

УДК 543.421;543.421/.422

СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С НЕПРЕРЫВНЫМ ИСТОЧНИКОМ СПЕКТРА

© 2020 г. Д. Г. Филатова^{а, *}, В. В. Еськина^б, В. Б. Барановская^б, Ю. А. Карпов^б

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119191 Россия

^бИнститут общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: gak1.analyt@gmail.com

Поступила в редакцию 25.07.2019 г.

После доработки 12.09.2019 г.

Принята к публикации 28.11.2019 г.

В обзоре обсуждаются современные направления практической реализации метода электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с непрерывным источником излучения (ВР НИ ЭТААС) для количественного анализа. Систематизированы подходы к прямому анализу твердых образцов различного состава, включающие определение по водным растворам сравнения, анализ суспензий и сорбатов после сорбционного выделения, применение различных модификаторов, оптимизацию программ нагрева графитовой печи. Отмечены ограничения метода ВР НИ ЭТААС для определения труднолетучих элементов, описаны приемы увеличения скорости их испарения в графитовой печи. Исследован потенциал ВР НИ ЭТААС для одновременного и последовательного мониторинга атомных линий. Отмечено различие между одновременным многоэлементным определением и последовательным определением в одной аликвоте. Описаны ограничения одновременного многоэлементного анализа методом ВР НИ ЭТААС с точки зрения количества элементов, их термодинамических свойств и интенсивностей соответствующих линий поглощения. Обсуждаются возможности молекулярной абсорбционной спектроскопии для определения аналитов, атомные линии поглощения которых находятся вне диапазона излучения непрерывного спектра 190–900 нм. Представлен перспективный подход к определению серы, фосфора, галогенов, алюминия по абсорбционным линиям двухатомных молекул.

Ключевые слова: электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия высокого разрешения с непрерывным источником излучения (ВР НИ ЭТААС), прямой анализ твердых образцов, многоэлементное определение, молекулярная абсорбционная спектроскопия.

DOI: 10.31857/S0044450220050047

Атомно-абсорбционную спектроскопию с атомизацией в пламени или в графитовых печах широко используют для аналитических целей. Интерес к электротермическому варианту связан с более высокой чувствительностью по сравнению с атомизацией в пламени, а также с возможностью прямого анализа твердых образцов. Многоэлементное применение электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии (ЭТААС) было долгое время технически ограничено использованием ламп с полым катодом в качестве источника спектра. В 1996 г. Харнли представил прототип ЭТААС-спектрометра с непрерывным источником спектра и коррекцией фона на основе эффекта Зеемана [1]. Этот подход не получил дальнейшего развития. Возможности современного варианта метода с использованием высокоинтенсивной

ксеноновой лампы в качестве источника излучения, двойного эшелле монохроматора и детектора на основе прибора с зарядовой связью (ПЗС) продемонстрированы группой профессора Вельца [2]. Преимущества метода атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения со сплошным источником спектра (ВР НИ ААС) подробно рассмотрены и сформулированы Пупышевым [3]. В качестве основных достоинств ВР НИ ААС отметим следующие:

- возможность одновременной регистрации сигнала атомного поглощения и фона, а также регистрация спектрального интервала вокруг аналитической линии определяемого элемента для визуализации спектрального окружения и получения информации о причине фона;

- улучшение соотношения сигнал/шум вследствие высокой интенсивности ксеноновой лампы и низкого шума ПЗС-детектора, и, как следствие, снижение пределов обнаружения (ПО);
- возможность чувствительного определения следов элементов в сложных матрицах, особенно при использовании графитового атомизатора;
- возможность использования для аналитических измерений компоненты молекулярных полюс (как правило, двухатомных молекул);
- возможность одновременного определения элементов при условии, что линии аналитов находятся в спектральном диапазоне 0.2–0.5 нм [4].

В качестве дополнительного преимущества ВР НИ ААС с электротермической атомизацией (ВР НИ ЭТААС) отметим возможность прямого анализа твердых образцов.

Развитию метода посвящено большое число работ, в которых описаны теоретические основы формирования аналитического сигнала, алгоритмы расчетов, теории действия модификаторов. Прогресс в технических решениях, таких как скорость регистрации спектров, обработка аналитических сигналов, техника атомизации и многих других, подробно рассмотрен Кацковым [5]. В настоящем обзоре мы обсуждаем результаты практической реализации метода ВР НИ ЭТААС, такие как анализ твердых образцов, многоэлементный анализ и молекулярная абсорбционная спектроскопия.

Прямой анализ твердых образцов. Возможность прямого анализа твердых образцов является основным преимуществом метода ВР НИ ЭТААС. Кроме того, сложные матрицы часто можно анализировать по водным растворам сравнения [6]. В качестве особенностей этого подхода следует отметить ограничение максимальной массы навески (0.1 мг), необходимость исследования и коррекции термодимических свойств аналита для предотвращения потерь и помех. Однако варьирование температурных программ нагрева печи и применение модификаторов позволяет определять элементы с разными термодимическими свойствами. Так, определяли сурьму в донных отложениях; для стабилизации аналита и предотвращения потерь при температуре пиролиза 1100°C графитовая печь была покрыта иридием. Определение по менее чувствительной резонансной линии Sb (231.147 нм) позволило увеличить массу пробы до 0.2 мг [7]. Как правило, постоянные модификаторы (покрытия) необходимы при прямом определении летучих аналитов. Это связано с тем, что снижение температуры пиролиза приводит к помехам из-за испарения остатков матрицы вместе с атомизацией определяемого компонента [8]. Предполагается, что аналит мигрирует в покрытие кюветы, которое состоит из металла с высокой температурой плавления (Ir,

Rh, Ru) и не испаряется на стадии пиролиза. Добавление модификатора перед каждым определением не всегда удобно при анализе твердых проб. Так, авторы работы [9] отказались от использования модификаторов для прямого определения свинца в образцах риса, так как аналит в твердой матрице с ними не контактирует, а применение реагентов для разложения пробы непосредственно в печи приводит к значительному увеличению фонового сигнала. Показана возможность прямого определения свинца и установлена максимальная масса образца (0.1 мг), которая может быть проанализирована без потери воспроизводимости определения. Для образцов другого состава, например стекла, показана эффективность модификаторов Pd(NO₃)₂ и Mg(NO₃)₂ для определения свинца, однако соответствующий раствор добавляли в диспергированную пробу перед каждым определением [10]. В работе [11] обсуждаются условия прямого определения платиновых и тяжелых металлов, а также неметаллов в пробах различного состава. При этом выбор условий и модификаторов зависит от состава конкретной матрицы и не может быть унифицирован. Исключение составляет использование покрытия из иридия для стабилизации летучих аналитов, а также увеличение срока работы графитовой кюветы за счет увеличения скорости испарения пробы (покрытия Ir или Zr). Следует отметить, что и эти приемы не всегда дают положительные результаты. Так, для тугоплавких матриц, например для силиката иттрия, циркониевое покрытие графитовой кюветы не повлияло на срок ее работы. Тем не менее, удалось определить Na и Li в таких образцах без разложения при помощи подбора программы нагрева печи [12]. Описан способ определения Mo, V, Ni и Co в почве без пробоподготовки с использованием Mg(NO₃)₂ и NH₄F в качестве модификаторов для увеличения летучести аналитов [13]. Отметим, что прямое определение в твердых образцах без модификаторов проводят редко. Например, описано определение золота в геологических образцах с пределом обнаружения 2.24 пг/г [14]. Также описано определение магния в монокристаллах LiNbO₃, но получить результаты по водным растворам сравнения не удалось, поэтому для градуировки использовали адекватные образцы [15].

Для снижения влияния сложных матриц на результаты определения следов элементов применяют сорбционное выделение с последующим прямым анализом сорбата. Сочетание методов ВР НИ ЭТААС и пробоподготовки позволяет определять следы Ge [16], Pd [17], Cr [18], частиц Ag [19], анализировать объекты переменного состава, такие как вторичное сырье [20]. Например, на наночастицах Fe₃O₄ и Fe₃O₄@Al₂O₃ сорбировали кадмий для определения в режиме on-line, пре-

дел обнаружения составил 6 нг/л [21]. Для выделения и определения мышьяка в водах с ПО 0.5 мкг/л анализировали непосредственно кварцевые фильтры-сорбенты [22]. Предложено применять хелатообразующие сорбенты с магнитными наночастицами для выделения As, Sb, Hg с последующим последовательным многоэлементным определением в потоке в форме гидридов (As, Sb) и паров (Hg). Достигнуты ПО 0.25, 0.003 и 0.22 мкг/л соответственно [23]. Заметим, что подходы к определению *in situ* часто включают генерацию паров аналитов. Эта стратегия в сочетании с определением различными спектральными методами подробно обсуждается в работе [24].

Ограничение максимальной массы образца для прямого анализа представляет проблему с точки зрения представительности пробы и может быть преодолено с использованием стабильных суспензий. Этот подход предложен для определения бериллия в таком сложном объекте, как почва [25]. Выявлены спектральные интерференции SiO, которые устраняли с помощью уравнений математической коррекции. В водных суспензиях нанокристаллов SiC можно определять не только загрязнение (алюминий) с ПО 0.5 мкг/л, но и основной компонент (кремний) с максимальной концентрацией 2 мг/л, варьируя температурную программу и подбирая модификаторы [26]. Аналогичный подход описан для определения микрокомпонентов As, Cd, Pb и макрокомпонентов Cr, Cu, Fe, Mn и Se в суспензиях фармацевтических препаратов [27]. Для определения Au и Co в новых материалах на основе SnO₂ использовали карбоксилметилцеллюлозу для стабилизации суспензий [28]. Комбинируя сорбционное выделение и суспендирование полученного сорбата можно эффективно снизить матричные помехи и решить проблему представительности пробы. Так, при определении Pb и Cd в водах анализировали водную суспензию углеродного сорбента [29].

Прямой анализ методом ВР НИ ЭТААС для определения труднолетучих элементов имеет ограничение, связанное с низкой эффективностью атомизации из-за относительно высокой массы графитовой платформы и, как следствие, более низкой температуры по сравнению со стенкой печи. Применение высоких температур атомизации, например, для Mo и V, приводит к значительному сокращению срока службы графитовых печей. В работе [30] описано интересное решение этой проблемы, включающее использование платформ из кукурузного крахмала с сорбитом в качестве пластификатора. Такие платформы экономичны, разлагаются в атомизаторе, и их применение позволило значительно увеличить время жизни графитовой кюветы за счет уменьшения “хвоста” поглощения и, как следствие, сокращения времени атомизации.

В завершение темы прямого определения аналитов ВР НИ ЭТААС в твердых образцах отметим новую область применения этого метода – определение размера частиц. Установлено, что время появления абсорбционного пика различается для частиц в зависимости от их размера [31–33], что может быть использовано в дальнейшем для характеристики наноматериалов.

Одновременное определение аналитов. Возможность одновременного определения группы элементов методом ВР НИ ЭТААС представляет большой интерес, учитывая принципиальную одноэлементность метода. Однако высокое разрешение предоставляет техническую возможность наблюдения близко расположенных атомных линий в спектральном окне, которое достигает детектора матрицы ПЗС. Потенциал коммерчески доступного оборудования ВР НИ ЭТААС для одновременного или последовательного мониторинга различных атомных линий исследован авторами работы [34]. Продемонстрировано действительно одновременное определение Co, Fe, Ni и Cd, Ni, имеющих насыщенный спектр, что обеспечивает возможность выбора близких линий. Отмечено, что в ультрафиолетовой области этот диапазон не шире, чем 0.3 нм. Показано, что выбор температуры атомизации 2300°C (оптимальная для никеля) приводит к снижению чувствительности определения более летучего кадмия в два раза. Термохимические свойства Co, Fe, Ni близки, поэтому на чувствительность их одновременного определения (температура атомизации 2500°C) влияет только свойство соответствующей линии. В качестве альтернативного подхода проведено сравнение результатов определения Cd и Ni с селективным и последовательным испарением в одной аликвоте на основании различного термохимического поведения аналитов в печи. Очевидно, что второй подход найдет более широкое применение как более универсальный. Таким образом, в качестве проблем одновременного многоэлементного определения отметим (кроме узкого диапазона спектрального окна), что чувствительности аналитических линий различных элементов не будут одинаковы, кроме того, усложняется выбор температур пиролиза и атомизации. В связи с этим обсуждается в основном одновременное определение только 2–3 элементов. Например, Pt, Rh в автомобильных катализаторах [35]; Al, Co, Fe в растворах [36]; Mo и Ti в твердых образцах [37]; V, Ni, Fe в озоленном топливе [38]. В работе [39] удалось определить 4 элемента – Co, Fe, Ni и K – в образцах муки (спектральное окно 344.311–344.661 нм) с использованием одной температурной программы, что связано с близостью термохимических свойств аналитов. Таким образом, одновременное многоэлементное определение методом ВР НИ ЭТААС имеет существенные ограничения. Чаше, когда

речь идет об одновременном многоэлементном определении, имеется в виду последовательное определение из одной аликвоты. Перспективное сочетание последовательного и одновременного определения Cd, Cr, Fe и Al (в форме AlH) в одной аликвоте с H₂SO₄ в качестве модификатора описано Бошетти [40]. Сначала определяли Cd по линии 228.802 нм при температуре атомизации 1700°C, затем изменяли длину волны для определения Cr, Fe и Al (425.433, 425.076 и 425.315 нм соответственно) и температуру атомизации до 2600°C.

Стоит упомянуть, что возможности одновременного многоэлементного анализа могут быть использованы для учета матричных эффектов, если принять один из аналитов за внутренний стандарт. Этот подход описан для определения Mo и Ni [41], при этом выбранная линия стандарта (Co) не обязательно должна подходить для определения этого элемента.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия высокого разрешения с непрерывным источником спектра (ВР НИ МАС) в графитовой печи. Молекулярные полосы двухатомных молекул, которые имеют узкую структурированную линию поглощения, можно использовать для определения некоторых элементов методом ВР НИ ЭТААС. Как правило, это неметаллы, например галогены, атомные линии поглощения которых находятся вне диапазона излучения непрерывного спектра 190–900 нм. Подходы к определению P, S и галогенов методом ВР НИ МАС впервые предложены и обсуждены Вельцем [42, 43]. На сегодняшний день этот метод чаще всего используют для определения S, P и галогенов, что связано с возможностью учета помех при высоком разрешении и минимальной пробоподготовке [44]. В графитовой печи фосфор определяли по линии PO 246.40 нм без модификатора с ПО 0.9 пг, серы – по линии CS 258.056 нм с кальцием в качестве модификатора с ПО 2.3 мг. Для определения галогенов описано [45] использование молекул GaF, AlCl, AlBr и BaI по линиям 211.248, 261.42, 278.914 и 538.308 нм соответственно. Низкий ПО достигнут для фтора – 9 пг, самый высокий ПО – для иода (0.6 нг), что авторы связывают с несектральными помехами от F, Cl, Fe, K, Na [45]. Молекула BaI выбрана из-за сравнительно высокой по сравнению с другими двухатомными молекулами энергии диссоциации. Следует отметить, что для применения в МАС молекулы должны иметь прочность связи не менее 500 кДж/моль. С другой стороны, при использовании электротермического атомизатора необходимо избегать образования летучих соединений. Так, авторами ра-

боты [46] предложен подход к определению фтора в молоке с использованием линии поглощения молекулы CaF, которая образуется при 2250°C. Показано, что результаты определения зависят от количества добавки кальция, при этом достигнут ПО 0.26 пг без применения модификатора. Бромиды также определяли в виде CaBr. Преимущество использования этой молекулы состоит в том, что ее спектр поглощения представляет набор тонких линий вращательных колебаний, что упрощает выбор пикселей для коррекции базовой линии [47]. Отмечено, что анализ может осложняться в присутствии Cl и F из-за меньшей прочности связи Br с металлами (339 кДж/моль для Ca). Для определения серы в пробах различного состава обычно используют прочную молекулу CS, хотя показано, что ее образование трудно контролировать [48, 49]. В работе [50] в качестве альтернативы исследованы Ge, Pb, Sn и Si для определения серы в виде молекулы. Установлено, что молекула GeS формируется легче и имеет преимущество в чувствительности. Представляется перспективным подход к определению металлов по молекулярным линиям поглощения для снижения влияния основы пробы. Описано использование молекулы AlF для прямого определения алюминия в такой сложной матрице, как цельная кровь по водным растворам сравнения [51]. Интересно, что добавление NH₄F для образования молекулы AlF способствует также более эффективному удалению матрицы образца на стадии пиролиза. Алюминий в почвах определяли в форме AlH, причем для образования молекулы не требовался дополнительный реагент [38].

* * *

В заключение отметим, что в последние годы опубликовано не так много работ, посвященных развитию метода ВР НИ ЭТААС. Тем не менее, продолжается поиск подходов к прямому анализу твердых образцов различного состава, определению следов элементов. Показана возможность применения ВР НИ ЭТААС для характеристики материалов, в частности, для определения размера частиц. В качестве перспективного направления исследований можно отметить молекулярный абсорбционный анализ для определения металлов и неметаллов. Что касается многоэлементного анализа, следует признать, что ВР НИ ЭТААС не является методом одновременного определения элементов, за исключением нескольких описанных случаев, однако последовательный многоэлементный анализ из одной аликвоты успешно реализован.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-03-01014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Harnly J.M. Instrumentation for simultaneous multi-element atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V. 355. P. 501.
<https://doi.org/10.1007/s0021663550501>
- Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Vale M.G.R. High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry what can we expect? // *J. Braz. Chem. Soc.* 2003. V. 14. P. 220.
<https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000200007>
- Пупышев А.А. Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра // *Аналитика и контроль.* 2008. Т. 12. № 3–4. С. 64. (Pupyshev A.A. The high-resolution continuum source atomic absorption spectrometers // *Analitika and Control.* 2008. V. 12. № 3–4. P. 64.)
- Resano M., Florez M.R., Garcia-Ruiz E. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities // *Spectrochim. Acta B.* 2013. V. 88. P. 85.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.06.004>
- Кацков Д.А. Введение в многоэлементный атомно-абсорбционный анализ // *Аналитика и контроль.* 2018. Т. 22. № 4. С. 350.
<https://doi.org/10.15826/analitika.2018.22.4.001>
- Welz B., Vale M.G.R., Borges D.L.G., Heitmann U. Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. V. 389. P. 2085.
- Araujo R.G.O., Welz B., Vignola F., Becker-Ross H. Correction of structured molecular background by means of high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry-Determination of antimony in sediment reference materials using direct solid sampling // *Talanta.* 2009. V. 80. № 2. P. 846.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.08.004>
- Schneider M., Cadornim H. R., Welz B., Carasek E., Feldmann J. Determination of arsenic in agricultural soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis // *Talanta.* 2018. V. 188. P. 722.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.06.052>
- Gunduz, S., Akman, S. Determination of lead in rice grains by solid sampling HR-CS GFAAS // *Food Chem.* 2013. V. 141. № 3. P. 2634.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.020>
- Kelestemur S., Özcan M. Determination of Pb in glasses by direct solid sampling and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry: method development and analyses of glass samples // *Microchem. J.* 2015. V. 118. P. 55.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.08.005>
- Resano M., García Ruiz M.E., Aramendía M., Belarra M.A. Quo Vadis high-resolution continuum source atomic/molecular absorption spectrometry? // *J. Anal. At. Spectrom.* 2019. V. 34. P. 59.
<https://doi.org/10.1039/c8ja00256h>
- Laczai N., Kovács L., Péter Á, Bencs L. Solid sampling determination of lithium and sodium additives in microsamples of yttrium oxyorthosilicate by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta B.* 2016. V. 117. P. 8.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.12.008>
- Babos D.V., Barros A.I., Ferreira E.C., Neto J.A.G. Evaluation of solid sampling for determination of Mo, Ni, Co, and V in soil by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta B.* 2017. V. 130. P. 39.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.02.005>
- Dobrowolski R., Mróz A., Dąbrowska M., Olszański P. Solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for gold determination in geological samples after preconcentration onto carbon nanotubes // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2017. V. 132. P. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.03.011>
- Dravecz G., Laczai N., Hajdara I., Bencs L. Solid sampling determination of magnesium in lithium niobate crystals by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta B.* 2016. V. 126. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.10.00>
- Stanisz E., Krawczyk-Coda M. ZnO nanoparticles as an adsorbent in ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction combined with high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry for determination of trace germanium in food samples // *Microchem. J.* 2017. V. 32. P. 136.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.01.018>
- Atilgan S., Akman S., Baysal A., Bakircioglu Y., Szigeti T., Óvári M., Záray G. Monitoring of Pd in airborne particulates by solid sampling high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta B.* 2012. V. 70. P. 33.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.04.008>
- López-García I., Muñoz-Sandoval M.J., Hernández-Córdoba M. Cloud point microextraction involving graphene oxide for the speciation of very low amounts of chromium in waters // *Talanta.* 2017. V. 172. P. 8.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.05.017>
- López-García I., Vicente-Martínez Y., Hernández-Córdoba M. Speciation of silver nanoparticles and Ag(I) species using cloud point extraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta B.* 2014. V. 101. P. 93.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.07.017>
- Eskina V.V., Dalnova O.A., Filatova D.G., Baranovskaya V.B., Karpov Y.A. Separation and preconcentration of platinum-group metals from spent autocatalysts solutions using a hetero-polymeric S,N-containing sorbent and determination by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Talanta.* 2016. V. 159. P. 103.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.06.003>
- Barreto I.S., Andrade S.I.E., Cunha F.A.S., Lima M.B., Araujo M.C.U., Almeida L.F. A robotic magnetic nanoparticle solid phase extraction system coupled to

- flow-batch analyzer and GFAAS for determination of trace cadmium in edible oils without external pretreatment // *Talanta*. 2018. V. 178. P. 384.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.063>
22. *Mihucz V.G., Enesei D.I., Veszely Á., Bencs L., Pap-Balázs T., Óvári M., Strelci C., Záray G.* A simple method for monitoring removal of arsenic species from drinking water // *Microchem. J.* 2017. V. 135. P. 105.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.08.006>
 23. *Cárdenas Valdivia A., López Guerrero M.M., Vereda Alonso E.I., Cano Pavón J.M., García de Torres A.* Determination of As, Sb and Hg in water samples by flow injection coupled HR CS ETAAS with an in situ hydride generator // *Microchem. J.* 2018. V. 138. P. 109.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.01.007>
 24. *Gil R.A., Pacheco P.H., Cerutti S., Martínez L.D.* Vapor generation – atomic spectrometric techniques. Expanding frontiers through specific-species preconcentration. A review // *Anal. Chim. Acta*. 2015. V. 875. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.12.040>
 25. *Husáková L., Urbanová I., Šafránková M., Šídová T.* Slurry sampling high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry for direct beryllium determination in soil and sediment samples after elimination of SiO interference by least-squares background correction // *Talanta*. 2017. V. 175. P. 93.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.07.031>
 26. *Dravecz G., Bencs L., Beke D., Galí A.* Determination of silicon and aluminum in silicon carbide nanocrystals by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Talanta*. 2016. V. 147. P. 271.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.067>
 27. *Krawczyk M.* Determination of macro and trace elements in multivitamin dietary supplements by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with slurry sampling // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2014. V. 88. P. 377.
<https://doi.org/10.1016/j.jpba.2013.09.016>
 28. *Filatova D.G., Eskina V.V., Baranovskaya V.B., Vladimirova S.A., Gaskov A.M., Rumyantseva M.N., Karpov Y.A.* Determination of gold and cobalt dopants in advanced materials based on tin oxide by slurry sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta B*. 2018. V. 140. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.12.003>
 29. *Krawczyk M., Jeszka-Skowron M.* Multiwalled carbon nanotubes as solid sorbent in dispersive micro solid-phase extraction for the sequential determination of cadmium and lead in water samples // *Microchem. J.* 2016. V. 126. P. 296.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.12.027>
 30. *Colares L., Pereira É.R., Merib J., Silva J.C., Silva J.M., Welz B., Borges D.L.G.* Application of disposable starch-based platforms for sample introduction and determination of refractory elements using graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis // *J. Anal. At. Spectrom.* 2015. V. 30. № 2. P. 381.
<https://doi.org/10.1039/c4ja00391>
 31. *Gagné F., Turcotte P., Gagnon C.* Screening test of silver nanoparticles in biological samples by graphite furnace-atomic absorption spectrometry // *Anal. Bioanal. Chem.* 2012. V. 404. P. 2067.
<https://doi.org/10.1007/s00216-012-6258-2>
 32. *Brandt A., Leopold K.* Investigation of the atomization mechanism of gold nanoparticles in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta B*. 2018. V. 150. P. 26.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.10.004>
 33. *Leopold K., Brandt A., Tarren H.* Sizing gold nanoparticles using graphite furnace atomic absorption spectrometry // *J. Anal. Spectrom.* 2017. V. 32. P. 723.
<https://doi.org/10.1039/C7JA00019G>
 34. *Resano M., Rello L., Florez M., Belarra M.A.* On the possibilities of high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple atomic lines // *Spectrochim. Acta B*. 2011. V. 66. P. 321.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.03.008>
 35. *Resano M., Florez M.D., Queralt I., Margui E.* Determination of palladium, platinum and rhodium in used automobile catalysts and active pharmaceutical ingredients using high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis // *Spectrochim. Acta B*. 2015. V. 105. P. 38
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.09.013>
 36. *Ozbek N., Ozcan M.* Simultaneous determination of Co, Al and Fe by HR CS-GFAAS // *Talanta*. 2016. V. 148. P. 17.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.10.041>
 37. *Rello L., Lapeña A.C., Aramendía M., Belarra M.A., Resano M.* A dried urine spot test to simultaneously monitor Mo and Ti levels using solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta B*. 2013. V. 81. P. 11.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.12.001>
 38. *Cárdenas Valdivia A., Vereda Alonso E., López Guerrero M.M., Gonzalez-Rodriguez J., Cano Pavón J.M., García de Torres A.* Simultaneous determination of V, Ni and Fe in fuel fly ash using solid sampling high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Talanta*. 2018. V. 179. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.10.033>
 39. *Ozbek N.* Simultaneous determination of Co, Fe, Ni and K with HR CS GFAAS // *Microchem. J.* 2019. V. 145. P. 1066.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.12.002>
 40. *Boschetti W., Orlando M., Dullius M., Dessuy M.B., Vale M.G.R., Welz B., Andrade J.B.* Sequential and simultaneous determination of four elements in soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic and molecular absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2016. V. 31. № 6. P. 1269.
<https://doi.org/10.1039/C6JA00031B>
 41. *Babos D.V., Bechlin M.A., Barros A., Ferreira I.E.C., Oliveira S.R.* Cobalt internal standard for Ni to assist the simultaneous determination of Mo and Ni in plant materials by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry employing direct solid sample analysis // *Talanta*. 2016. V. 152.

- P. 457.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.02.046>
42. *Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U.* High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry—The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry. Weinheim: Wiley–VCH, 2005. 296 p.
43. *Welz B., Lepri F.G., Araujo R.G.O., Ferreira S.L.C., Huang M.D., Okruss M., Becker-Ross H.* Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces—A review // *Anal. Chim. Acta.* 2009. V. 647. № 2. P. 137.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.029>
44. *Evah Tjabadi M., Mketi N.* Recent developments for spectrometric, chromatographic and electroanalytical determination of the total sulphur and halogens in various matrices // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 118. P. 207.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.033>
45. *Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M., Welz B.* Determination of iodine via the spectrum of barium mono-iodide using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry in a graphite furnace // *Spectrochim. Acta B.* 2009. V. 64. P. 697.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.06.010>
46. *Ozbek N., Akman S.* Determination of fluorine in milk samples via calcium-monofluoride by electrothermal molecular absorption spectrometry // *Food Chem.* 2013. V. 138. № 1. P. 650.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.11.008>
47. *Flórez M.R., Resano M.* Direct determination of bromine in plastic materials by means of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta B.* 2013. V. 88. P. 32.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.07.013>
48. *Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M.* Determination of sulfur by molecular absorption of carbon monosulfide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame // *Spectrochim. Acta B.* 2006. V. 61. P. 181.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.01.001>
49. *Gunduz S., Akman S.* Determination of sulphur in various vegetables by solid sampling high-resolution electrothermal molecular absorption spectrometry // *Food Chem.* 2015. V. 172. P. 213.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.09.031>
50. *Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Abad C., Okruss M.* Investigation of high-resolution absorption spectra of diatomic sulfides of group 14 elements in graphite furnace and the comparison of their performance for sulfur determination // *Spectrochim. Acta B.* 2017. V. 135. P. 15.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.06.012>
51. *Aramend'ia M., Flórez M.R., Piette M., Vanhaecke F., Resano M.* Al determination in whole blood samples as AlF via high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry: potential application to forensic diagnosis of drowning // *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. V. 26. P. 1964.
<https://doi.org/10.1039/C1JA10183H>