

Энергия активации процесса составила 23,4 кДж/моль. Процесс лимитируется диффузией и скоростью химической реакции, что предполагает влияние на протекание процесса не только температуры, но и интенсивности перемешивания реакционной массы.

Получена зависимость степени превращения от времени и температуры (диапазон температуры 290...360 °С):

$$\alpha = 1 - \left(1 - 0,01 \cdot e^{-\frac{23400}{8,31 \cdot T} \tau} \right)^3.$$

При магнийтермическом восстановлении кремния (рис. 4) образуется двухкомпонентная система, состоящая из оксида магния и кремния. Разделение смеси осуществляется через стадии гидрохлорирования и водного выщелачивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фалькевич Э.С., Пульнер Э.О., Червонный И.Ф. и др. Технология полупроводникового кремния. — М.: Металлургия, 1992. — 408 с.
2. Лебедев О.А. Производство магния электролизом. — М.: Металлургия, 1988. — 284 с.
3. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. — М.: Высшая школа, 1966. — 463 с.

В процессе гидрохлорирования образуются твердый хлорид магния, а также газообразные аммиак и вода. Выделенный водным выщелачиванием хлорид магния можно использовать для регенерации металлического магния [2].

Выводы

1. Взаимодействие хлорида аммония с оксидом магния протекает через стадию образования хлоромagnesита аммония $\text{NH}_4[\text{MgCl}_3]$, который разлагается под действием температуры, конечным продуктом реакции является хлорид магния.
2. Энергия активации процесса в температурном интервале 290...360 °С составляет 23,4 кДж/моль.
3. Предложена принципиальная схема отделения кремния от оксида магния путем хлораммонийного вскрытия продуктов магнийтермического восстановления диоксида кремния.

4. Способ восстановления кремния: пат. 2036143 Рос. Федерация. № 5029853/26; заявл. 27.02.92; опубл. 27.05.95, Бюл. № 14. — 3 с.
5. Мельник Б.Д., Мельников Е.Б. Краткий инженерный справочник по технологии неорганических веществ. — М.: Химия, 1968. — 301 с.
6. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1991. — 536 с.

Поступила 19.04.2011 г.

УДК 543.063

ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ НА СОДЕРЖАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Г.Б. Слепченко, Н.П. Пикула, Э.А. Захарова, В.М. Пичугина,
О.Г. Филичкина, Е.Г. Черемпей, Т.И. Щукина, Н.М. Дубова

Томский политехнический университет
E-mail: microlab@tpu.ru

На основе литературных источников рассмотрены возможности применения вольтамперометрических методов для контроля биологических объектов на содержание основных микроэлементов. Приведены результаты исследования по разработке вольтамперометрических условий многоэлементного определения Zn, Cd, Pb, Cu, Mn, Fe, Ni, Hg, As, U, Se, I. Предложен алгоритм предварительной пробоподготовки проб биоматериалов. Разработаны и метрологически аттестованы вольтамперометрические методики контроля крови, урины, волос, грудного молока и штаммов опухолевых клеток на содержание микроэлементов.

Ключевые слова:

Вольтамперометрия, биологические объекты, пробоподготовка, микроэлементы, методика, метрологические характеристики.

Key words:

Voltammetry, biological objects, probes pretreatment, microelements, procedure, metrological characteristics.

Актуальной задачей для обеспечения профилактических мер по сохранению здоровья населения и лечения заболеваний является контроль за содержанием токсичных (уран, ртуть, мышьяк, кадмий, свинец и др.) и жизненно важных (медь, селен, йод, железо и т. д.) микроэлементов в пищевых продуктах, экологических и биологических

объектах. Эти элементы поступают в организм человека с продуктами растительного и животного происхождения, с питьевой водой, в раннем детстве с грудным молоком матери, а в последнее время с химически обогащенными продуктами питания и биологическими добавками. Количество этих элементов, поступивших в организм человека

и выведенных из него, составляет от долей до десятков микрограмм.

Оценить эффективность профилактических мер невозможно без постоянного контроля за поступлением, усвоением и выведением элементов и веществ из организма человека (урина, кровь,

волосы и другие органы и ткани). Следует отметить, что в последние годы волосы как объект анализа получают все более широкое использование для скрининговых медико-экологических и клинико-диагностических исследований, так как служат индикатором для оценки экологической обста-

Таблица 1. Вольтамперометрическое определение элементов в пробах биологических материалов

Определяемый компонент (показатель)	Объект анализа	Вариант метода вольтамперометрии	Индикаторный электрод	Фоновый электролит, диапазон определения, метрологические характеристики	Источник информации
Антиоксидантная система и микроэлементозы (Zn, Cu, Pb, Cd)	Организм человека	Инверсионная	Ртутно-графитовый модифицированный	–	1
Микроэлементозы	Биосубстраты	Инверсионная	Модифицированные толстопленочные углеродсодержащие	–	2
Висмут, медь	Волосы	Адсорбционная инверсионная	Ртутно-капельный (виская капля)	ПО*: 0,1 (Bi) и 0,05 (Cu), нг/мл	3
Железо, кадмий, марганец, медь, мышьяк, никель, свинец, селен, цинк	Волосы, биосубстраты	Инверсионная	Ртутнопленочный, золотографитовый	ДО*: Fe – 0,5...50; Cd – 0,01...50; Mn – 0,5...50; Cu – 0,01...20; As – 0,02...5; Ni – 0,5...50; Pb – 0,05...50; Fe – 0,05...10; Zn – 0,01...1000 мг/кг Погрешность менее 30 %	4–6
Железо (3+), кадмий, свинец, медь	Сыворотка крови	Инверсионная	Стационарный ртутно-пленочный электрод и д-ИДНК	ДО: $n \cdot 10^{-n}$ моль/дм ³	7–9
Кадмий, медь, свинец, цинк	Кровь, урина, печень овцы	Инверсионная	Ртутно-пленочный и углеродсодержащий	Соляно-кислый и нейтральные растворы	10
Кадмий, медь, свинец, цинк	Цельная кровь и ее фракции, урина	Инверсионная	Модифицированный толстопленочный углеродсодержащий	pH 5,5...6,5, определяемые концентрации 1...20 мг/л	11, 12
Кобальт	Урина	Каталитическая адсорбционно-инверсионная КатАДИВ	Ртутный капающий	КатАДИВ-адсорбция комплекса Со-ниоксим (1,2-циклогександиондиоксим); ПО=0,007 мкг/л	13
Медь (2+)	Сыворотка крови человека, печень овцы	Инверсионная		ПО: 1,9 нг/мл; Sr=0,032...0,035	14
Медь	Волосы человека	Инверсионная вольтамперометрия	Золотой электрод с самообразующимся покрытием мезо-2,3-димеркаптоантарной кислотой	Ацетатный буферный раствор с pH 4,6; ДО: 3...225 мкг/л	15
Палладий, платина, рутений	Биологические пробы	Адсорбционная катодная инверсионная	Углеродсодержащий	ПО: для Pt(4+) – $1 \cdot 10^{-10}$ М, для Pt(2+) – $0,5 \cdot 10^{-9}$ М; Sr<0,02	16
Ртуть	Урина	Анодная инверсионная	Золотой пленочный и вращающийся	ДО: 0,2...400 нМ; ПО: 4 нМ	17
Свинец	Урина человека	Анодная инверсионная	Угольный пастовый электрод	$2 \cdot 10^{-8}$... $1 \cdot 10^{-7}$ М, ПО: $5 \cdot 10^{-9}$ М	18
Цис- и оксоплатина: Pt(2+) и Pt(4+)	Лекарственные противоопухолевые препараты на основе комплексов Pt(2+) и Pt(4+) в сыворотке крови	Катодная	Амперометрический д-ДНК-сенсор на основе изучения каталитических волн водорода, возникающих при образовании каталитически активных комплексов ДНК-Pt(2+) и ДНК-Pt(4+)	$E_r = -1,2$ В и $-0,9$ В (волны выделения H ₂) ДО для комплекса Pt(2+) – $1,0 \cdot 10^{-6}$... $6,0 \cdot 10^{-9}$ М, для комплекса Pt(4+) – $1,0 \cdot 10^{-6}$... $8,0 \cdot 10^{-10}$ М	19, 20

*Предел обнаружения.

**Диапазон определения.

новки, а также являются количественным показателем содержания в органах и тканях человека некоторых микроэлементов, отражают микроэлементный статус организма в целом и являются интегральным показателем минерального обмена.

Перед химиками-аналитиками встают задачи разработки методов (методик) анализа на содержание токсичных и жизненно важных элементов в различных биологических пробах и материалах, в том числе грудном молоке, так как дисмикроэлементозы закладываются уже с раннего (младенческого) возраста. Разработка методик, позволяющих анализировать биопробы, представляет достаточно сложную проблему. Для контроля содержания микроэлементов в сложных биологических матрицах требуются методы анализа, сочетающие высокую селективность и чувствительность определения.

К таким методам относятся электрохимические методы анализа и, прежде всего, методы вольтамперометрии, которые в настоящее время занимают устойчивое передовое место среди других физико-химических методов анализа благодаря своей высокой чувствительности, экономичности, простоте, дешевизне оборудования и расходных материалов, автоматизации и компьютеризации анализа.

Основной задачей электроаналитического контроля для анализа биологических объектов является расширение возможности определения неорганических компонентов в широкой области диапазона определяемых концентраций. Научно-теоретическим и практическим развитием электрохимических методов (потенциометрия, амперометрия и вольтамперометрия) занимаются в аккредитованной научно-исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета.

Проведенный авторами поиск литературных источников о разработке методик анализа биологических материалов на содержание элементов и веществ вольтамперометрическими методами за последние десять лет, показал большое число публикаций по указанным методам (табл. 1).

Среди перечня определяемых показателей можно выделить неорганические элементы: Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Co, Pt, Pd и др. Однако, несмотря на применяемые различные варианты методов пробоподготовки в биологических средах, типов индикаторных электродов и условий полярографирования чаще всего удается провести определение одного, в некоторых случаях 2–3 компонентов.

Поэтому целью настоящих исследований являлась разработка условий вольтамперометрического многоэлементного определения элементов (Zn, Cd, Pb, Cu, Mn, Fe, Ni, Hg, As, U, Se, I) из одной пробы биологических объектов, а также создание и метрологическая аттестация методик количественного анализа проб волос, урины, крови, грудного молока и штаммов опухолевых клеток.

Экспериментальная часть

В работе использованы серийные полярографы (ПУ-1, РА-2) и компьютеризованные вольтамперометрические комплексы (анализаторы СТА и др.), внесенные в Государственный Реестр средств измерений.

Вольтамперометрический комплекс СТА (производитель ООО «ИТМ», г. Томск) содержит три электрохимических датчика, позволяющих проводить одновременно измерения трех проб, а также систему ультрафиолетового облучения проб, применяемую в процессе предварительной их подготовки.

Предварительная подготовка проб биоматериалов

Как известно, биоматериалы представляют собой сложную смесь химических компонентов, в которой элементы находятся в связанном состоянии. Для устранения мешающего влияния органической матрицы и перевода определяемых элементов в электрохимически активную форму применяют различные варианты пробоподготовки, такие как кислотное разложение, щелочное плавление или ультрафиолетовое облучение растворов.

Условия проведения предварительной подготовки проб биоматериалов к измерениям нами выбраны на основе анализа литературных данных, нормативных документов и исследований, проведенных авторами.

Рекомендуемые для анализа массы навесок (объемы) проб биоматериалов в зависимости от определяемого компонента приведены в табл. 2.

Таблица 2. Рекомендуемые массы навесок (объемы) проб биологических материалов

Определяемый элемент	Масса (объем) навески			
	Кровь, мл	Урина, мл	Волосы, опухолевые клетки, г	Грудное молоко, мл
Zn, Cd, Pb, Cu	0,5...1,0	1,0...2,0	0,05...0,1	0,5...1,0
Hg	0,5...1,0	0,5...1,0	—	—
As	—	—	0,05...0,1	—
Se	0,5...1,0	0,5	0,05...0,1	0,5...1,0
Fe	—	—		
Mn	—	—		
Ni	—	—		
I	0,2	0,2	—	0,5
U	—	10,0	—	—

Условия измерений определяемых элементов

В процессе предварительных исследований обоснован выбор индикаторных электродов, фоновых электролитов и режимов регистрации аналитических сигналов определяемых элементов, табл. 3.

Использованы следующие обозначения: РПЭ — ртутно-пленочный электрод (ртуть, нанесенная на серебряную подложку); ГЭ — графитовый электрод; ЗГЭ — золото-графитовый электрод (графитовый электрод, модифицированный золотом, путем электролиза заранее или в режиме *in situ*); *in situ* — режим формирования модифицированного электрода в процессе совместного электролиза модифицирующего элемента (золота) и определяемого элемента. В качестве электродов сравнения и вспомогательных электродов использованы хлоридсеребряные электроды.

Таблица 3. Условия вольтамперометрических измерений аналитических сигналов определяемых элементов и основные этапы пробоподготовки при анализе проб биоматериалов

Определяемый элемент	Вариант метода	Условия определения			Этапы проведения пробоподготовки
		Индикаторный электрод	Потенциал электрона-копирования, В	Фоновый электролит	
Zn, Cd, Pb, Cu	Анодная ИВ*	РПЭ	-1,2	Соляная или муравьиная кислота	Мокрое озонирование с помощью HNO_3 и H_2O_2 с последующим прокаливанием осадка
Mn	Анодная ИВ	РПЭ	-1,9	Хлорид натрия	Мокрое озонирование с помощью HNO_3 и H_2O_2 с последующим прокаливанием осадка
Hg	Анодная ИВ	ЗГЭ <i>in situ</i>	0,0	Азотная кислота	Ультрафиолетовое облучение
As, Fe	Анодная ИВ	ЗГЭ	-1,0	Трилон Б	Мокрое озонирование с помощью HNO_3 и H_2O_2 в присутствии $\text{Mg}(2+)$, затем добавление сернокислого гидразина
Ni	Адсорбционная катодная ВА**	РПЭ	-0,7	Хлоридно-аммиачный буферный раствор, диметилглиоксим	Мокрое озонирование с помощью HNO_3 и H_2O_2 с последующим прокаливанием осадка
U	Адсорбционная катодная ВА	РПЭ	-0,2	Хлорид калия, бура, оксихинолин	Мокрое и сухое озонирование, затем экстракция оксихинолинового комплекса U
Se	Катодная ВА	ГЭ	-0,2	Соляная кислота, $\text{Cu}(2+)$, $\text{Hg}(2+)$	Мокрое озонирование с помощью HNO_3 и H_2O_2 в присутствии $\text{Mg}(2+)$, затем обработка соляной кислотой
I	Катодная ИВ	РПЭ	-0,2	Нитрат калия, аскорбиновая кислота	Щелочное окислительное плавление с NaOH и KNO_3 ; добавление H_2SO_4 и аскорбиновой кислоты

*ИВ – инверсионная вольтамперометрия.

**ВА – вольтамперометрия.

В выбранных оптимальных условиях получения и регистрации аналитических сигналов градуировочные зависимости тока каждого элемента от его концентрации линейны, что позволяет использовать метод добавок стандартных растворов для определения концентрации элемента в пробе.

Перевод в электрохимически активную форму

Электроактивными формами вольтамперометрического определения элементов являются следующие состояния: для Zn, Cd, Pb, Cu, Mn, Ni, Hg – (2+); Fe, As – (3+); Se – (4+); U – (6+).

Авторами проведены исследования по выбору условий для перевода определяемых элементов в электроактивные формы.

Степени окисления (2+) для цинка, кадмия, свинца и меди сохраняются после растворения осадка озонированной пробы биоматериала в растворе соляной или муравьиной кислоты, являющейся фоновым электролитом для вольтамперометрической регистрации аналитических сигналов этих элементов.

Марганец (2+) получают при растворении в растворе соляной кислоты осадка минерализованной пробы.

Для получения электроактивной формы Fe(3+) осадок минерализованной пробы растворяют в растворе трилона Б. Железо перезаряжается из Fe(3+) в Fe(2+) у поверхности электрода. Аналитический сигнал железа получают в результате реакции электроокисления Fe(2+) в Fe(3+).

Для определения никеля проводят предварительное накопление его в виде комплекса с диметилглиоксимом на поверхности ртутно-пленочного электрода с последующим катодным растворением концентрата. При катодном восстановлении фиксируется пик, пропорциональный концентрации никеля в растворе.

Ртуть (2+) получается при обработке проб биоматериалов раствором азотной кислоты и перекиси водорода с дальнейшим ультрафиолетовым облучением.

Для перевода мышьяка (5+), получающегося при разложении проб биоматериалов, в форму мышьяк (3+) использован сернокислый гидразин.

При определении электроактивной формы урана (6+) в пробах урины авторами использовано три приема: удаление карбонат-ионов путем подкисления, разрушение поверхностно-активных веществ фотохимическим окислением и мокрое озонирование органических веществ. Показано, что после фотохимической пробоподготовки градуировочный график для урана имеет прямо пропорциональную зависимость.

Авторами проведены исследования по выбору оптимальных условий получения катодного сигнала селена на ртутно-графитовом электроде (вместо сменных капель ртути) в присутствии значительных количеств ионов меди с целью разработки методики определения селена в пробах биоматериалов. Проведенные исследования отражают процессы элект-

Таблица 4. Разработанные вольтамперометрические методики анализа биологических объектов на содержание микроэлементов

Объект	Методика количественного химического анализа	Нормативный документ
Волосы	ИВ метод измерения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, железа, мышьяка, марганца, никеля, селена	МУ 08-47/197, ФР.1.31.2006.02273*
Грудное молоко	ИВ метод измерения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, железа, марганца, никеля, селена, йода	МУ 08-47/222, ФР.1.31.2009.06239
Штаммы нормальных и опухолевых клеток	Методика ВА определения содержания элементов цинка, кадмия, свинца, меди, железа и селена	МУ 08-47/246
Кровь, сыворотка крови	ИВ метод измерения массовой концентрации йода	МУ 08-47/195, ФР.1.31.2006.02271
	ИВ метод измерения массовой концентрации селена	МУ 08-47/194, ФР.1.31.2004.01109
	Методика выполнения измерений массовых концентраций ртути методом ИВ	МУ 08-47/074, ФР.1.31.2001.00217
	Методика выполнения измерений массовых концентраций кадмия, свинца и меди методом ИВ	МУ 08-47/073, ФР.1.31.2001.00216
Урина	ВА метод определения массовой концентрации урана	МУ 08-47/105, ФР.1.31.2001.00215
	ВА метод определения массовой концентрации селена	МУ 08-47/137, ФР.1.31.2003.00936
	ВА метод определения массовой концентрации йода	МУ 08-47/148, ФР.1.31.2004.01109
	Методика выполнения измерений массовых концентраций ртути методом ИВ	МУ 08-47/074, ФР.1.31.2001.00217
	Методика выполнения измерений массовых концентраций кадмия, свинца и меди методом ИВ	МУ 08-47/073, ФР.1.31.2001.00216

*Номер аттестованной методики по Федеральному реестру методик выполнения измерений допущенных к применению в сферах распространения метрологического контроля и надзора.

трохимического восстановления селена до селенида и меди (2+) до (1+) в хлоридной среде с образованием малорастворимого селенида меди на ртутной пленке, выделенной на поверхности графита.

Для определения содержания йода при обработке проб биоматериалов использовали щелочь и спекание с азотнокислым калием для полного разложения органической основы. При этом все формы йода переводятся в раствор в виде иодионов, которые и являются электроактивной формой. Измерение основано на способности иодионов концентрироваться на поверхности ртутного стационарного электрода в виде малорастворимого соединения с ртутью при определенном потенциале с последующим катодным его восстановлением при линейно меняющемся потенциале.

Проведение анализа проб биоматериалов

Сведения о предварительной подготовке проб биоматериалов, навесках и условиях измерения аналитических сигналов определяемых элементов методами вольтамперометрии приведены в табл. 2 и 3.

Концентрации элементов в пробе оцениваются по методу добавок. Добавки аттестованной смеси элемента делаются из растворов, приготовленных

путем последовательных разбавлений ГСО состава растворов соответствующих элементов: Zn(2+), Cd(2+), Pb(2+), Cu(2+), Mn(2+), Fe(3+), Ni(2+), Hg(2+), As(3+), U(6+), Se(4+), I(1-).

Предварительная подготовка проб по сравнению с другими методами существенно уменьшена во времени из-за возможности проведения вольтамперометрических измерений в эффективно установленных условиях проведения электродного процесса в мутных и окрашенных средах. На основе проведенных исследований разработаны методики определения ряда элементов в биологических материалах (табл. 4).

Аттестация методик выполнения измерений проводилась аккредитованной службой Томского политехнического университета с дальнейшим внесением их в единый Федеральный реестр методик выполнения измерений, допущенных в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора. Использование разработанных методов пробоподготовки, их оптимизация, а также аттестация и стандартизация методик выполнения измерений делают электрохимические методы рутинными для анализа биологических объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Захарчук Н.Ф., Новикова Т.В., Брайнина Х.З. Исследование антиоксидантной системы ($SH \leftrightarrow S^{\cdot}$) организма человека и микроэлементозов (Zn, Cu, Pb, Cd) методом инверсионной вольтамперометрии // Вестник КазНУ. Сер. Химия. — 2003. — № 3. — С. 135–138.
- Захарчук Н.Ф., Борисова Н.С., Новикова Т.В., Солдатова Г.С. Роль инверсионной вольтамперометрии в проблеме исследования микроэлементозов и неспецифической резистентности организма // Электроаналитика-2005: Матер. Всерос. научной конф. с междунар. участием. — г. Екатеринбург, 23–27 мая 2005. — Екатеринбург, 2005. — С. 33.
- Khaloo Shokooh S., Ensafi Ali A., Khayamian T. Determination of bismuth and copper using adsorptive stripping voltammetry couple with continuous wavelet transform // Talanta. — 2007. — V. 71. — № 1. — P. 324–332.
- Пикула Н.П., Слепченко Г.Б., Черемпей Е.Г., Шукина Т.И. Контроль качества результатов при разработке вольтамперометрических методик

- трической методики анализа биообъектов // Экоаналитика-2006: Матер. Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды. — г. Самара, 26–30 сентября 2006. — Самара, 2006. — С. 239.
5. Слепченко Г.Б., Черемпей Е.Г., Пикула Н.П. Многоэлементный анализ волос методом вольтамперометрии // ЭМА-2004: Матер. VI Всерос. конф. по электрохимическим методам анализа с междунар. участием. — г. Уфа, 21–25 мая 2004. — Уфа, 2004. — С. 176–178.
6. Черемпей Е.Г., Слепченко Г.Б., Дубова Н.М. Определение макро- и микроэлементов в биосубстратах // Электроаналитика-2005: Матер. Всерос. научной конф. с междунар. участием. — г. Екатеринбург, 23–27 мая 2005. — Екатеринбург, 2005. — С. 138.
7. Бабкина С.С., Моисеева Е.Н., Звякина Ю.И., Филюшина Е.Е. Определение тяжелых металлов в сыворотке крови с помощью амперометрического биосенсора на основе иммобилизованной дезоксирибонуклеиновой кислоты // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. докл. III Всерос. конф. молодых ученых. — г. Саратов, 3–5 сентября 2001. — Саратов, 2001. — С. 153.
8. Бабкина С.С., Палечек Э., Йелен Ф., Фойта М. Электрохимические сенсоры на основе стационарных электродов и иммобилизованной ДНК либо ее фрагментов и оценка их аналитических возможностей // Журнал аналитической химии. — 2005. — Т. 60. — № 6. — С. 639–645.
9. Бабкина С.С., Улахович Н.А. Аналитический контроль содержания тяжелых металлов в воде и биообъектах на основе реакции их комплексообразования с иммобилизованной ДНК в составе амперометрического биосенсора // Экоаналитика-2003: Тез. докл. V Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды с междунар. участием. — г. Санкт-Петербург, 6–10 октября 2003. — СПб., 2003. — С. 160.
10. Захарчук Н.Ф., Солдатова Г.С., Новикова Т.В., Борисова Н.С. Сравнительная оценка уровня содержания Cu, Zn, Pb и Cd в организме здоровых людей и пациентов с онкологическими заболеваниями крови // Химия в интересах устойчивого развития. — 2006. — Т. 14. — № 3. — С. 251–261.
11. Захарчук Н.Ф., Судаева О.И., Сараева С.Ю., Колядина Л.И., Брайнина Х.З. Определение цинка в цельной крови и ее фракциях методом инверсионной вольтамперометрии с использованием модифицированных толстопленочных углеродсодержащих электродов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2004. — Т. 12. — № 6. — С. 689–701.
12. Захарчук Н.Ф., Сараева С.Ю., Колядина Л.И., Судаева О.И., Брайнина Х.З. Прямое определение кадмия, свинца и меди в цельной крови методом инверсионной вольтамперометрии с использованием модифицированных толстопленочных графитовых электродов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2003. — Т. 11. — № 5. — С. 725–737.
13. Husáková L., Bobrowski A., Šrámková J., Królická A., Vytras K. Catalytic adsorptive stripping voltammetry versus electrothermal atomic absorption spectrometry in the determination of trace cobalt and chromium in human urine // Talanta. — 2005. — V. 66. — № 4. — P. 999–1004.
14. Shamsipur M., Saeidi M., Sharghi H., Naeimi H. Selective determination of trace copper (II) by cathodic adsorptive stripping voltammetry with a naphthol-derivative Schiff's base // Ann. chem. — 2003. — V. 93. — № 5–6. — P. 561–569.
15. Mohadesi A., Ali T.M. Voltammetric determination of Cu (II) in natural waters and human hair at a meso-2,3-dimercaptosuccinic acid self-assembled gold electrode // Talanta. — 2007. — V. 72. — № 1. — P. 95–100.
16. Zimmermann S., Messerschmidt J., Von Bohlen A., Sures B. Determination of Pt, Pd and Rh in biological samples by electrothermal atomic absorption spectrometry as compared with adsorptive cathodic stripping voltammetry and total-reflection X-ray fluorescence analysis // Anal. chim. acta. — 2003. — V. 498. — № 1–2. — P. 93–104.
17. Bonfil Y., Brand M., Kirowa-Eisner E. Trace determination of mercury by anodic stripping voltammetry at the rotating gold electrode // Anal. chim. acta. — 2000. — V. 424. — № 1. — P. 65–76.
18. Rievaj M., Tomčík P., Čerňanská M., Jánošíková Z., Bustin D. Trace determination of lead in environmental and biological samples by anodic stripping voltammetry on carbon paste electrode // Chem. anal. — 2008. — V. 53. — № 5. — P. 717–723.
19. Бабкина С.С., Будников Г.К., Улахович Н.А. Вольтамперометрический биоаффинный метод определения противоопухолевых препаратов с использованием ДНК-сенсора // Электроаналитика-2005: Матер. Всерос. научной конф. с междунар. участием. — г. Екатеринбург, 23–27 мая 2005. — Екатеринбург, 2005. — С. 10.
20. Бабкина С.С., Улахович Н.А. Методы вольтамперометрического контроля содержания фармпрепаратов в биообъектах на основе комплексов платиновых металлов // Аналитика и аналитики: Тез. докл. Междунар. форума. — г. Воронеж, 2–6 июня 2003. — Воронеж, 2003. — Т. 1. — С. 222.

Поступила 19.01.2011 г.