

СТАТЬЯ

УДК 504.5:556:543.421:546.881.4
DOI 10.17513/use.38370

**НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДА ВАНАДИЯ(IV)
КАК ПЕРМАНЕНТНЫЙ МОДИФИКАТОР
В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ
СПЕКТРОМЕТРИИ ПРИ АНАЛИЗЕ ШАХТНЫХ ВОД:
ПРЕИМУЩЕСТВА И ОГРАНИЧЕНИЯ**

¹Алемасова А.С., ²Шептун И.Г., ²Заболотный А.А., ²Грапенко О.Ю., ³Чебышев К.А.

¹ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», Донецк, e-mail: alemasovaa@gmail.com;

²ФГАУ ВО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, e-mail: sheptun@sfedu.ru;

³ФГАУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь,
e-mail: chebyshev.konst@mail.ru

Целью работы являлась разработка перманентного модификатора для анализа содержания металлов-токсикантов в шахтных водах. Предложен новый перманентный модификатор коллоидный раствор оксида ванадия(IV) для определения таллия методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии. На основании экспериментальных данных определено, что по способности термостабилизировать аналит коллоидный раствор оксида ванадия(IV) не уступает ванадату аммония в безматричных растворах, однако превосходит его в высокосолевой хлоридной матрице. Установлена эффективность предложенного модификатора для устранения матричных помех при анализе содержания металла-токсиканта таллия в шахтных водах методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии. Исследованы высокотемпературные процессы превращения перманентного химического модификатора – коллоидного раствора наночастиц оксида ванадия(IV) в графитовой печи. Установлено, что наночастицы ванадия значительно лучше удерживаются в печи до более высоких температур, чем в случае ранее используемого ионного раствора метаванадата аммония. Экспериментально подтверждено, что модификаторы в виде нанокластеров образуют более термостойкое покрытие атомизатора. С помощью метода рентгеновской дифракции установлено, что после обжига образуются нанокластеры из карбида ванадия кубической сингонии с пространственной группой *Fm-3m*, которые и являются футеровкой графитового атомизатора.

Ключевые слова: анализ шахтных вод, электротермическая атомная абсорбция, наночастицы ванадия, перманентный модификатор, таллий

Работа выполнена в рамках государственного задания № 124012400348-9 «Новые аналитические формы при эколого-аналитическом мониторинге металлов-токсикантов» FRRE-2023-0016 Донецкий государственный университет.

**VANADIUM(IV) OXIDE NANOPARTICLES AS A PERMANENT MODIFIER
IN ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY
OF MINE WATER ANALYSIS: ADVANTAGES AND LIMITS**

¹Alemasova A.S., ²Sheptun I.G., ²Zabolotnyi A.A., ²Grapenko O.Yu.,

³Chebyshev K.A.

¹Donetsk State University, Donetsk, e-mail: alemasovaa@gmail.com;

²Southern Federal University, Rostov-on-Don, e-mail: sheptun@sfedu.ru;

³North-Caucasus Federal University, Stavropol, e-mail: chebyshev.konst@mail.ru

The aim of the work is to develop a permanent modifier for the analysis of toxic metals in mine waters. A new permanent modifier, a colloidal solution of vanadium(IV) oxide, is proposed for determining thallium by electrothermal atomic absorption spectrometry. Based on experimental data, it was determined that the ability to thermally stabilize the analyte colloidal solution of vanadium(IV) oxide is not inferior to ammonium vanadate in matrix-free solutions, but is superior to it in a high-salt chloride matrix. The efficiency of the proposed modifier for eliminating matrix interference in the analysis of the toxic metal thallium in mine waters by electrothermal atomic absorption spectrometry was established. High-temperature processes of transformation of a permanent chemical modifier – a colloidal solution of vanadium(IV) oxide nanoparticles in a graphite furnace were studied. It was found that vanadium nanoparticles are retained in the furnace much better at higher temperatures than in the case of the previously used ionic solution ammonium metavanadate. It was experimentally confirmed that modifiers in the form of nanoclusters form a more heat-resistant coating of the atomizer. Using the X-ray diffraction method, it was found that after firing, nanoclusters of vanadium carbide of cubic syngony with the space group *Fm-3m* are formed, which are the lining of the graphite atomizer.

Keywords: mine water analysis, electrothermal atomic absorption, vanadium nanoparticles, permanent modifier, thallium

The work was carried out within the framework of the state assignment No. 124012400348-9 “New analytical forms in ecological-analytical monitoring of toxic metals” FRRE-2023-0016 Donetsk State University.

Введение

Донбасс является маловодным индустриальным регионом. Для водоснабжения региона был построен канал Северский Донец-Донбасс, который из-за боевых действий разрушен, подача воды по каналу остановлена. Сейчас регион снабжается водой из водохранилищ и водовода Дон-Донбасс, но его пропускной способности недостаточно, вода подается по графику [1]. В настоящее время существуют проекты расширения источников водоснабжения за счет использования шахтных вод [2, 3]. Шахтная вода является сложным аналитическим объектом [4, 5], содержит большое количество солей, которые в свою очередь оказывают матричные помехи при определении содержания тяжелых металлов методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (ЭТААС) [6, 7]. Использование химических модификаторов в ЭТААС является неотъемлемым компонентом методов минимизации матричных помех [6, 8]. Модификаторы способствуют сохранению аналита до более высоких температур во время стадии пиролиза, позволяющей устранить матричные помехи [9]. Из химических элементов, применяемых в качестве перманентных модификаторов, карбиды тугоплавких металлов менее эффективны, чем металлы платиновой группы, но они позволяют достигать приемлемых пределов обнаружения и их стоимость значительно ниже. Ранее [10, 11], соединения ванадия(V) уже использовались в качестве перманентного модификатора в ЭТААС, модификатор вносили в кювету в виде аммиачного раствора NH_4VO_3 и виде водного раствора V_2O_5 ($\text{pH} > 9$, аммиачный раствор) для определения 25 легко- и среднелетучих элементов, в данных работах была установлена высокая термостабилизационная способность соединений ванадия(V), особенно в смеси с палладием, и указаны широкие возможности применения соединений ванадия в ЭТААС [10, 11]. Ванадий относится к тугоплавким элементам и образует устойчивые тугоплавкие карбиды, но сам ванадий определяется методом ЭТААС довольно редко.

Целью настоящей работы является разработка перманентного модификатора для анализа содержания металлов-токсикантов в шахтных водах с помощью метода ЭТААС.

Материалы и методы исследования

Растворы наночастиц способны образовывать равномерные пленки на поверхности различных изделий, что позволяет устранить проблему неравномерного по-

крытия поверхности [12]. Оксиды ванадия образуют коллоидные растворы, при нанесении которых на поверхность образуются равномерные пленки. Именно это свойство обуславливает эффективность применения наночастиц оксида ванадия в качестве перманентных модификаторов. Раствор для покрытия поверхности атомизатора, содержащий наночастицы оксида ванадия, синтезировался согласно методике, описанной в работе [13]; водный раствор метаванадата аммония 1 г/л готовили из метаванадата аммония (CAS No.: 7803-55-6). Размер синтезированных наночастиц определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-200A JEOL при ускоряющем напряжении 200 кВ. Данные порошковой рентгенограммы были получены с использованием дифрактометра ДРОН-3М с электронным управлением, с установленным Ni – фильтром для Cu K α излучения. Для фазового анализа использовали программу Match с базой данных PDF-2 (ICCD). Для уточнения структуры методом Ле-Бейла использовали массив данных, полученных путем сканирования образца в диапазоне углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ со скоростью $2^\circ (2\theta)/\text{мин}$. Полученные данные анализировали в программе FULLPROF.2k [14] с использованием графического интерфейса WinPLOTR [15]. В качестве исходных данных для уточнения кристаллической структуры полученных соединений были взяты данные для VC [16]. ЭТААС анализ проводился на спектрофотометре Сатурн 3 с электротермическим атомизатором Графит 2. В качестве источников резонансного излучения использовали лампы с полым катодом типа ЛСП-1 и безэлектродные лампы ВСБ-2, для устранения неселективных помех использовали дейтериевый корректор фона, объем аликвоты 20 мкл. Для определения характеристической массы в мерную колбу вместимостью 10 мл вносили аликвоту стандартного раствора таллия(III) (GSO 6081) с тем, чтобы его итоговая концентрация составила 100 мкг/л, разбавляли до метки водой и тщательно перемешивали. Аликвоту 20 мкл приготовленного раствора дозировали на платформу с пиролитическим покрытием в графитовой печи и проводили измерение аналитического сигнала. Использовали интегральную интенсивность сигналов.

Результаты исследования и их обсуждение

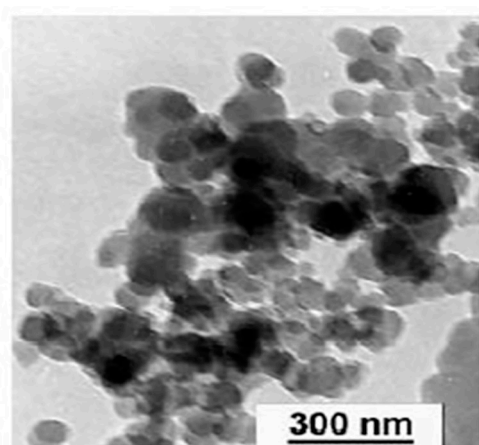
Для определения размера наночастиц в растворе использовали метод просвечива-

ющей электронной микроскопии. Полученные фотографии представлены на рис. 1а, из которых следует, что размер частиц составляет от 20 до 100 нм; растворы показали стабильность в течение 30 дней. Дополнительным фактором, подтверждающим получение именно коллоидного раствора оксида ванадия, является наблюдение образования конуса Тиндала [17] в полученных растворах, данное свойство использовалось в качестве экспресс-метода подтверждения образования наночастиц оксида ванадия. Каждый раз перед проведением измерений раствор помещали в тонкостенный стакан и при пропускании через него сфокусированного светового пучка (использовали лазерную указку) наблюдали светлый конус на тёмном фоне – конус Тиндала (рис. 1б).

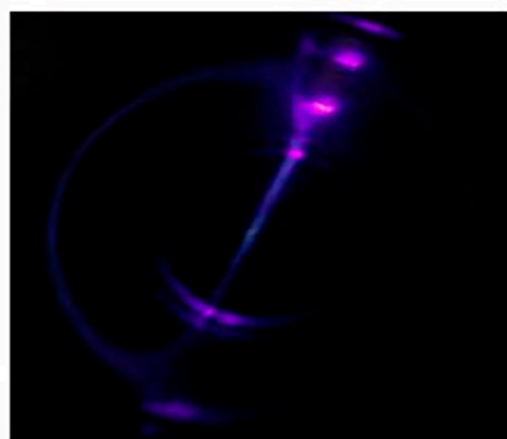
При использовании соединений ванадия в качестве перманентного модификатора покрытие рабочей поверхности графитового атомизатора должно оставаться стабильным на протяжении как можно большего числа циклов измерений. Для установления термической стабильности покрытия провели эксперимент по определению наличия атомного пара ванадия в газовой фазе. В графитовый атомизатор дозировали равные количества ванадия в виде раствора наночастиц VO_2 , проводили высушивание растворителя при $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 секунд и пиролиз при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 минуты для образования карбидов, далее печь резко нагревали до температуры атомизации. Такой же эксперимент был выполнен для описанного в литературе [10] истинного раствора NH_4VO_3 , на основе чего были

построены кривые атомизации соединений ванадия (зависимость абсорбционности ванадия от температуры) (рис. 2).

Данные, представленные на рисунке 2, свидетельствуют о том, что для каждой заданной температуры атомизации значения абсорбционности ванадия больше для покрытия из метаванадата аммония, чем из раствора оксида ванадия(IV). Следовательно, соединения ванадия, образованные на графитовой поверхности атомизатора из раствора оксида ванадия(IV), удаляются из печи значительно хуже. Именно это требование (стойкость покрытия) является определяющим для перманентных модификаторов. Если принять, что в результате обжига химический состав покрытия графитовой поверхности идентичен, то наблюдаемый факт можно объяснить кинетикой процесса испарения, различием в структуре модифицирующего покрытия и состоянием поверхности платформы графитового атомизатора. Следует также учесть взаимодействия ванадия с углеродом [18]. В случае, когда раствор, используемый для получения модифицирующего покрытия, представляет собой раствор ионов, тогда вещество образует монослой. В случае раствора наночастиц после удаления растворителя образуются нанокластеры. При испарении соединений модификатора из нанокластеров, образовавшихся на стенке печи/платформы, энергия активации больше, чем при испарении атомов из монослоя, поскольку для разрушения связей между атомами нанокластера требуется дополнительная энергия [19].



а



б

Рис. 1. Микрофотографии частиц коллоидного оксида ванадия (IV) (а);
Конус Тиндала в полученном растворе на темном фоне (б)

Источник: составлено авторами

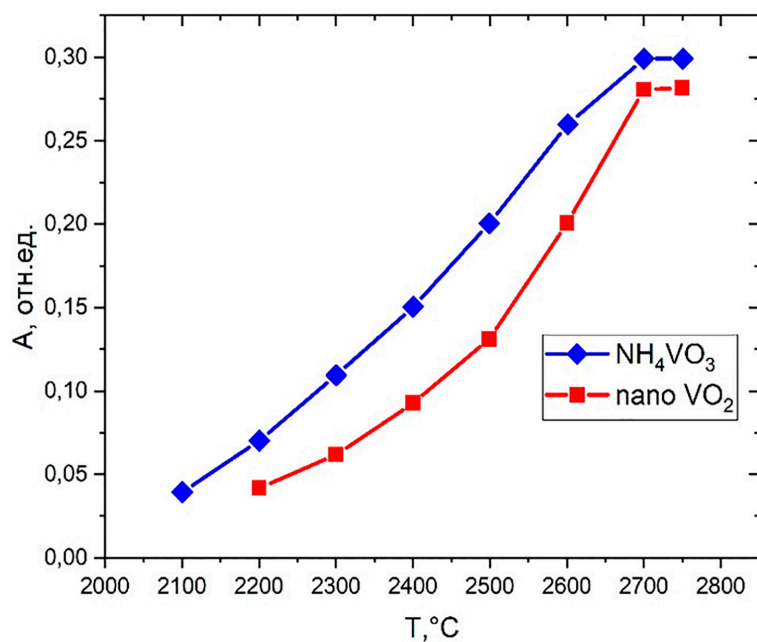


Рис. 2. Кривые атомизации соединений ванадия: модификатор на основе коллоидного раствора оксида ванадия(IV) (красная кривая); модификатор метаванадат аммония (синяя кривая)
 Источник: составлено авторами

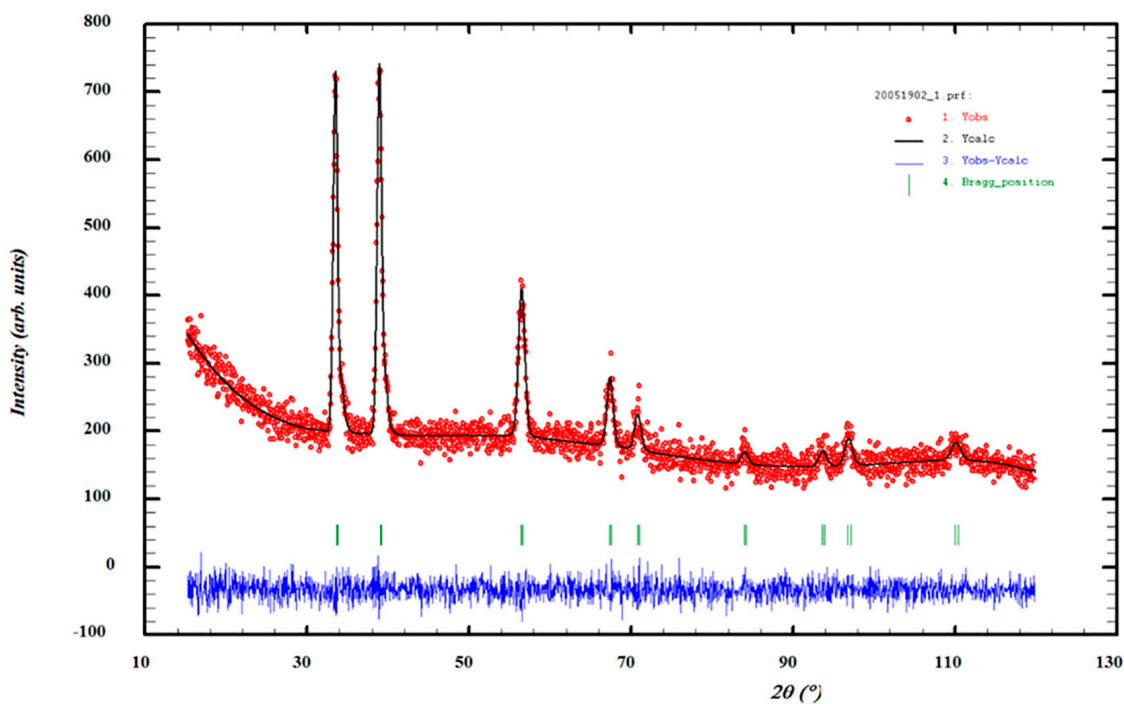


Рис. 3. Данные рентгеновской дифракции (красные точки) и рассчитанная дифракционная модель по методу Ле-Бейла (черная линия) для нанопорошка модифицирующего покрытия
 Источник: составлено авторами

Для понимания термохимического превращения, происходящего в атомизаторе с модифицирующим покрытием на основе наночастиц оксида ванадия(IV), были смоделированы термохимические превращения, протекающие при получении такого покрытия. В графитовый атомизатор внеслись равные количества ванадия в виде

делированы термохимические превращения, протекающие при получении такого покрытия. В графитовый атомизатор внеслись равные количества ванадия в виде

раствора наночастиц VO_2 , проводили высушивание растворителя при 150°C в течение 30 секунд и пиролиз при 1100°C в течение 1 минуты для образования карбидов, далее печь резко нагревали до температуры 1500°C с целью удаления примесей, что ниже температуры образования атомного пара ванадия, после чего атомизатор охлаждали, извлекали платформу и покрытие счищали шпателем. Данную операцию повторяли до получения достаточного количества порошка, необходимого для проведения рентген-дифракционных исследований.

На рисунке 3 показана рентгеновская дифрактограмма порошка модифицирующего покрытия.

На основании результатов фазового анализа установлено, что наблюдаемые отражения соответствуют фазе карбида ванадия VC [16]. Решение структурной модели было выполнено с использованием алгоритма Ле-Бейла. Установлено, что данная фаза кристаллизуется по типу NaCl в кубической сингонии с пространственной группой $Fm-3m(225)$. Параметр кубической элементарной ячейки равен $a = 4.182(5) \text{ \AA}$. Сильный фоновый шум, как видно из рисунка 3, а также слабая интенсивность линий рефлексов указывают на низкую кристалличность фазы, что косвенно свидетельствует об образовании именно наночастиц карбида

ванадия VC . Кроме того, асимметрия рефлексов и их уширение связано с размерной неоднородностью карбида ванадия VC , что хорошо согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1а).

Эффективность нового модификатора оценивали на примере атомно-абсорбционного определения таллия, суперэкоотоксиканта минерализованных шахтных вод, который относится к легколетучим элементам в ЭТААС. Экологическая опасность таллия в шахтных водах, обусловлена его токсичностью для животных и человека в крайне малых дозах. Таллий является одним из микроэлементов токсикантов в углях, его содержание в углях в среднем принимают $0,1-0,5 \text{ г/т}$ [20].

Одной из важных метрологических характеристик химического модификатора является его термостабилизирующая способность. Высокая термостабилизирующая способность модификатора позволяет увеличить температуру пиролиза без потерь аналита, что способствует более полному удалению матрицы. Термостабилизирующую способность принято характеризовать максимально допустимой температурой пиролиза, которую экспериментально определяют из кривых пиролиза. Экспериментально были измерены и построены кривые пиролиза, которые приведены на рисунке 4.

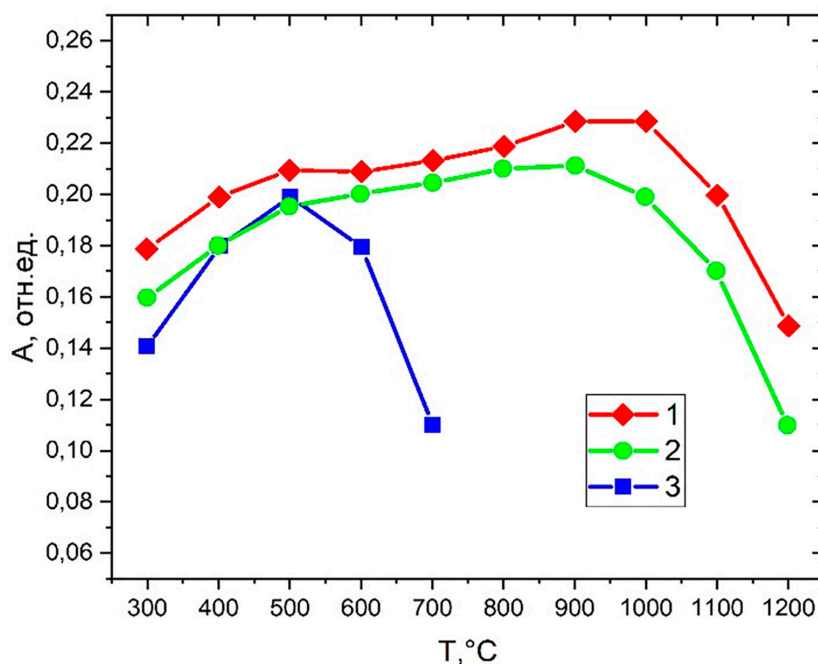


Рис. 4. Кривые пиролиза соединений таллия: 1 – с модификатором коллоидным раствором оксида ванадия(IV); 2 – с модификатором NH_4VO_3 ; 3 – без модификатора
Источник: составлено авторами

Исходя из кривых пиролиза, можно утверждать, что предложенный модификатор более эффективно термически стабилизирует таллий, чем метаванадат аммония и позволяет увеличить допустимую температуру на стадии пиролиза на 400 °С. Исследуемый модификатор оказывает значительное влияние на чувствительность атомно-абсорбционного определения. Основным параметром, описывающим данное влияние, является характеристическая масса элемента. Рассчитанные значение характеристической массы $m_{\text{хар}}$ и относительное стандартное отклонение результатов измерения абсорбционности S_r представлены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние химического модификатора на чувствительность и сходимость ЭТААС определения таллия в безматричных растворах

Химический модификатор	$m_{\text{хар}}$, пг	S_r
Без модификатора	20	0,03
Раствор NH_4VO_3	22	0,03
Коллоидный раствор оксида ванадия(IV)	13	0,03

Таблица 2

Влияние химических модификаторов на чувствительность и сходимость результатов ЭТААС определения таллия в хлоридной матрице (50 мкг в 20 мкл)

Химический модификатор	$m_{\text{хар}}$, пг	S_r
Без модификатора	95	0,06
Раствор NH_4VO_3	19	0,05
Коллоидный раствор нано оксида ванадия(IV)	17	0,07

Полученные значения характеристической массы для таллия примерно в два раза хуже, чем теоретически рассчитанное значение 10,2 пг [21]. Однако экспериментально эти значения характеристической массы не достигаются даже на современных приборах с полной оптимизацией всех параметров. Так, в работе [22] приводится значение характеристической массы таллия 19 пг, которое примерно в 2 раза больше теоретически возможного.

Аналогичные исследования были проведены для выяснения толерантности мо-

дификаторов на основе соединений ванадия к хлоридной матрице NaCl. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Из данных таблицы 2 следует, что коллоидный раствор нанооксида ванадия(IV) демонстрирует высокую способность к подавлению мешающего влияния высокосолевого хлоридной матрицы. Таким образом, предложенный новый перманентный химический модификатор – коллоидный раствор наночастиц оксида ванадия(IV) – превосходит метаванадат аммония по способности термически стабилизировать легколетучий таллий, соизмерим с ним по сходимости результатов и по чувствительности определения.

Выводы

1. Исследованы высокотемпературные процессы превращения перманентного химического модификатора – коллоидного раствора наночастиц оксида ванадия(IV) в графитовой печи. Соединения наночастиц ванадия значительно лучше удерживаются в печи до более высоких температур, чем в случае ранее используемого NH_4VO_3 , образуя более термостойкое покрытие. Рентгенограмма покрытия платформы позволяет утверждать, что после обжига образуются нанокластеры из карбида ванадия VC кубической сингонии с пространственной группой $Fm-3m(225)$.

2. Предложен новый перманентный модификатор коллоидный раствор оксида V(IV) для ЭТААС определения Tl. По способности термически стабилизировать аналит новый модификатор превосходит NH_4VO_3 ; по чувствительности и сходимости результатов измерения аналитического сигнала коллоидный раствор оксида V(IV) не уступает ванадату аммония в безматричных растворах, однако превосходит его в высокосолевого хлоридной матрице.

3. Новый модификатор может быть применен при прямом определении содержания суперэкоотоксиканта таллия, методом ЭТААС в высокосолевого шахтной воде, что является актуальной задачей для обеспечения гидроэкологической безопасности водопользования и водопотребления, планирования хозяйственной деятельности на территории Донбасса при поиске альтернативных источников водоснабжения вододефицитного региона.

Список литературы

1. Актуальный поадресный график подачи воды в Донецке от 25.12.2024 // Донецкое Агентство Новостей

- [Электронный ресурс]. URL: <https://dan-news.ru/official/aktualnyj-roadresnyj-grafik-podachi-vody-v-donecke/> (дата обращения: 18.12.2024).
2. Дрозд Г.Я. О шахтных водах Донбасса как альтернативном источнике водоснабжения // Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля. 2020. № 12. С. 57-67.
 3. Фаткулина А.В. Создание экологически чистых технологий очистки шахтных вод // Экология промышленного производства. 2019. № 1. С. 24-27.
 4. Liu Y., Wang P., Gojenko B., Yu J., Wei L., Luo D., Xiao T., A review of water pollution arising from agriculture and mining activities in Central Asia: Facts, causes and effects // Environmental Pollution. 2021. Vol. 291. P. 118209. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.118209.
 5. Zhang C., Wang F., Bai Q., Underground space utilization of coalmines in China: A review of underground water reservoir construction // Tunnelling and Underground Space Technology. 2021. Vol. 107. P. 103657. DOI: 10.1016/j.tust.2020.103657.
 6. Мещанинова Н.В., Алемасова А.С. Химическая модификация концентратов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // Аналитика и контроль. 2006. № 1. С. 3-16.
 7. Jiang C., Zhao Q., Zheng L., Chen X., Li C., Ren M., Distribution, source and health risk assessment based on the Monte Carlo method of heavy metals in shallow groundwater in an area affected by mining activities, China // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2021. Vol. 224. P. 112679. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.112679.
 8. Acar O., The use of chemical modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry // Applied Spectroscopy Reviews. 2024. Vol. 59, Is. 3. P. 340-354. DOI: 10.1080/05704928.2022.2147537.
 9. Ruiz F., Benzo Z., Garaboto Á., Salas J., Brito J.L., XPS characterization of vanadium carbide species formed during the atomization process in electrothermal atomic absorption spectroscopy // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2022. Vol. 37. Is. 3. P. 668-676. DOI: 10.1039/D1JA00323B.
 10. Tsalev D.L., Dimitrov T.A., Mandjukov P.B., Study of vanadium(V) as a chemical modifier in electrothermal atomisation atomic absorption spectrometry // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 1990. Vol. 5, Is. 3. P. 189-194. DOI: 10.1039/JA9900500189.
 11. Алемасова А.С., Шептун И.Г. Перманентный модификатор на основе коллоидного раствора оксида ванадия (IV)-преимущества и ограничения // Донецкие чтения 2020: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности. 2020. С. 11-13.
 12. Volynsky A.B. Graphite atomizers modified with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry. II. Practical aspects // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 1998. Vol. 53, Is. 12. P. 1607-1644. DOI: 10.1016/S0584-8547(98)00221-3.
 13. Шептун И.Г., Дмитрук Н.П. Определение размеров наночастиц методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. 2016. № 3. С. 71-75.
 14. Arcelus O., Rodríguez-Carvajal J., Katcho N.A., Reynaud M., Black A.P., Chatzogiannakis D., Frontera C., Serrano-Sevillano J., Ismail M., Carrasco J., Fauth F., Palacin M.R., Casas-Cabanas M., FullProfAPP: a graphical user interface for the streamlined automation of powder diffraction data analysis // Applied Crystallography. 2024. Vol. 57. Is. 5. P. 1676-1690. DOI: 10.1107/S1600576724006885.
 15. Flores-Cano D.A., Chino-Quispe A.R., Rueda-Vellamin R., Ocampo-Anticona J.A., González J.C., Ramos-Guivar J.A., Fifty years of Rietveld refinement: Methodology and guidelines in superconductors and functional magnetic nanoadsorbents // Revista de Investigación de Física. 2021. Vol. 24. P. 39-48. DOI: 10.15381/rif.v24i3.21028.
 16. Kurlov A.S., Gusev A.I., Gerasimov E.Yu., Bobrikov I.A., Balagurov A.M., Rempel A.A., Nanocrystalline ordered vanadium carbide: Superlattice and nanostructure // Superlattices and Microstructures. 2016. Vol. 90. P. 148-164. DOI: 10.1016/j.spmi.2015.12.006.
 17. Беляцкая А.В., Елагина А.О., Краснюк И.И., Краснюк И.И., Степанова О.И. Изучение механизмов повышения растворимости фуразолидона из твердой дисперсии с поливинилпирролидоном // Современные достижения фармацевтической науки и практики. 2019. С. 136-139.
 18. Tsalev D.L., Slaveykova V.I. Chemical modification in electrothermal atomic absorption spectrometry. Organization and classification of data by multivariate methods. Invited lecture // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 1992. Vol. 7, Is. 2. P. 147-153. DOI: 10.1039/JA9920700147.
 19. Butcher D.J. Innovations and developments in graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) // Applied Spectroscopy Reviews. 2023. Vol. 58. Is. 1. P. 65-82. DOI: 10.1080/05704928.2021.1919896.
 20. Жаров Ю.Н. Изучение и оценка токсичных микроэлементов в товарных энергетических углях России // Горный информационно-аналитический бюллетень. 1995. № 5. С. 54-56.
 21. Львов Б.В. Теоретический расчет чувствительности измерений в атомно-абсорбционной спектроскопии с температурно-стабилизированной печью с платформой // Журнал аналитической химии. 1989. Т. 4, № 5. С. 802-809.
 22. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J.R. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 1992. Vol. 7, Is. 8. P. 1257-1271. DOI: 10.1039/JA9920701257.