

УДК 543.423.1 546.46, 546.41

## ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ МЕТАЛЛОВ В ЭМИССИОННОМ СПЕКТРЕ КАПЕЛЬНО-ИСКРОВОГО РАЗРЯДА ПРИ ВВОДЕ ПРОБЫ В ЭЛЕКТРОЛИТНЫЙ АНОД

© 2023 г. В. В. Ягов<sup>а</sup>, А. А. Жирков<sup>а, \*</sup>, А. А. Мальченкова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук  
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: vdomah@gmail.com

Поступила в редакцию 24.12.2022 г.

После доработки 16.03.2023 г.

Принята к публикации 22.03.2023 г.

Изучено влияние природы и концентрации органических модификаторов среды на интенсивность линий некоторых тяжелых металлов (Ag, Cd, Hg, Pb, Tl, Zn) в спектре капельно-искрового разряда при вводе пробы в электролитный анод. Показано, что добавки 0.1–6 мас. % полярных органических соединений многократно повышают интенсивность линий Pb, Tl и Zn и снижают интенсивность линий Ag. Наибольший эффект – двадцатикратное усиление линий цинка – наблюдали при введении метанола в разбавленные кислоты. Сигнал кадмия нечувствителен к органическим примесям в разбавленных кислотах, но усиливается в концентрированных растворах солей.

**Ключевые слова:** капельно-искровой разряд, микроплазма, атомно-эмиссионная спектроскопия, электролитный анод, органические модификаторы среды, тяжелые металлы, концентрированные растворы солей.

DOI: 10.31857/S0044450223080170, EDN: SIEKTW

Тлеющий разряд атмосферного давления с жидким электродом в последнее десятилетие стал достаточно широко распространенным источником атомизации и возбуждения в атомно-эмиссионной спектроскопии [1–3]. Его статус с “перспективного объекта интереса спектроскопистов” сменился на используемый в прикладных исследованиях инструмент определения макрокомпонентов минерального состава и некоторых микропримесей чая [4], меда [5], фруктового сока [6, 7], тканей рыб и водорослей [8], стоков со свалок отходов электронной промышленности [9], цельной крови [10], донных осадков [11], подземных вод и рап [12], сажи [13]. Для всех источников с жидким электродом характерны сильные матричные влияния, которые разительно отличаются для электролитного катода и электролитного анода. Главным фактором, контролирующим распыление электролитного катода и, соответственно, поступление металлов в плазму, является ионная сила раствора; природа металла-аналита и фонового электролита играют второстепенную роль [14]. Поступление металлов из электролитного анода в плазму происходит без образования аэрозоля [15]. Это молекулярно-селективный процесс, необычная электрохимическая реакция, протекающая на границе электролит/плазма. Матричные

влияния здесь особенно значимы, а их специфичность в отношении каждого элемента весьма необычна для атомной спектроскопии.

Одним из матричных эффектов является влияние небольших добавок органических веществ [16–19]. Авторы работ [18, 19] наблюдали как усиление, так и подавление аналитических линий в спектрах тлеющего разряда с электролитным анодом (ТРЭА). Эффект сложным образом связан с природой добавок и металлов. Стабильность ТРЭА в воздухе резко снижается в присутствии многих органических веществ уже на уровне десятых долей процента [20]; очень существенными являются также ограничения по концентрации фонового электролита. Эти обстоятельства существенно ограничивают изменения химического состава раствора при изучении матричных эффектов для источников на основе ТРЭА. Благодаря импульсной природе капельно-искрового разряда (КИР) позволяет свободнее варьировать содержание как минеральных, так и органических компонентов раствора.

Цель настоящей работы – изучение влияния органических добавок на интенсивность линий ряда тяжелых металлов при вводе пробы в анодную каплю КИР. Основное внимание уделяли поиску модификаторов, дающих многократное

**Таблица 1.** Содержание тяжелых металлов и их спектральные линии, применяемые для расчета  $I/I_0$ 

Элемент	Концентрация, мкМ	Длина волны, нм
Pb	200	405.78
Cd	200	228.80
Zn	1000	481.05
Tl	0.2	535.05
Hg	50	253.65

усиление аналитического сигнала, причем не только для разбавленных кислот, но и для концентрированных солевых растворов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Капельно-искровой разряд возникает при сближении разноименно заряженных капель водного электролита. Опускающаяся верхняя капля, образованная вспомогательным раствором (разб. HCl или HNO<sub>3</sub>), служит для замыкания цепи, а также жидкой линзой, через которую свет попадает в оптоволоконный жгут спектрометра Maya2000 Pro. Пробу наносили в виде нижней капли объемом 20 мкл. Подробное описание прибора, включая ключ изменения полярности, дано в наших предыдущих работах [21, 22].

**Растворители и реагенты.** Использовали свежеприготовленную дистиллированную воду (установка очистки ДЭ-4, pH 5.8); Ag, Cd, Hg, Pb, Tl, Zn в виде растворов хлоридов соответствующих металлов с концентрацией 1 мг/мл в 0.1 М HCl (ГСО, “Экоаналитика”, Россия); азотную, соляную, муравьиную, уксусную, кислоты ос. ч. (Химмед, Россия); хлорид натрия, дигидрофосфат калия, хлорид лантана(III), сульфат магния, глицин, треонин, триптофан х. ч., (Химмед, Россия); нитрометан, формамид, этилацетат, 1,4-диоксан, диметилсульфоксид, диметилформамид ос. ч. для хроматографии (Компонент-реактив, Россия); метанол, этанол, *n*-бутанол, этиленгликоль, метилизобутилкетон х. ч. (Экос-1, Россия); полиэтиленгликоль (ПЭГ) средней молекулярной массы 12000 х. ч. (Merk, Германия).

Растворы готовили непосредственно перед проведением эксперимента. Аликвотные части отбирали при помощи набора микропипеток ThermoScience (диапазоны объемов 2–20, 20–200, 100–1000 мкл, точность отбора аликвотной части ±1.5%). Для измерения массы использовали весы Extended ED Sartorius AG (Германия).

**Методики исследования.** Резервуар для вспомогательного раствора (жидкой линзы) заполняли 0.12 М HCl или 0.12 М HNO<sub>3</sub> (в опытах с Ag). Рабочий раствор для анодного электролита гото-

вили, добавляя к 20 мМ соляной (азотной) кислоте либо к солевому раствору необходимое количество органического модификатора. В полученный раствор вносили добавку необходимых количеств определяемых элементов, наносили полученный раствор дозатором в виде капли на металлический анод и измеряли сигнал при длинах волн, указанных в табл. 1. Аналитическим сигналом служила интегральная интенсивность свечения при соответствующей длине волны за первые 40 мс разряда. Измерения проводили, варьируя состав матричного раствора при фиксированных концентрациях определяемых элементов, которые приведены в табл. 1. Сравнивали интенсивность линий тяжелых металлов с органическими добавками ( $I$ ) и без них ( $I_0$ ); на рисунках и в таблицах приведена относительная интенсивность  $I/I_0$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор органических добавок обусловлен, с одной стороны, распространенностью растворителей в аналитической практике (спирты, 1,4-диоксан и этилацетат), с другой стороны, возможностью образовывать сольваты и/или комплексы с переходными металлами (карбоновые и особенно аминокислоты). Выбор этиленгликоля и ПЭГ обусловлен сходством их химического строения с широко распространенным 1,4-диоксаном и одновременно значительным различием в теплофизических свойствах.

Большая часть данных относится к Pb, Zn и Tl: для этих элементов в подходящих условиях наблюдали многократное усиление сигнала органическими добавками. Линии кадмия слабо реагируют на присутствие органических веществ в разбавленных кислотах, но могут существенно усиливаться в растворах солей. Для ртути также наблюдали относительно слабое разнонаправленное влияние органических модификаторов. Для серебра введение 0.1–0.3 мас. % органических растворителей приводит к снижению сигнала в десятки раз и к полному исчезновению линий в спектре при большей концентрации.

Первые четыре строки табл. 2 относятся к одноуглеродным растворителям. Метанол обладает наиболее выраженным эффектом, для цинка наблюдается рекордное двадцатикратное усиление сигнала. Как видно из рис. 1, эффект связан с природой фонового электролита. Так, метанол в большей мере усиливает линии свинца и таллия в соляной кислоте, чем в азотной, тогда как для цинка наблюдается обратная картина. При этом следует отметить, что сама по себе замена 20 мМ HCl на 20 мМ HNO<sub>3</sub> не приводит к существенному изменению интенсивности линий Cd, Pb, Zn и Tl.

**Таблица 2.** Максимальные значения относительной интенсивности линий некоторых тяжелых металлов и оптимальные концентрации (мас. %) органических модификаторов

№	Органический модификатор	Диапазон концентраций, %	Pb	Zn	Tl
Фоновый электролит – 20 мМ HCl					
1	Метанол	0.4–1.5	3.5/0.4	20.0/1.4	2.2/0.4
2	Муравьиная кислота	0.1–2.4	5.1/1.4	6.0/0.7	2.1/1.4
3	Формаид	0.1–0.9	3.8/0.3	2.8/0.3	1.35/0.1
4	Нитрометан	0.1–1	1.23/0.1	1/0	1.6/0.3
5	Этанол	0.4–1.5	4.4/0.4	12.9/1.4	2.1/0.4
6	Уксусная кислота	0.3–2.0	6.9/2.0	6.4/0.3	3.4/2
7	Ацетонитрил	0.1–1.0	6.0/1.0	4.1/0.6	2.0/0.6
8	Этиленгликоль	0.15–8.0	4.8/0.3	9.5/3.0	2.4/0.4
9	Полиэтиленгликоль	0.2–1.0	3.8/0.2	10.0/0.2	2.25/0.3
10	1,4-Диоксан	0.1–3.0	5.0/0.3	10.5/1.0	2.3/0.3
11	<i>n</i> -Бутанол	0.3–1.0	2.2/0.33	8.4/0.33	1.35/0.33
12	Метилизобутилкетон	0.1–1.0	5.0/0.3	5.5/1.4	2.0/0.3
13	Этилацетат	0.4–6.0	5.9/0.4	8.0/1.4	1.9/0.4
14	Глицин	0.05–1.6	6.1/0.1	2.0/0.1	5.8/1.0
Фоновый электролит – 20 мМ HNO <sub>3</sub>					
15	Метанол	0.5–22	1.9/0.5	27.1/1.0	1.4/1.0
16	Этилацетат	0.3–5.0	3.7/1.0	11.8/1.0	1.1/1.0
17	Глицин	0.1–1.0	6.0/0.4	3.0/0.3	2.5/0.6
18	Диметилформаид	0.3–0.9	3.9/0.3	2.7/0.3	1.4/0.9
19	Диметилсульфоксид	0.3–1.0	3.7/0.3	7.2/0.3	1.0/0.3

*Примечание:* в столбцах 4–6 первое число означает кратность усиления аналитического сигнала, а второе – содержание вызывающей это усиление добавки, мас. %.

Нитрометан вовсе не усиливает сигнал Zn и слабо влияет на Pb и Tl. Формаид чуть более эффективен, муравьиная кислота дает сильный эффект в случае свинца, что согласуется с данными [22].

Строки 5–8 в табл. 2. иллюстрируют влияние полярных органических растворителей, содержащих два атома углерода. Для цинка наибольшее усиление дают спирты, для таллия и свинца – уксусная кислота. Интересно, что в случае растворов, содержащих только органическую кислоту, линии свинца в HCOOH более интенсивны, чем в CH<sub>3</sub>COOH [22], но в качестве добавки к сильной минеральной кислоте предпочтительна CH<sub>3</sub>COOH.

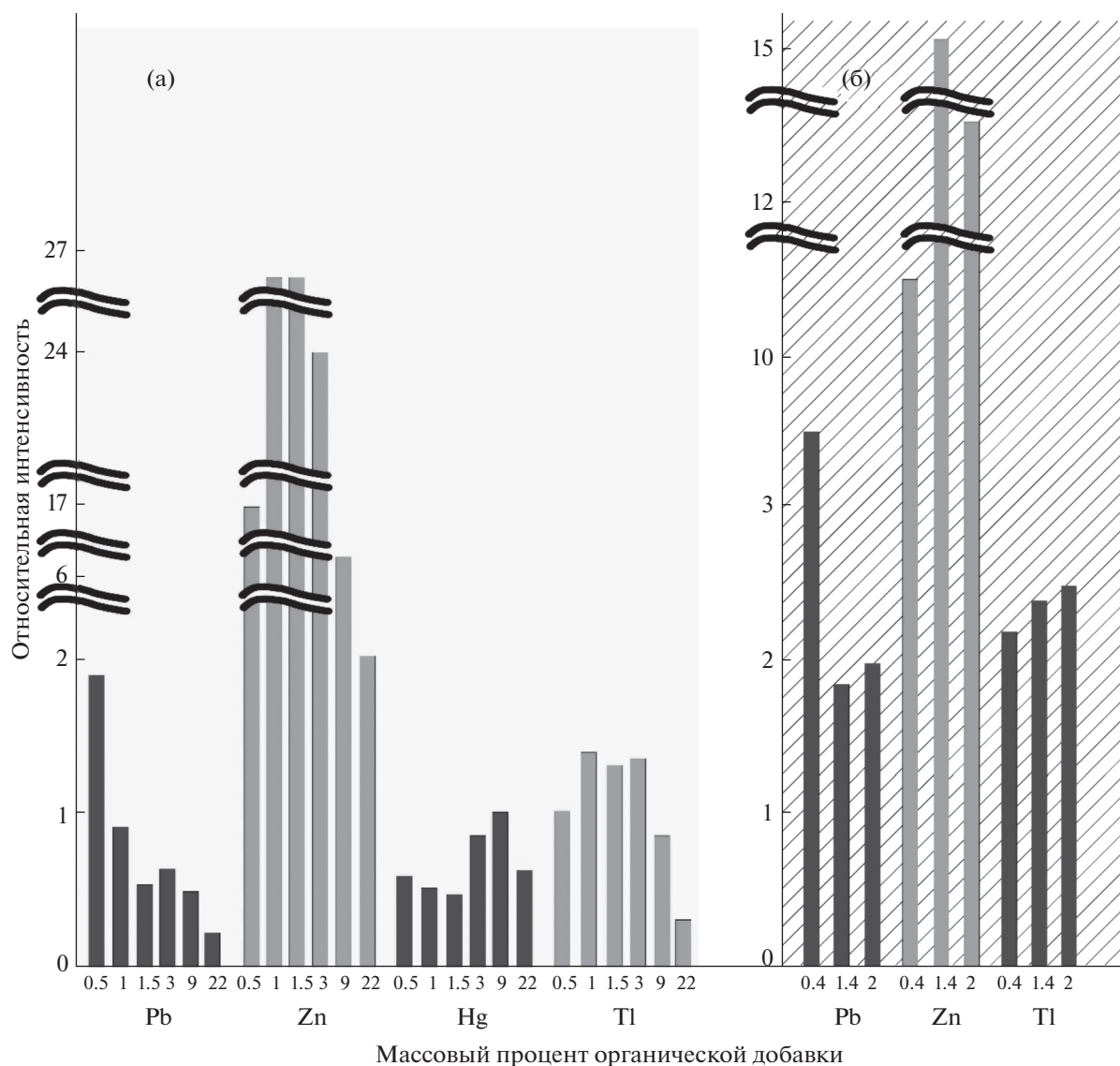
Как видно из табл. 2, диоксан и ПЭГ сходным образом усиливают сигналы металлов. То, что летучий циклический димер и нелетучий линейный полимер этиленоксида дают похожий эффект, позволяет предположить, что усиление связано с влиянием органических соединений на межфазный перенос металла, а не с реакциями в плазме.

Более гидрофобные ограниченно растворимые в воде модификаторы (11–13 в табл. 2) уме-

ренно усиливают сигнал, причем бутанол (11) заметно уступает легким спиртам для всех трех элементов.

Небольшие добавки глицина (14 в табл. 2) вызывают шестикратный рост интенсивности для линии Pb и двукратный для Zn. Для Tl глицин оказался лучшим усилителем сигнала, однако этот эффект, весьма яркий в HCl, не так сильно выражен в HNO<sub>3</sub> (см. рис. 2). Следует отметить, что в отличие от всех остальных модификаторов глицин изменяет ионный состав матрицы, связывая ионы водорода. Восстановление ионов таллия легче протекает в отсутствие конкурентного восстановления ионов водорода, что сказывается на сигнале. Вообще говоря, сигнал всех тяжелых металлов подавляется при повышении концентрации сильной кислоты, но если, например, для свинца оптимально присутствие 60 мМ HCl, то для Tl предпочтительны нейтральные или щелочные растворы [15].

Резюмируя, можно сказать, что для анодного варианта капельно-искрового спектрометра наиболее перспективными модификаторами среды

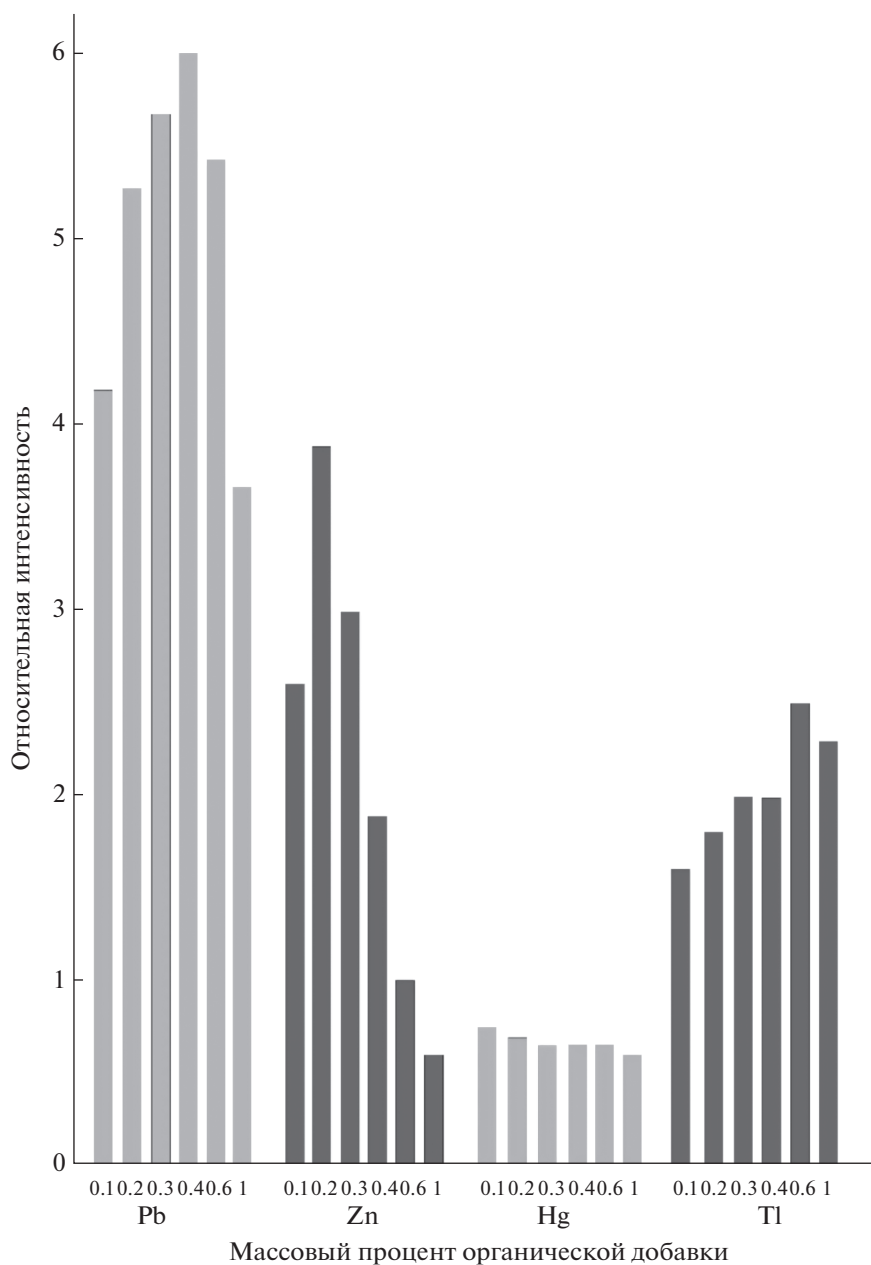


**Рис. 1.** Влияние метанола на интенсивность линий некоторых тяжелых металлов в спектре капле-искового разряда. Фоновый электролит – 20 мМ  $\text{HNO}_3$  (а), 20 мМ  $\text{HCl}$  (б).

при атомно-эмиссионном определении Pb и Zn в кислых растворах с невысокими значениями ионной силы являются низшие спирты и карбоновые кислоты, а в случае Tl – аминокислоты. В таких средах можно рассчитывать на значимый рост коэффициентов чувствительности и снижение пределов обнаружения. Органических добавок, существенно усиливающих линии Hg, Ag и Cd на фоне разбавленных кислот, обнаружить не удалось.

Интересно сопоставить приведенные выше результаты по КИР с литературными данными по ТРЭА. В работе Швидерского с соавт. [18] изучали влияние однопроцентных добавок метанола и карбоновых кислот. Для свинца результаты хотя бы качественно согласуются: для 1%-ного мета-

нола эффект практически отсутствует как для КИР (рис. 1), так и для ТРЭА, а для уксусной и муравьиной кислот в обоих случаях наблюдали усиление. Однако, если для стационарного разряда сигнал увеличивался не более чем на треть [18], то для КИР наблюдали рост в 5–7 раз (табл. 2). В случае серебра эффекты расходятся даже по знаку: для КИР 1% метанола вызывает двадцатикратное снижение интенсивности, тогда как для ТРЭА наблюдали рост на две трети величины [18]. Указанные различия свидетельствуют о высокой чувствительности эффекта к деталям эксперимента. Стационарный ТРЭА отличается от КИР более высокой температурой жидкого анода и присутствием твердого горячего катода. Отличием КИР является стадия пробоя, предшествую-



**Рис. 2.** Влияние аминокусусной кислоты на интенсивность линий некоторых тяжелых металлов в спектре капельно-искрового разряда. Фоновый электролит – 20 мМ  $\text{HNO}_3$ .

щая измерению сигнала. Специфическим эффектом КИР может быть фракционирование вещества на поверхности жидкости в предпробойном электрическом поле.

В практическом отношении введение органических добавок, дающих многократное усиление сигнала, полезно для КИР, тогда как в отношении ТРЭА авторы [18–20] приходят к выводу о нецелесообразности такого приема в силу малости наблюдаемого эффекта.

Как показано в работах [19, 20], уже 2 мМ содержание щелочных, щелочноземельных метал-

лов или железа вызывает многократное падение интенсивности линий Pb и Zn в ТРЭА. Эту помеху частично или полностью удавалось скомпенсировать малыми (порядка 0.1 мас. %) добавками органических антиоксидантов. В ряде случаев восстановительный рост сигнала с увеличением концентрации органического компонента ограничивался потерей стабильности ТРЭА.

Как показано в работе [22], КИР сохраняет стабильность при высокой ионной силе электролитного анода, что позволяет наблюдать линии тяжелых металлов в насыщенном растворе хлори-

**Таблица 3.** Сравнение интенсивности линий тяжелых металлов в концентрированных растворах солей и в 20 мМ HCl

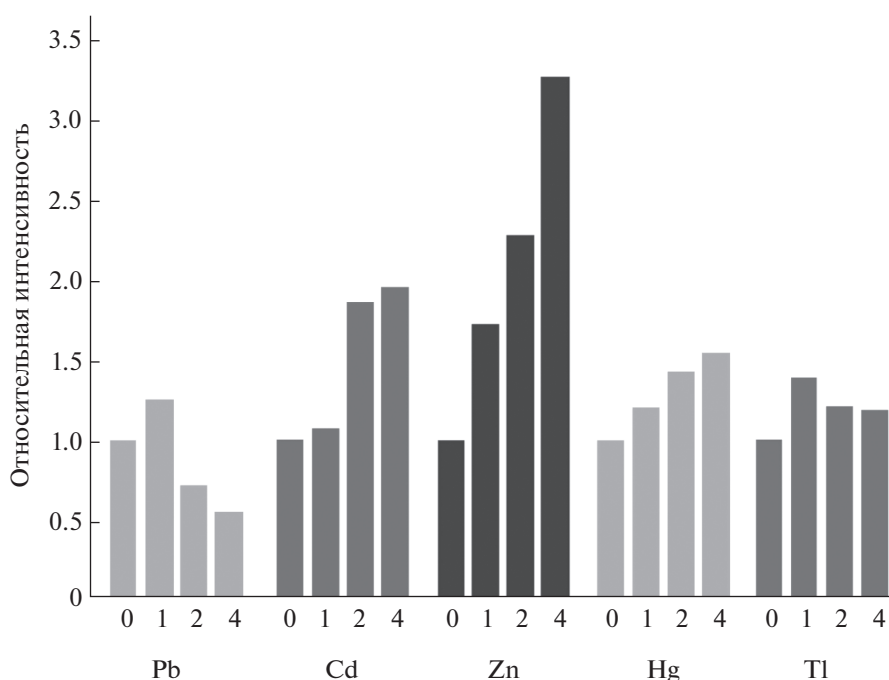
Элемент	Отношение сигнала в соли к сигналу в 20 мМ HCl				
	0.5 М NaCl	нас. NaCl	нас. LaCl <sub>3</sub>	1.3 М KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	нас. MgSO <sub>4</sub>
Pb	1.56	0.75	0.42	–	–
Cd	0.30	0.62	0.37	0.34	0.33
Zn	0.84	0.64	0.78	0.12	0.88
Tl	0.51	0.48	–	0.45	–
Hg	1.10	0.55	0.15	–	0.27

да натрия, причем коэффициенты чувствительности Pb и Cd сопоставимы со значениями, характерными для разб. HCl. В табл. 3 приведены сигналы элементов, указанных в табл. 1, в концентрированных растворах солей различного зарядового типа; значения интенсивности линий нормированы на соответствующие величины в 20 мМ HCl.

Как видно из табл. 3, в растворе, имитирующем морскую воду, в случае КИР интенсивность линий Cd, Zn и Tl снизилась (относительно 20 мМ HCl) не так значительно, как в работах [19, 20], а линии Pb и Hg даже несколько усилились. Как видно из рис. 3, введение 1% этилацетата в 0.5 М раствор NaCl вызывает почти двукратный рост интенсивности излучения свинца, при дальнейшем повышении содержания модификатора сигнал падает. Для кадмия 2–4%

органической добавки обеспечивают двукратный рост интенсивности, значительно снижая подавляющее действие NaCl. Для цинка наблюдали более чем трехкратный рост сигнала.

Как видно из табл. 3, в случае более концентрированных солевых растворов линии всех элементов слабее, чем в 20 мМ HCl; в некоторых случаях сигнал снижается почти на порядок величины. В табл. 4 приведены значения наибольшей относительной интенсивности и соответствующие содержания органических добавок. Как видно из табл. 4, введение от 1 до 6% органических растворителей вызывает восстановительный рост интенсивности линий аналитов в спектрах КИР, причем в некоторых случаях интенсивность оказывается выше, чем для разбавленного раствора минеральной кислоты без модификаторов. Органические добавки в указанных концентрациях не

**Рис. 3.** Влияние этилацетата на относительную интенсивность линий тяжелых металлов в 0.5 М растворе NaCl.

**Таблица 4.** Максимальные значения относительной интенсивности линий некоторых тяжелых металлов и оптимальные концентрации органических модификаторов в концентрированных растворах солей

Элемент	Относительная интенсивность			
	нас. NaCl	нас. LaCl <sub>3</sub>	1.3 М КН <sub>2</sub> РО <sub>4</sub>	нас. MgSO <sub>4</sub>
Pb	1.4 Этилацетат 1%	2.3 Диоксан 2%	–	–
Cd	2.7 Метанол 2.5%	1.7 Диоксан 2%	2.6 Диоксан 2%	2.1 Метанол 6%
Zn	8.3 Метанол 2.5%	3.4 Диоксан 2%	4.2 Диоксан 1%	6.3 Метанол 4%
Pt	2.9 Метанол 2.5%	–	3.0 Диоксан 1%	–

ухудшают воспроизводимость измерений в растворах и могут быть полезным средством повышения чувствительности.

Влияние органических добавок является одним из проявлений необыкновенно сильных матричных эффектов, характерных для источников с электролитным анодом. По-видимому, ключевой стадией межфазного переноса тяжелых металлов является восстановление их ионов на границе жидкость/ионизованный газ с образованием атомного пара или промежуточных летучих соединений. Элементы, способные к выходу в плазму с электролитного анода, объединяют две особенности: во-первых, все они способны к восстановлению в воде до металла и, во-вторых, обладают не слишком высокой температурой кипения. Роль органических добавок предположительно состоит в появлении на границе раздела сильных восстановителей – высокоактивных радикалов, образующихся под действием электронного пучка, бомбардирующего электролитный анод.

Наибольшая эффективность переноса металла из электролитного анода в плазму характерна для Pt(I) и Ag(I). Можно предположить, что однозарядный катион – предпочтительная стартовая форма для переноса металла из жидкости в плазму, причем ключевой стадией является рекомбинация локализованного на поверхности иона с горячим электроном, поступающим из плазмы. При этом образуется возбужденный атом металла, способный сбросить гидратную оболочку и перейти в газовую фазу. Сходные предположения используют при обсуждении механизма электронно-стимулированной десорбции [23]. Лучшими мишенями являются гидратированные катионы Ag<sup>+</sup> и Pt<sup>+</sup>, но в этой роли могут выступать также Zn<sup>+</sup>, Pb<sup>+</sup> и Cd<sup>+</sup>. Органические добавки, видимо, стабилизируют неустойчивые одновалентные формы этих тяжелых металлов. Можно также предположить, что ионы Ag<sup>+</sup> не достигают по-

верхности, восстанавливаясь на некоторой глубине диффундирующими вглубь активными продуктами плазмохимического разложения органических веществ, из-за чего органические добавки подавляют сигнал серебра.

С точки зрения анализа влияние органических примесей имеет двойное значение. Во-первых, это физико-химическая помеха, которую следует иметь в виду при использовании соответствующих источников в анализе. Эта помеха существенно ограничивает возможности определения серебра в реальных объектах. С другой стороны, возможность многократного усиления сигнала простым введением небольших добавок органических соединений существенно улучшает чувствительность метода в отношении определения Zn, Pb, Pt и, в меньшей степени, Cd и Hg.

*Работа выполнена по теме госзадания ГЕОХИ РАН.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pohl P., Jamroz P., Swiderski K., Dzimitrowicz A., Lesniewicz A. Critical evaluation of recent achievements in low power glow discharge generated at atmospheric pressure between a flowing liquid cathode and a metallic anode for element analysis by optical emission spectrometry // Trends Anal. Chem. 2017. V. 88. P. 119.
2. Leng A., Lin Y., Yong L., Zheng C. Progress and application of liquid electrode glow discharge for atomic spectrometry // Chinese J. Anal. Chem. 2020. V. 48. № 9. P. 1131
3. Pohl P., Greda K., Dzimitrowicz A., Welna M., Szymczycha-Madeja A., Lesniewicz A., Jamroz P. Cold atmospheric plasma-induced chemical vapor generation in trace element analysis by spectrometric methods // Trends Anal. Chem. 2019. V. 113. P. 234.
4. Jamróz P., Pohl P., Żyrnicki W. An analytical performance of atmospheric pressure glow discharge generated in contact with flowing small size liquid cathode // J. Anal. At. Spectrom. 2012. V. 27. № 6. P. 1032.
5. Greda K., Jamroz P., Dzimitrowicz A., Pohl P. Direct elemental analysis of honeys by atmospheric pressure

- glow discharge generated in contact with a flowing liquid cathode // *J. Anal. At. Spectrom.* 2014. V. 30. № 1. P. 154.
6. *Gorska M., Pohl P.* Simplified and rapid determination of Ca, K, Mg, and Na in fruit juices by flowing liquid cathode atmospheric glow discharge optical emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2021. V. 36. № 7. P. 1455.
  7. *Gorska M., Pohl P.* Application of atmospheric pressure glow discharge generated in contact with liquids for determination of chloride and bromide in water and juice samples by optical emission spectrometry // *Talanta.* 2022. V. 237. Article 122921.
  8. *Shekhar R.* Improvement of sensitivity of electrolyte cathode discharge atomic emission spectrometry (ELCAD-AES) for mercury using acetic acid medium // *Talanta.* 2012. V. 93. P. 32.
  9. *Gorska M., Pohl P.* Comparison of the performance of atmospheric pressure glow discharges operated between a flowing liquid cathode and either a pin-type anode or a helium jet anode for the Ga and In determination by the optical emission spectrometry // *Talanta.* 2021. V. 226. Article 122155.
  10. *Qian L., Lei Z., Peng X., Yang G., Wang Z.* Highly sensitive determination of cadmium and lead in whole blood by electrothermal vaporization-atmospheric pressure glow discharge atomic emission spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2021. V. 1162. Article 338495.
  11. *Gręda K., Jamróz P., Pohl P.* The improvement of the analytical performance of direct current atmospheric pressure glow discharge generated in contact with the small-sized liquid cathode after the addition of non-ionic surfactants to electrolyte solutions // *Talanta.* 2013. V. 108. P. 74.
  12. *Yu J., Zhang Z., Lu Q., Sun D., Zhu S., Zhang X., Wang X., Yang W.* High-sensitivity determination of K, Ca, Na, and Mg in salt mines samples by atomic emission spectrometry with a miniaturized liquid cathode glow discharge // *J. Anal. Methods: Chem.* 2017. V. 2017. P. 1.
  13. *Shekhar R., Madhavi K., Meeravali N., Kumar S.* Determination of thallium at trace levels by electrolyte cathode discharge atomic emission spectrometry with improved sensitivity // *Anal. Methods.* 2014. V. 6. № 3. P. 732.
  14. *Ягов В.В., Гецина М.Л.* Влияние состава фонового электролита на интенсивность линий металлов в электрических разрядах с жидким электролитным катодом // *Журн. аналит. химии.* 2004. Т. 59. № 1. С. 73.
  15. *Yagov V.V., Korotkov A.S., Zhirkov A.A., Zuev B.K.* Pulsed atomization and excitation sources with solution electrodes for optical emission spectroscopy / *Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences.* Cham: Springer International Publishing, 2023. P. 517.
  16. *Decker C.G., Webb M.R.* Measurement of sample and plasma properties in solution-cathode glow discharge and effects of organic additives on these properties // *J. Anal. At. Spectrom.* 2015. V. 31. № 1. P. 311.
  17. *Doroski T.A., Webb M.R.* Signal enhancement in solution-cathode glow discharge – Optical emission spectrometry via low molecular weight organic compounds // *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 2013. V. 88. P. 40.
  18. *Swiderski K., Dzimitrowicz A., Jamroz P., Pohl P.* Influence of pH and low-molecular weight organic compounds in solution on selected spectroscopic and analytical parameters of flowing liquid anode atmospheric pressure glow discharge (FLA-APGD) for the optical emission spectrometric (OES) determination of Ag, Cd, and Pb // *J. Anal. At. Spectrom.* 2018. V. 33. № 3. P. 437.
  19. *Gorska M., Pohl P., Greda K.* The application of antioxidant compounds to minimize matrix effects in flowing liquid anode atmospheric pressure glow discharge optical emission spectrometry // *Microchem. J.* 2021. V. 164. Article 105975.
  20. *Greda K., Szymczycha-Madeja A., Pohl P.* Study and reduction of matrix effects in flowing liquid anode – Atmospheric pressure glow discharge – Optical emission spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2020. V. 1123. P. 81.
  21. *Ягов В.В., Коротков А.С., Жирков А.А., Погонин В.И., Зувев Б.К.* Портативный атомно-эмиссионный спектрометр для анализа растворов на основе капельно-искрового разряда // *Журн. аналит. химии.* 2019. Т. 74. № 3. С. 234.
  22. *Ягов В.В., Жирков А.А.* Аналитические возможности капельно-искрового спектрометра при вводе пробы в электролитный анод // *Журн. аналит. химии.* Т. 77. № 5. С. 427.
  23. *Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Кузнецов Ю.А.* Десорбция, стимулированная электронными возбуждениями // *Успехи физ. наук.* 1989. Т. 158. № 3. С. 389.