Требуемое количество освещения;
- Безопасность эксплуатации;
- Удобство;

- Экономичность.

Нервно-эмоциональное напряжение при работе на ПК возникает вследствие монотонного режима работы, поэтому необходимо делать перерывы во время работы.

Меры защиты от опасных и вредных факторов производства делятся на технические и организационные. К ним относится защита от вредного воздействия облучения. При защите от внешнего облучения, возникающего при работе с дисплеем, проводятся следующие мероприятия:

- Согласно СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03[11] для обеспечения оптимальной работоспособности и сохранения здоровья на протяжении рабочей смены должны устанавливаться регламентированные перерывы – при 8-часовом рабочем дне продолжительностью 15 минут через каждый час работы;

- Дисплей устанавливается таким образом, чтобы от экрана до оператора было не менее 60-70 см;

- Должны использоваться дисплеи со встроенными защитными экранами.

5.2.4. Уровень вибрации

Основным источником вибрации в комнате являются прибор – Комплекс аналитический вольтамперметрический серии «СТА» . Уровень шума колеблется от 35 дБ до 45дБ. Согласно ГОСТ 12.1.012-90 ССБТ, уровень вибрации в данном рабочем месте не должен превышать 70 дБ с 6 до 21ч и 60 дБ с 21 до 6ч. [14]. Следовательно, можно считать, что рабочее место соответствует выше указанным нормам.

5.3. Экологическая безопасность

В компьютерах огромное количество компонентов, которые содержат токсичные вещества и представляют угрозу, как для человека, так и для окружающей среды.

По ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ, к таким веществам относятся:

- Свинец (накапливается в организме, поражая почки, нервную систему);
- Ртуть(поражает мозг и нервную систему);
- Никель и цинк (могут вызывать дерматит);
- Щелочи (прожигают слизистые оболочки и кожу);

Поэтому компьютер требует специальных комплексных методов утилизации. В этот комплекс мероприятий входят:

- Отделение металлических частей от неметаллических;
- Металлические части переплавляются для последующего производства;
- Неметаллические части компьютера подвергаются специально переработке; [15]

Исходя из сказанного выше перед планированием покупки компьютера необходимо:

- Побеспокоится заранее о том, каким образом будет утилизирована имеющаяся техника, перед покупкой новой.
- Узнать насколько новая техника соответствует современным эко-стандартам и примут ее на утилизацию после окончания срока службы.

Утилизировать оргтехнику, а не просто выбрасывать на «свалку» необходимо по следующим причинам:

Во-первых, в любой компьютерной и организационной технике содержится некоторое количество драгоценных металлов. Российским законодательством предусмотрен пункт, согласно которому все организации обязаны вести учет и движение драгоценных металлов, в том числе тех, которые входят в состав основных средств. За несоблюдение правил учета, организация может быть оштрафована на сумму от 20000 до 30000 руб. (согласно ст. 19.14. Коап РФ);

Во-вторых, предприятие также может быть оштрафовано за

несанкционированный вывоз техники или оборудования на «свалку»;

В-третьих, утилизируя технику мы заботимся об экологии: количество не перерабатываемых отходов минимизируется, а такие отходы, как пластик, пластмассы, лом черных и цветных металлов, используются во вторичном производстве. Электронные платы, в которых содержатся драгметаллы, после переработки отправляются на аффинажный завод, после чего чистые металлы сдаются в Госфонд, а не оседают на свалках.

Таким образом утилизацию компьютера можно провести следующим образом:

1. Мониторы с электронно-лучевыми трубками необходимо сдать для переработки в ближайший специализированный центр переработки или передать его изготовителю для дальнейшего рециклинга.
2. Использовать услуги профессиональной компании по рециклингу, которая может приехать и забрать все приборы, которые планируется сдать в переработку.
3. Можно обратиться в местный муниципалитет по вопросу переработки электроники. [13]

5.4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях

5.4.1. Электрический ток

К опасным факторам можно отнести наличие в помещении большого количества аппаратуры, использующей однофазный электрический ток напряжением 220 В и частотой 50Гц. По опасности электропоражения комната относится к помещениям без повышенной опасности, так как отсутствует влажность, высокая температура, токопроводящая пыль и возможность одновременного соприкосновения с имеющими соединение с землей металлическими предметами и металлическими корпусами оборудования [12].

Во время нормального режима работы оборудования опасность электропоражения крайне мала, однако, возможны аварийные режимы работы, когда происходит случайное электрическое соединение частей оборудования, находящегося под напряжением с заземленными конструкциями.

Поражение человека электрическим током может произойти в следующих случаях:

- При прикосновении к токоведущим частям во время ремонта ПЭВМ;
- При однофазном (однополюсном) прикосновении неизолированного от земли человека к неизолированным токоведущим частям электроустановок, находящихся под напряжением;
- При прикосновении к нетоковедущим частям, находящимся под напряжением, то есть в случае нарушения изоляции;
- При соприкосновении с полом и стенами, оказавшимися под напряжением;
- При возможном коротком замыкании в высоковольтных блоках: блоке питания, блоке развертки монитора.

Основными мероприятиями по обеспечению электробезопасности являются [14]:

- Изолирование (ограждение) токоведущих частей, исключающее возможность случайного прикосновения к ним;
- Установки защитного заземления;
- Наличие общего рубильника;
- Своевременный осмотр технического оборудования, изоляции.

5.4.2. Пожаровзрывобезопасность

В помещении, где производилась выпускная квалификационная работа, имеется электропроводка напряжением 220 вольт, предназначенная для

питания вычислительной техники и освещения. При неправильной эксплуатации оборудования и коротком замыкании электрической цепи может произойти возгорание, которое грозит уничтожением техники, документов и другого имеющегося оборудования.

Необходимо проводить следующие пожарно-профилактические мероприятия [12]:

- Организационные мероприятия, касающиеся технического процесса с учетом пожарной безопасности объекта;
- Эксплуатационные мероприятия, рассматривающие эксплуатацию имеющегося оборудования;
- Технические и конструктивные, связанные с правильные размещением и монтажом электрооборудования и отопительных приборов.

Организационные мероприятия:

- Противопожарный инструктаж обслуживающего персонала;
- Обучение персонала правилам техники безопасности;
- Издание инструкций, плакатов, планов эвакуации.

Эксплуатационные мероприятия:

- Соблюдение эксплуатационных норм оборудования;
- Обеспечение свободного подхода к оборудованию;
- Содержание в исправном состоянии изоляции токоведущих проводников.

По СП 60.13330.2016, к техническим мероприятиям относится соблюдение противопожарных требований при устройстве электропроводок, оборудования, систем отопления, вентиляции и освещения. В коридоре имеется порошковый огнетушитель типа ОП-5, рубильник, на двери приведен план эвакуации в случае пожара, и, на досягаемом расстоянии, находится пожарный щит.

Наиболее дешевым и простым средством пожаротушения является вода, поступающая из обычного водопровода. Для осуществления эффективного тушения огня используют пожарные рукава и стволы, находящиеся в специальных шкафах, расположенных в коридоре. В пунктах первичных средств огнетушения должны располагаться ящик с песком, пожарные ведра и топор.

Если возгорание произошло в электроустановке, для его устранения должны использоваться огнетушители углекислотные типа ОУ-2, или порошковые типа ОП-5. Кроме устранения самого очага пожара нужно, своевременно, организовать эвакуацию людей.

5.4.3. Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований

В химических лабораториях проводятся работы, связанные с применением химических веществ, которые могут оказывать вредное действие на организм человека. Значительная часть химических соединений, анализируемых и синтезируемых в лабораториях, представляет собой горючие и легковоспламеняющиеся вещества. В виде газов, паров и пыли эти вещества с кислородом воздуха могут образовывать взрывоопасные смеси. Многие работы проводятся под высоким давлением, при высоких температурах, в вакууме. Используются стеклянная посуда, электрические приборы и механизмы. Все это требует исключительного внимания к охране труда, технике безопасности и противопожарным мероприятиям.

При правильной организации работы и соблюдении техники безопасности возможность возникновения пожаров, взрывов, ожогов и т. д. может быть полностью исключена или сведена к минимуму.

Ответственность за общее состояние охраны труда, техники безопасности и промышленной санитарии в лабораториях возлагается на

начальника лаборатории. При выполнении работ по отдельным темам ответственность за обеспечение мер безопасности несут их руководители.

Основные правила работы в лаборатории технического анализа

1. Работать в лаборатории необходимо в халатах (спец.одежде).
2. При проведении работ необходимо строго соблюдать методику выполнения анализа.
3. Категорически запрещается хранить и принимать пищу в лаборатории.
4. Запрещается выливать в раковины остатки кислот, щелочей и органических жидкостей.
5. Нельзя пользоваться неисправными электрооборудованием, приборами.
6. Рабочее место должно быть всегда чистым. На нем не должны находиться лишние предметы, не используемые в опыте.
7. По окончании работы нужно выключить на рабочем месте электроприборы, закрыть газ и водопроводные краны и убрать рабочее место.
8. Все работающие в лаборатории должны уметь оказывать доврачебную помощь при ожогах, отравлениях, поражении электрическим током и в других несчастных случаях.
9. На всех бутылках, банках и другой таре для хранения реактивов и материалов должны иметься четкие и прочные надписи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1) Впервые получены аналитические сигналы селена и мышьяка на органо-модифицированных электродах. Показано что органический модификатор арендиазоний тозилаты $\text{ArN}_2^+ \text{OTs}^-$ совместно с металлическими модификаторам Hg и Cu увеличивают чувствительность определяемых элементов, арендиазоний тозилат с заместителем карбосигруппой превышает по чувствительности традиционный графитовый электрод с металлическими модификаторами.
- 2) Изучено влияние концентрации металлических (ртути и меди) и органического модификатора арендиазоний тозилаты $\text{ArN}_2^+ \text{OTs}^-$ на аналитические сигналы определяемых элементов. Показано, что при концентрации модификатора $C=10 \text{ мг/дм}^3$ наблюдается тах сигнал селена и мышьяка, содержание ртути незначительно влияет на сигналы, в тоже время при увеличении концентрации меди уменьшает и полностью исчезает сигнал мышьяка. В дальнейшем нами выбраны эти условия.
- 3) Исследовано влияние селена на аналитический сигнал мышьяка при их совместном присутствии. Показано, что при соотношении As и Se к 1:2 высота пика As увеличивается в 2 раза, что свидетельствует о совместном аналитическом сигнале As и Se.
- 4) Предложена методика выполнения совместного измерения селена и мышьяка в различных объектах. Показано, что в диапазоне концентраций селена от 0.02 до 0.2 мг/дм³ и мышьяка от 0.05 до 0.2 мг/дм³ возможно их совместное определение.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Авцын, Микроэлементозы человека: Этиология, классификация, органопатология/ А.П. Авцын, А.А. Жаворонков, А.С.Строчкова. – М.: Медицина, 1991.– 496 с.
2. Бингам, Ф. Т Некоторые вопросы токсичности ионов металлов / Ф.Т.Бингам, М.Коста, Э.Эйхенбергер.; пер. с англ., ред. Х. Зигель, А. Зигель. – М.: Мир, 1993. – 368 с.
3. Нормы и рационы кормления сельскохозяйственных животных: Справочное пособие / ред. А. П. Калашникова, В. И. Фисинина, В. В. Щеглова, Н. И. Клейменова. –3-е изд. перераб. и доп. – Москва: [б.и.], 2003. – 456 с.
4. Голубкина, Н.А. Селен в питании. Растения, животные, человек / Н.А. Голубкина, Т.Т. Папазян. – М.: Печатный город, 2006. – 255 с.
5. Рядчиков, В.Г. Основы питания и кормления сельскохозяйственных животных: учебно-практическое пособие / В.Г. Рядчиков. – Краснодар: КубГАУ, 2012. – 328 с.
6. Проект технического регламента Таможенного союза « О безопасности кормов и кормовых добавок» от 7 июля 2011 г. [Электронный ресурс] // Евразийская экономическая комиссия: – Режим доступа:
<http://www.eurasiancommission.org/ru>.
7. Гарифзянов, А.Р. Аналитический контроль содержания селена в природных водах (обзор)/ А.Р. Гарифзянов, Г.К.Будников, В.Ф.Торопова // Завод. лаб. Диагностика материалов.– 2001. – Т. 67, № 1. – С. 3-15.
8. Макаровская, Я. Н. Экстракционно–рентгенофлуоресцентное определение селена и мышьяка в питьевой воде/ Я.Н. Макаровская, Л.П.Экспериандова, А.Б.Бланк // Журн. аналит. химии. – 1999. – Т. 54, № 11. – С. 1167-1169.

9. Latva, S. Separation of microgram quantities of As(V), As(III) and organoarsenic species in aqueous solutions and determination by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry / S. Latva, S. Peraniemi, M. Ahlgren // *Analyst.* – 1999. – V. 124, № 7. – P. 1105 -1108.
10. Чупарина, Е.В. Рентгенофлуоресцентное определение некоторых элементов в растительных материалах без разрушения образца/ Е.В. Чупарина, Т.Н. Гуничева// *Журн. аналит. химии.* – 2003. – Т. 58, № 9 – С. 960-966.
11. Пашкова, Г.В. Рентгенофлуоресцентный анализ молока и основанных на нем продуктов/ Г.В. Пашкова // *Аналитика и контроль.* – 2010. – Т14, №1 – С. 4-15.
12. Золотов, Ю.А. Концентрирование микроэлементов/ Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин. – М.: Химия, 1982. – 288 с.
13. Коренман И.М. Методы количественного химического анализа/ И.М. Коренман. – М.: Химия, 1989. – 128 с.
14. Фронтасьева М. В. Нейтронный активационный анализ в науках о жизни/ М.В. Фронтасьева // *Физика элементарных частиц и атомного ядра.* – 2011. – Т. 42, Вып. 2. – С. 635-716.
15. Lobinski, R. Species-selective determination of selenium compounds in biological materials/ R, Lobinski, J.S. Edmonds, K.T. Suzuki et al.// *Pure Appl. Chem.* – 2000. –V. 72, № 3. – P. 447-461.
16. Sun, Y. C. Simultaneous determination of arsenic(III,V), selenium(IV,VI), and antimony (III,V) in natural water by coprecipitation and neutron activation analysis/ Y. C. Sun, J. Y. Yang // *Anal. chim. acta.* – 1999. – V. 395, № 3. – P. 293-300.
17. Szpunar, J. Bio-inorganic speciation analysis by hyphenated techniques/ J.Szpunar// *Analyst.* – 2000. – V. 125, № 5. – P. 963-988.

18. Szpunar, J. Advances in analytical methodology for bioinorganic speciation analysis: metallomics, metalloproteomics and heteroatom-tagged and metabolomics/ J.Szpunar // *Analyst.* – 2005. – V. 130. – P. 442-465.
19. Sakao, Shoji . Determination of trace elements in shellfish tissue samples by inductively coupled plasma mass spectrometry / Sakao Shoji, Uchida Hiroshi // *Anal. chim. acta.* – 1999. – V. 382, № 1-2. – P. 215-223.
20. Nobrega, J.A. Determination of elements in biological and botanical materials by inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry after extraction with a tertiary amine reagent / J.A Nobrega, Y.Gelinas, A.Krushevska, et al. // *Journal of Atomic Spectrometry.* – 1997. – V. 12. – P. 1239-1242.
21. D'Ulivo, A. Determination on selenium and tellurium in environmental samples. Critical review/ A. D'Ulivo// *Analyst.* – 1997. –V. 122. – P. 117R-144R.
22. Smith, F.E. Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry / F.E. Smith, E.A. Arsenault // *Talanta.* – 1996. – V. 43. – P. 1207-1268.
23. Encinar, J. R. Methodological advances for selenium speciation analysis in yeast / J. R. Encinar, M. Sliwka-Kaszynska, A. Polatajko// *Anal. Chim. Acta.* – 2003. –V. 500. – P.171-183.
24. Capelo, L. Enzymatic probe sonication: enhancement of protease-catalyzed hydrolysis of selenium bound to proteins in yeast/ L.Capelo, P . Ximenez-Embun, Y.Madrid-Albarran, et al. // *Anal Chem.* – 2004. – V. 76. – P. 233-237.
25. Chatterjee, A. Determination of total cationic and total anionic arsenic species in oyster tissue using microwave-assisted extraction followed by HPLC-ICP-MS /A. Chatterjee // *Talanta.* – 2000. – V. 51, № 2. – P. 303-314.
26. Shah, M. Identification and characterization of selenium species in enriched green onion (*allium fistulosum*) by HPLC-ICP-MS and ESI-ITMS [Text]/ M. Shah, S.S. Kannamkumarath, J. C.A Wuilloud// *J. Anal. At. Spectrom.* – 2004. – V. 9. – P. 381- 386.

27. Roberge, M.T. Speciation of selenium compounds from hing selenium broccoli is affected by the extracting solution / M.T. Roberge, A.J. Borgerding, J.W. Finley// J. Agric. Food Chem. – 2003. – V. 51. – P. 4191-4197.
28. Mounicou, S. Preliminary studies on selenium-containing proteins in Brassica juncea by size exclusion chromatography and fast protein liquid chromatography coupled to ICM-MS / S.Mounicou, J. Meija, J.Caruso// Analyst. – 2004. – V. 129. – P. 116-123.
29. Montes-Bayon, M. Selenium in plants by mass spectrometric techniques: developments in bio-analytical methods/ M. Montes-Bayon, T.D.Grant, J. Meija, et al.// J. Anal. At. Spectrom. – 2002. – V. 17. – P. 1015-1023.
30. Montes-Bayon, M. Initial Studies of selenium speciation in brassica juncea by LC with ICPMS and ES-MS detection: an approach for phytoremediation studie / M.Montes-Bayon, E.G Yanes, C. P. Leon et al. // Anal. Chem. –2002. – V. 74. – P. 107-113.
31. Suzuki, K. T. Speciation of arsenic in body fluids/ K. T. Suzuki, B. K. Mandal// Talanta.– 2002. – V. 58, № 1. – P. 111-119.
32. Wrobel Kazimierz. Determination of As(III), As(V), monomethylarsonic acid, dimethylarsinic acid and arsenobetaine by HPLC-ICP-MS: analysis of reference materials, fish tissues and urine/ Wrobel Kazimierz, Wrobel Katarzyna, B.Parker et al. // Talanta. – 2002. – V. 58, № 5. – P. 899-907.
33. ГОСТ 30692-2000. Корма, комбикорма, комбикормовое сырьё. Атомно-абсорбционный метод определения содержания меди, свинца, цинка и кадмия. Взамен ГОСТ 27996-88. – введ. 2002-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 2002.–11с.
34. ГОСТ 31707-2012 (EN 14627:2005). Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Определение общего мышьяка и селена методом атомно-абсорбционной спектроскопии с генерацией гидридов с

предварительной минерализацией пробы под давлением. – введ. 2013–07–01.–М: Стандартиформ, 2013.

35. ГОСТ 51637–2000 Премиксы Методы определения массовой доли микроэлементов (марганца, железа, меди, цинка, кобальта). – введ. 2001–07–01 – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 12с.

36. ФР.1.31.2012.13495 М 04-77-2012 Кормовые добавки (премиксы, концентраты) и комбикорма. Методика измерений массовой доли железа, марганца, цинка, кобальта, меди, молибдена и селена методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией модификаций МГА –915, МГА-915М, МГА-915МД. [Электронный ресурс]// Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений – Режим доступа: URL: <http://www.fundmetrology.ru>.

37. Методические указания по определению микроэлементов в почвах, кормах и растениях методом атомно–абсорбционной спектроскопии / ЦИНАО. – М.: 1985. – С. 30-31.

38. Кахнович, З.Н. Анализ суспендированного растительного материала на содержание тяжелых металлов методом электротермической атомно – абсорбционной спектрометрии / З.Н. Кахнович // Агрохимия. – 1998. – № 1. – С. 43-46.

39. Кахнович. З.Н. Электротермический атомно–абсорбционный анализ растений на содержание тяжелых металлов / З.Н. Кахнович – М.: РАСХН. – 1999. – 47 с.

40. Кахнович. З.Н. Недеструктивный атомно–абсорбционный анализ почв и растений на содержание тяжелых металлов и мышьяка / З.Н. Кахнович //Научн. тр. Почвенного института им. В.В.Докучаева «Почвоведение: аспекты, проблемы, решения». – М., 2003. – С. 426–436.

41. Пределы обнаружения элементов методами ИСП-МС, ИСП или ААС [Электронный ресурс]//CCS Services – Режим доступа: URL: <http://www.ccsservices.ru>
42. Избаш, О.А. Атомно–абсорбционное определение мышьяка в пищевых продуктах / О.А. Избаш, Ю.А.Карпов Ю.А. и др. // Завод. лаб. Диагностика материалов. – 1993. – Т. 59, № 8. – С. 19-22.
43. Ермаченко, Н.А. Атомно–абсорбционный анализ с графитовой печью / Н.А Ермаченко, В.М Ермаченко; ред. Л.Г. Подуновой. –М.: ПАИМС, 1999. – 220 с.
44. Гринштейн, И.А. Оптимизация условий атомно–абсорбционного анализа с графитовыми электротермическими атомизаторами / И.А. Гринштейн, В.А.Копейкин, Л.А. Васильева и др.// Завод. лаб. Диагностика материалов. – 1997. – № 4. – С. 14-26.
45. Брицке, М.Э. Атомно–абсорбционный спектрохимический анализ / М.Э Брицке. – М.: Химия, 1982. – 224 с.
46. Golimowski, J. UV– photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples / J.Golimowski, K. Golimowska// Anal. chim. acta. – 1996. – V. 325. – P.111-133.
47. Cabon, J. Y. Determination of selenium species in seawater by flow injection hydride generation in situ trapping followed by electritothermal atomic absorption spectrometry / J. Y. Cabon, W.Erler // Analyst. – 1998. – V. 123. – P.1565-1569.
48. Pyrzynska, K. Solid–phase extraction of trace amounts of selenomethionine/ K. Pyrzynska// Anal. Let. – 1998. – V. 31, № 10. – P. 1777-1786.
49. Cabon, J. Y. Determination of arsenic species in seawater by flow injection hydride generation in situ collection followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry stability of As(III) / J. Y.Cabon, N.Cabon // Anal. chim.

acta. – 2000. – V. 418, № 1. – P. 19-31.

50. Tan, Y. Enzymic digestion–high–pressure homogenization prior to slurry introduction electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of selenium in plant and animal tissues / Y.Tan, W.D. Marshall // *Analyst.* – 1997.– V. 122. – P. 13-18.

51. Bermejo–Barrera, P. Sample pre–treatment methods for the trace elements determination in seafood products by atomic absorption spectrometry / P. Bermejo–Barrera, A. Moreda–Pifheiro // *Talanta.* – 2001. – V. 57. – P. 969-984.

52. Ferreiro, R.V. High pressure acid digestion using microwave heating for the determination of zinc,iron and copper in mussel by flame atomic–absorption spectrometry / R.V. Ferreiro, P. Bermejo-Barrera // *Analisis.* – 1993. – V. 21, № 4. – P. 197-199.

53. Emteborg, H. Speciation of organic and inorganic selenium in a biological certified reference material based on micribore ion–exchange chromatography coupled to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry via a direct injection nebulizer or coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry / H.Emteborg, G.Bordin, A.R. Rodriguez // *Analyst.* – 1998. – V. 123. – P. 245 - 253.

54. Schickling, C. Optimization of electrochemical hydride generation coupled to microwave–induced plasma–atomic emission–spectrometry for the determination of arsenic and its use for the analysis of biological tissue samples / C.Schickling, J.Yang, J.Broekaert // *J. Anal. Atom. Spectrom.* – 1996. – V. 11, № 9. – P. 739 -745.

55. Tian, X. Movable reduction bed hydride generator coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the determination of some hydride forming elements/ X. Tian, Z. Zhuang, B. Chen et al. // *Analyst.* – 1998. – V. 123, № 4. – P. 627-632.

56. Неокладнова, Л.Н. Автоклавная пробоподготовка для определения минерального состава растительного сырья и пищевых продуктов [Текст] / Л.Н. Неокладнова, С.С. Архутик, Л.А. Орловская и др. // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2004. – № 3. – С. 50-53.
57. Зайдель, А. Н. Атомно-флуоресцентный анализ. Физические основы метода: монография/ А.Н. Зайдель– М.: Наука, 1982. –187 с..
58. Semenova, N. V. Multisyringe flow– injection system for total inorganic arsenic determination by hydride generation–atomic fluorescence spectrometry / N. V Semenova, L. O. Leal, R.Forteza et al. // Anal. chim. acta. – 2002. – V. 455, № 2. – P. 277-285.
59. Mester, L. High–performance liquid chromatography–hydride generation–atomic fluorescence spectroscopic determination of arsenic species in water / L.Mester, P. Fodor // J. Chromatogr. A – 1996. – V. 756, № 1-2. – P. 292-299.
60. Featherstone, A. M. A shipboard method for arsenic speciation using semi–automated hydride generation atomic fluorescence spectroscopy [Text]/ A. M. Featherstone, P. R.Boult, B. V O'Grady et al. // Anal. chim. acta. – 2000. – V. 409, № 1-2. – P. 215-226.
61. ГОСТ 26931–86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения меди. – Взамен ГОСТ 14353-74 и ГОСТ 5370-58. – введ. 1986–12–01. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 15 с.
62. ГОСТ 26930–86 Сырье и продукты пищевые. Метод определения мышьяка. – Взамен 5512-50 разд. 5 и 6. – введ. 1987–01–01. — М.: Изд-во стандартов, 1986. – 7 с.
63. ГОСТ 26928–86 Продукты пищевые. Метод определения железа. – введ. 1988–07–01. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 4 с.
64. МУК 4.1.747–99. Методические указания по определению йода . – М.:ФЦГСЭНМЗ РФ. – 1999. – 12 с.

65. МУК 4.1.1090–02. Методические указания по определению йода. – М.: ФЦ МЗ РФ. – 2002. – 16 с.
66. Булатов, М.И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / М. И. Булатов, И. П. Калинин. – М.: Химия, 1972. – 403 с.
67. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов: пер. с англ. З. И. Подгайской; ред. А.И. Бусев. – М.: Изд-во Иностранной литературы, 1963. – 467 с.
68. Будников, Г.К. Использование реакции комплексона железа (II) с нитрат-ионами для кинетического определения селена (IV) методом проточно-инжекционного анализа/ Г.К.Будников, И.М. Фицев, Ф.Ф. Сабитова и др. // Журн. аналит. химии. – 1994. – Т. 49, № 12. – С. 1328–1330.
69. Das, A.K. Metal speciation in solid matrices / A.K. Das, R. Chakraborty, M. L. Cervera et al. // Talanta. –1995. – V. 42. – P. 1007-1030.
70. Чмиленко, Ф. А. Ультразвуковая интенсификация пробоподготовки для спектрофотометрического определения мышьяка в пищевых продуктах / Ф. А.Чмиленко, А.Н. Бакланов, ЛюП. Сидорова и др. // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т. 56, № 1. – С. 18-22.
71. Кошечев, А.К. Люминесцентный анализ пищевых продуктов/ А.К. Кошечев, О.Д. Лившиц, И.И. Добросердова. – Пермь: Книжное изд- во, 1974.– 108 с.
72. Парамонова, Т.Н. Экспресс-методы оценки качества продовольственных товаров/ Т.Н. Парамонова. – М.: Экономика, 1988. – 111с.
73. Гиренко, В.Н. Люминесцентный анализ картофеля, овощей, плодов и других товаров/ В.Н. Гиренко, М.И. Голланд. – М.: Г.И.Торговой литературы, 1954.–56 с
74. Головина, А.П. Собственная люминесценция неорганических ионов и

ее аналитическое использование/ А.П. Головина, В.К. Рунов, С.К. Садвокасова и др. // Определение малых концентраций элементов. – Москва: Наука, 1986. – С. 205–225.

75. Головина, А.П. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ / А.П.Головина, Л.В.Левшин. – М: Химия, 1978. – 248 с.

76. Люминесцентный анализ пищевых продуктов [Электронный ресурс]// НПП Биоблок – Режим доступа: URL: <http://biobloc.ru>, *свободный*.

77. Измерение массовой концентрации химических веществ люминисцентными методами анализа в объектах окружающей среды: Сб. метод. указаний МУК 4. 1.057–4.1.081–96 / Минздрав России. – М., 1997.– 256 с.

78. Назаренко, И. И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура / И.И. Назаренко, А.Н. Ермаков.– М.: Наука, 1971. – 251 с.

79. Голубкина, Н.А. Флуориметрический метод определения селена/ Н.А. Голубкина// Журн. аналит. химии. – 1995. – Т. 50, № 5. – С. 492 - 497.

80. Ahmed, M.J. Simultaneous spectrofluorimetric determination of selenium (IV) and (VI) by flow injection analysis / M.J. Ahmed C.D. Stalikas, P.G. Veltsistas // Analyst. – 1997. – V. 122. – P. 221-226.

81. Пяткова, Л.Н. Сорбционно–флуориметрическое определение селена в пищевых добавках / Л.Н.Пяткова, С.Г. Дмитриенко, Е.В. Ульянова и др. // Завод. лаб. Диагностика материалов. – 2003. – Т. 69, № 4. – С. 13-15.

82. Васильев, В.И. Аналитическая химия. Кн.2: Физико – химические методы анализа/ В.И.Васильев. – М.: ДРОФА, 2002. – 383 с.

83. Коренман, Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов : в 4 кн./ Я.И. Коренман – М.: Колос, 2005. – 239 с.

84. ГОСТ 31505–2012 Молоко, молочные продукты и продукты детского питания на молочной основе. Методы определения содержания йода. введ.

2013–07–01. – М.: Издательство стандартов, 2012 – 32 с.

95. ГОСТ 31628–2012 Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно–вольтамперометрический метод определения массовой концентрации мышьяка. – введ. 2013–07–01. – М.: Издательство стандартов, 2012 – 31 с.

86. ГОСТ Р 51301–99. Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно–вольтамперометрические методы определения содержания токсичных элементов (**кадмия, свинца, меди и цинка**). – введ. 2000–07–01. – М.: Издательство стандартов, 1999 – 24 с.

87. ФР.1.31.2011.09196 *МУ 08–47/247*. Зерно и продукты его переработки, силос из зеленых растений, корма, комбикорма, комбикормовое сырье и кормовые добавки. Инверсионно-вольтамперометрическая методика определения содержания железа, йода, кобальта, марганца, мышьяка, никеля, ртути и селена. Свид. 01.00143.2008 от 26.10.2010/ НИЛ микропримесей ТПУ, ООО «ЮМХ». – Томск.

88. Зайцев, Н.К. Применение адсорбционной вольтамперометрии в следовом контроле неорганических ионов (обзор)/ Н.К. Зайцев // Завод. лабор. Диагностика материалов. 1999. – Т. 65, № 1. – С. 3-15.

89. ГОСТ 31660-2012. Продукты пищевые. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой концентрации йода Утвержден: Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – введ. 2013–07–01. – М.: Издательство стандартов, 2012 – 12 с.

90. ФР.1.31.2005.01434 08-47/170. Алкогольные и безалкогольные напитки, овощи, фрукты, крупы, зерно, мука, кофе, какао, чай, кондитерские и хлебобулочные изделия, жировые продукты, биологич-активные добавки, комбикорма, биологические объекты. МВИ масс. конц. Fe общ. с использованием анализатора ГА-Fe.

91. Филичкина, О.Г. Определение селена в пищевых продуктах методом катодной инверсионной вольтамперометрии на ртутно-графитовом электроде/ О.Г.Филичкина, Э.А.Захарова, Г.Б. Слепченко // Журн. аналит. – 2004. – Т. 59, № 5. – С. 541–546.
92. Антонова, С.Г. Определение селена (IV) с использованием метода анодной инверсионной вольтамперометрии / Антонова С.Г., Г.Н Носкова, Н.А. Колпакова //Изв. Томского политехнического ун-та. – №3. – Т. 317. – С.103–107.
93. Рубинская, Т.Б. Определение селена (IV) на ртутно-пленочном электроде методом инверсионной вольтамперометрии/ Т.Б.Рубинская, С.В.Ковалева, Е.М.Кулагин, В.П. Гладышев // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 2. – С. 187-192.
94. Ishiyama, T. Cathodic stripping voltammetry of selenium (IV) at a silver disk electrode / T. Ishiyama, T. Tanaka.// Anal Chem. – 1996. – V.68, № 21. – P. 3789-3792.
95. Стожко, Н.Ю.Толстопленочные графитсодержащие электроды для определения селена методом инверсионной вольтамперометрии/ Н.Ю.Стожко, Ж.В. Шалыгина, Н.А. Малахова // Журн. аналит.химии. – 2004. – Т.59, №4. – С. 421-428.
96. Антонова, С.Г. Определение селена инверсионно-вольтамперометрическими методами: дисс. ... канд. хим. наук:02.00.02./ С.Г. Антонова. – Томск, – 2010. – 122 с.
97. Брайнина, Х.З. Определение концентрации иодид-ионов и йода в природных водах методом инверсионной вольтамерометрии твердых фаз / Х.З.Брайнина, Л.В. Чернышева // Журн.аналит.химии.– 2003. – Т. 53. – С. 230-240.

98. Зайцев, Н.К. Электрохимическое концентрирование йода и его определение методом катодной инверсионной вольтамперометрии [Текст]/ Н.К.Зайцев, Е.А.Осинова, Д.М.Федулов //Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 5. – С. 534-540.
99. Носкова, Г.Н. Определение различных соединений йода в водах методом катодной инверсионной вольтамперометрии]/ Г.Н.Носкова, Т.П.Толмачева, Е.Е. Иванова // Завод. лаб. Диагностика материалов . – 2004. – Т. 70, № 11. – С. 9-13.
100. ФР.1.31.2004.01072. МУ 08-47/118. Биологически активные добавки. Вольтамперометрический метод определения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, селена, мышьяка и железа. Свид. МВИ №08-47/142 от 19.01.2004./ НИЛ микропримесей ТПУ, ООО «ЮМХ». – Томск,2002. – 69с.
101. Зайцев, Н.К. Применение адсорбционной вольтамперометрии в следовом контроле неорганических ионов (обзор)/ Н.К. Зайцев // Завод. лабор. Диагностика материалов. 1999. – Т. 65, № 1. – С. 3-15.
102. Прохорова, Г.В. Диметилглиоксим – реагент для вольтамперометрического определения никеля (II) и кобальта (II)/ Г.В.Прохорова, Е.А. Осипова и др. // Вестн. МГУ. –1991. – Сер.2, Вып. 32, № 2. – С. 107-118.
103. Jitaru Maria. Voltamperometric data on the biological active systems Cu(II), Pd(II) and Ni(II)-salicyclic aldehyde thiosemicarbazone/ Jitaru Maria.// Stud. Univ. Babes-Bolyai. Chem. – 2006. – Т.51, №.2. – С. 103-109.
104. Emily, A. Bismuth film microelectrode for direct voltammetric measurement of trace cobalt and nickel in some simulated and real body fluid samples/ A. Emily, A. Hutton et al. // Analytica Chimica Acta 557 – 2006. – P. 57-63.
105. Sawamoto Hiromiti. Adsorption preconcentration for the trace analysis

of nickel / Sawamoto Hiromiti // J. Electroanal. Chem. – 1983. – V. 147, №. 1-2. – P. 279-288.

106. Thomsen, R.N. Voltammetric determination of traces of nickel (II) with a medium exchange flow system and a chemically modified carbon paste electrode containing dimethylglyoxime/ R.N.Thomsen, L.Kryger, R.P. Baldwin // Anal. Chem. – 1988. –V.60, №.2. – P.151-155.

107. Donat, J.R. Direct determination of dissolved cobalt and nickel in sea water by differential pulse cathodic tripping voltametry preceded by sorptive collection of cyclohexane-1, 2-dionedioxime complexe / J.R.Donat, K.W.Bruland // Anal. Chem. –1988. – V.60, № 3. – P.240-244.

108. Banica Florinel-Gabriell. Effect of basic amino acids on nickel ion reduction at a mercury alectrode/ Banica Florinel-Gabriell// Lectroanalysis. – 2009. – T.21, № 15. – С.1711 -1718.

109. Мустафаева, А. Н Применение вольтамперометрии при определении никеля в природных объектах [Текст]/ А. Н.Мустафаева, С. А. Винокурова, С. В. Вадимов // Сборник материалов Всероссийской научной студенческой конференции по естественнонаучным и техническим дисциплинам, 2007. – Йошкар-Ола, 2007. – С. 63.

110. ГОСТ Р 51962-2002. Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой концентрации мышьяка. – введ. 2004–01–01. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 21 с.

111. ГОСТ Р 52180-2003. Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. – введ.2005–01–01. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 25 с.

112. Feeney, R. Voltametric measurement of arsenic in natural waters / R.Feeney, S.P. Kounaves // Talanta. – 2002. – V. 58. – P. 23-31.

113. Huang, H. A field-deployable instrument for the measurement and speciation of arsenic in potable water / H.Huang, P. K. Dasgupta/ *Anal. Chim. Acta.* – 1999. – V. 380. – P. 27-37.
114. Заичко, А.В. Определение мышьяка в пищевых продуктах методом инверсионной вольтамперометрии/ А.В.Заичко, Е.Е.Иванова, Г.Н. Носкова и др. // *Пищевая промышленность.* – 2005. – №6. – С. 10-12.
115. Locatelli, C. Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn and Mn by anodic and cathodic stripping voltammetry in marine environmental matrices in the presence of reciprocal interference. Proposal of a new analytical procedure / C. Locatelli, G. Torsi // *Microchemical Journal.* – 2000. – V. 65, № 13. – P. 293-303.
116. Текуцкая, Е. Е.Определение As на модифицированном комплексами Mo(6+) графитовом электроде методом инверсионной вольтамперометрии / Е. Е.Текуцкая, В. В.Кондратьев, М. В. Есипова // *Журн. аналит. химии.* – 1999. – V. 54, №12. – С. 1289-1293.
117. Adeloju, S. B. Constant current cathodic stripping potentiometric determination of arsenic on a mercury film electrode in the presence of copper ions / S. B.Adeloju, T. M.Young, D.Jagner et al. // *Anal. chim. acta.* – 1999. –V.381, № 2-3. – P. 207-213.
118. Kowalska, J. Voltammetric determination of arsenic in plant material / J.Kowalska, E. Stryjewska, P. Szymanski et al. // *Electroanalysis.* – 1999. – V.11, № 17. – P.1301-1304.
119. Kowalska, J. Voltammetric Determination of Arsenic in Zinc Oxide Used as a Feed Additive / J.Kowalska, J.Golimowski // *Electroanalysis.* – 1998. – V.10, №12. – P. 857-859.
120. Henze, G. Speciation of arsenic(V) and arsenic(III) by cathodic stripping voltammetry in fresh water samples/ G.Henze, W.Wagner, S. Sander // *Fresenius' J. Anal. Chem.* – 1997. – V.358, № 6. – P. 741-744.

121. Li, H. Determination of sub-nanomolar concentration of arsenic (III) in natural waters by square wave cathodic stripping voltammetry / H. Li, R.B. Smart // *Anal. chim. acta.* – 1996. – V. 325. – P. 25-32.
122. Locatelli, C. Anodic and cathodic stripping voltammetry in the simultaneous determination of toxic metals in environmental samples / C. Locatelli // *Electroanalysis.* – 1997. – V.9, №13. – P. 1014-1017.
123. Колпакова, Н.А. Закономерности электроокисления бинарных электролитических осадков железо-мышьяк/ Н.А.Колпакова, Г.Н. Носкова, Т.В. Данилова // *Фундаментальные исследования.* – 2013. – №8. – С. 630-633.
124. Будников, Г.К. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. / Г.К.Будников, Г.А.Евтюгин, В.Н. Майстренко– М:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 416 с.
125. Горячева, И. Ю. Иммунохимические методы определения микотоксинов / И.Ю. Горячева, Т.Ю.Русанова, Н.А.Бурмистров и др. // *Журн. аналит. химии.* – 2009. – Т.64, № 8. – С. 788-806
126. Эггинс, Б. Химические и биологические сенсоры / Б. Эггинс. – М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
127. Стожко Н. Ю. Модифицированные графитсодержащие электроды в инверсионной вольтамперометрии: дисс. ... докт. хим. наук:02.00.02./Н. Ю. Стожко. – Екатеринбург, 2006. – 333 с.
128. Шайдарова Л. Г. Модифицированные электроды с каталитическими свойствами в органической вольтамперометрии: дисс. ... докт. хим. наук:02.00.02./Л.Г. Шайдарова – Казань, 2009. – 350 с.

129. Будников, Г.К. Химически модифицированные электроды как амперометрические сенсоры в электроанализе / Г.К. Будников, Я. Лабуда // Успехи химии. – 1992, Т. 61, Вып. 8 – С. 1491-1514.
130. Лабуда, Я. Химически модифицированные электроды как сенсоры в химическом анализе / Я Лабуда. // Журн. аналит. химии. 1990. – Т. 45, № 4. – С. 629–642.
131. Sladkov, Vladimir. Copper-mercury film electrode for cathodic stripping voltammetric determination of Se(IV) / Vladimir Sladkov, David Francois, Fourest Blandine // *Analyt. and Bioanalyt. Chem.* – 2003. – 375, № 2. – P. 300-305.
132. Deng Pei-Hong, Определение йода с использованием электрода из ацетиленовой сажи, модифицированного многостеночными углеродными нанотрубками / Deng Pei-Hong, Fei Jun-Jie, Kuang Yun-Fei // *Chin. J. Appl. Chem.* – 2009. – Т. 26, № 7. – С. 875-877.
133. Zaitsev, N. K. Determination of Selenium(IV) by Cathodic Stripping Voltammetry Using a Copper-Modified Mercury-Film Electrode Modified with Copper / N. K. Zaitsev, E. A. Osipova, D. M. Fedulov et. al. // *Journal of Analytical Chemistry.* – 2006. – V. 61, №. 1. – P. 77-83.
134. Зайцев, Н. К. Определение селена(4+) методом катодной инверсионной вольтамперометрии с применением ртутно-пленочного электрода, модифицированного медью / Н. К. Зайцев, Е. А. Осипова, Д. М. Федулов и др. // Журн. аналит. химии. – 2006. – Т. 61, № 1. – С. 85-91.
135. Legeai, S. A copper bismuth film electrode for adsorptive cathodic stripping analysis of trace nickel using square wave voltammetry / S. Legeai // *Journal of Electroanalytical Chemistry* – 2006, – P. 93-98.