DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-63-68>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ЖИДКИХ ПРОБАХ С ОРГАНИЧЕСКОЙ ОСНОВОЙ МЕТОДОМ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

© Сергей Сергеевич Савинов^{1*}, Анна Денисовна Титова^{1,2},
Николай Александрович Зверьков^{1,3},
Анатолий Иванович Дробышев¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9; *e-mail: s.s.savinov@spbu.ru

² НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», Россия, 191015, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., д. 49.

³ Национальный исследовательский университет ИТМО, Россия, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский просп., д. 49

*Статья поступила 9 октября 2021 г. Поступила после доработки 9 октября 2021 г.
Принята к публикации 24 ноября 2021 г.*

Оптимизированы условия проведения анализа жидких проб способом сухого остатка методом атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектра в дуге переменного тока с использованием спектрометра МФС-8, модернизированного фотодиодной линейкой МАЭС. Показано, что оптимизация таких параметров, как форма электрода, способ расчета интенсивности спектральной линии и время базовой экспозиции, приводит к расширению рабочего диапазона градуировочных графиков. Параметры дуговой плазмы (температура и концентрация электронов) аналогичны при возбуждении спектров сухих остатков водных растворов, слюны, сыворотки крови и сухого вина. Это делает возможным прямое (без минерализации) определение микроэлементов в данных пробах с пределами обнаружения на уровне мкг/л. При нанесении на электрод пробы растительного масла, оно, вероятно, впитывается вглубь и не поступает полностью в дуговую плазму, из-за чего прямой анализ невозможен. Тем не менее определение микроэлементов способом сухого остатка возможно в маслах после кислотного разложения пробы.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектроскопия; дуговой разряд; МАЭС; базовая экспозиция; твердотельный детектор; биологические жидкости.

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN LIQUID SAMPLES WITH ORGANIC MATRIX BY ARC ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY

© Sergey S. Savinov^{1*}, Anna D. Titova^{1,2}, Nikolai A. Zverkov^{1,3}, Anatoly I. Drobyshev¹

¹ Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, 7/9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russia; *e-mail: s.s.savinov@spbu.ru

² National Research Center Kurchatov Institute — “Prometey” Central Research Institute of Structural Materials, 49, Shpalernaya ul., St. Petersburg, 191015, Russia.

³ ITMO University, 49, Kronverksky prosp., St. Petersburg, 197101, Russia.

Received October 9, 2021. Revised October 9, 2021. Accepted November 24, 2021.

Conditions for the analysis of liquid samples on a MFS-8 spectrometer upgraded with a MAES photodiode array by arc atomic emission spectrometry with dry residue technique are specified. It is shown that optimization of the electrode shape along with the method of calculating the intensity of the spectral line and time of the base exposure leads to the expansion of the operating range of calibration curves. The arc plasma parameters (temperature and electron density) are similar when the spectra of dry residues of aqueous solutions, saliva, blood serum, and dry wine are excited. This provides direct (without digestion) determination of trace elements in these samples with the detection limits at a level of µg/liter. When a sample of vegetable oil is deposited on the electrode, it is likely to be absorbed in depth and does not enter the arc plasma in full, which makes the direct analysis impossible. Nevertheless, the determination of trace elements in oils by the dry residue technique is possible after acid digestion of the sample.

Keywords: atomic emission spectrometry; arc discharge; MAES; base exposure time; solid-state detector; biofluids.

Рис. 1. Сечения использованных электродов: верхний электрод – конус (а), нижние: «лунка» (b), «усеченный» (c), «усеченная лунка» (d)

Fig. 1. Cross-sections of the electrodes: cone-shaped upper electrode (a), bottom electrodes – “hole” (b), “truncated” (c), “truncated hole” (d)

Введение

Определение макро- и микроэлементов в биологических объектах и продуктах питания является важной задачей современной аналитической химии, а также медицины и контроля качества. Для решения данных задач наиболее широко используют различные спектральные методы, включая атомно-эмиссионную спектрометрию и масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционную спектрометрию с атомизацией в пламени и электротермической атомизацией [1, 2]. Однако данным методам свойственны матричные влияния, из-за чего пробоподготовка зачастую является необходимой. Для этого пробу подвергают кислотной минерализации с нагреванием на электроплите или в микроволновой печи [3 – 7]. Хотя в этом случае удастся полностью разрушить органическую матрицу, данный этап не только увеличивает время и трудоемкость анализа, но может привести к неконтролируемым ошибкам из-за потерь аналитов или внесения примесей. Альтернативный подход заключается в предварительном разбавлении пробы [8 – 13]. Его несомненным достоинством является простота пробоподготовки, однако значительное разбавление приводит к ухудшению пределов обнаружения. Кроме того, в случае анализа слюны перед разбавлением пробы центрифугируют, что приводит к искажению результатов по сравнению с анализом цельной слюны [14, 15].

Альтернативой указанным методам может служить дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия, позволяющая анализировать жидкие пробы способом сухого остатка [16, 17]. Использование высокоинформативной системы фотодиодной регистрации дает возможность в общем случае увеличить скорость проведения анали-

за. Однако в связи с меньшей пороговой чувствительностью полупроводникового детектора по сравнению с фотоэлектронным умножителем требуется исследование способа получения и обработки аналитического сигнала и путей увеличения интенсивности излучения. В этом заключалась цель данной работы наряду с апробацией предлагаемого подхода в анализе реальных объектов с органической основой.

Экспериментальная часть

Для определения концентраций элементов была использована методика атомно-эмиссионного спектрального анализа малых объемов жидких проб с возбуждением спектра сухого остатка пробы с торца угольного электрода в дуге переменного тока [14]. На торце электродов, изготовленных из стержней класса F (Карботек, Россия) и предварительно обожженных, выпаривали 20 мкл раствора (0,3 %) полистирола в толуоле (осч, «Вектон», Россия) для создания защитной пленки. На подготовленные электроды последовательно наносили и высушивали под ИК-лампой капли (по 10 мкл каждая) исследуемых растворов. Затем аналогично наносили 10 мкл раствора NaCl (15 г/л), приготовленного с использованием NaCl осч (Merck, Германия) и деионизированной воды. Спектры регистрировали с использованием установки МФС-8 (ЛОМО, Россия) с шириной входной щели спектрографа 50 мкм для увеличения интенсивности регистрируемых линий [18]. В качестве детектора использовали многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС (ВМК-Оптоэлектроника, Россия), регистрирующий цифровое изображение спектра в интервале длин волн 197 – 343 нм [19 – 21]. Электропитание дугового разряда осуществлялось от генератора ИВС-28 (АОМЗ, Россия) при силе тока 20 А в течение 20 с. Концентрации элементов определяли по градуировочным графикам, построенным с использованием стандартных водных растворов солей элементов (Merck, Германия).

Обсуждение результатов

Используемые угольные электроды нарезали из стержней и обрабатывали с помощью фигурных резцов (фрез) соответствующих форм. Поскольку форма электрода влияет на скорость испарения с него сухого остатка пробы, данное влияние было изучено экспериментально. Верхнему электроду придавали форму конуса, торцевая часть нижнего электрода, на который наносили каплю пробы, была различной формы (рис. 1). На каждый из трех типов нижних электродов наносили одинаковое количество анализируемого водного раствора солей элементов и

Рис. 2. Гистограммы интенсивностей I спектральных линий ряда элементов при возбуждении спектров сухих остатков с торца электродов разной формы

Fig. 2. Histograms of the intensities I of the spectral lines of several elements upon excitation of the spectra of dry residues from the end of the electrode of different shape

регистрировали спектры при идентичных условиях. Как видно из представленных данных (рис. 2), для типов электрода «усеченный» и «усеченная лунка» наблюдаются более высокие значения аналитического сигнала, причем при использовании последнего наносить на него капли пробы для получения сухого остатка намного удобнее. Поэтому для анализа использовали нижний электрод в форме «усеченной лунки».

Важным достоинством фотодиодной регистрации спектра является возможность автоматического учета уровня светового потока фона под спектральной линией, т.е. измерения «чистой» интенсивности. Это позволяет расширить диапазон линейности градуировочного графика в область малых содержаний и уменьшить пределы обнаружения [22]. Выполнить подобную коррекцию сигнала при регистрации с помощью фотоэлектронного умножителя невозможно, а в фотоспектрографии для этого требуются преобразования измеряемых плотностей почернений спектральных линий и фона. Фоновое излучение при возбуждении спектров в дуговом разряде между угольными электродами при большой силе тока имеет «структуру», которая сохраняется как в спектрах сухих остатков водных растворов, так и реальных биологических проб. Учет фонового излучения можно проводить несколькими способами (рис. 3). При больших содержаниях элемента в пробе вычитание фонового излучения, усредненного по трем точкам с обеих сторон спектральной линии, и вычитание минимального значения фонового излучения под спектральной линией дают практически идентичный аналитический сигнал. Однако при уменьшении концентрации элемента усреднение фонового излучения начинает занижать итоговый аналитический сигнал. Когда интенсивность становится очень малой, усреднение не позволяет выделить спектральную линию из «кажущихся» флуктуаций

Рис. 3. Способ учета фонового излучения путем вычитания его усредненного (а) и минимального (б) значений

Fig. 3. An allowance for background radiation by subtraction of the average (a) and minimum (b) values

фонового излучения. Вычитание же минимального значения фонового излучения позволяет распространить диапазон линейности градуировочного графика на область малых содержаний.

Поскольку размер каждого фотодиода (пикселя) твердотельного детектора достаточно мал, на нем фокусируется световой поток в очень узком диапазоне длин волн. В результате можно наблюдать контур спектральной линии и использовать в качестве аналитического сигнала интенсивность по одному пикселю в центре линии, по нескольким пикселям или интегральную интенсивность по всему контуру линии. В последнем случае удастся расширить диапазон линейности градуировочных графиков в область больших содержаний, а также улучшить воспроизводимость результатов в области малых содержаний [22].

Регистрация спектра с помощью МАЭС предполагает установку времени базовой экспозиции, в течение которого происходит накопление фотоэлектрического заряда на каждом пикселе фотодиодного детектора с последующей передачей информации об этом заряде в компьютер. При анализе способом сухого остатка интенсивность спектральных линий в течение полной экспозиции проходит через максимум, когда элемент поступает в плазму. Для учета «импульсного» характера поступления элемента в плазму в качестве аналитического сигнала использовали суммарную (за время полной экспозиции) интенсивность спектральных линий. Увеличение времени базовой экспозиции сначала приводит к росту регистрируемой интенсивности. При этом флуктуации фона выражены слабее, в результате отношение сигнал/шум также возрастает.

Однако возможности увеличения времени базовой экспозиции ограничены максимально возможным количеством заряда, который способен накапливать каждый фотодиод. При регистрации спектров сухих остатков реальных проб биологических жидкостей обнаружено, что для ряда элементов (Na, Mg, Ca, Si, P) в связи с их высоким содержанием в пробах происходит «зашкаливание» значений интенсивности наиболее

Рис. 4. Вид аналитической линии Mg 279,54 нм, зарегистрированной при возбуждении спектра пробы слюны со временем базовой экспозиции 0,5 (а) и 2 с (б)

Fig. 4. The analytical line Mg 279.54 nm recorded upon excitation of the spectrum of a saliva sample with a base exposure time of 0.5 (a) and 2 sec (b)

сильных спектральных линий (рис. 4), из-за чего они становятся непригодными к использованию в качестве аналитических. Однако данные элементы имеют более слабые «незашкаливающие» линии, что позволяет использовать большие времена базовой экспозиции для снижения пределов обнаружения прочих элементов. В качестве оптимального было выбрано время базовой экспозиции 2 с.

Описанные выше подходы, а также использование большой силы тока дугового разряда (20 А) и значительного количества спектрального буфера на торце электрода (0,15 мг NaCl) позволяют увеличить отношение сигнал/шум. Концентрационные пределы обнаружения, рассчитанные по 3s-критерию (s — стандартное отклонение аналитического сигнала в контрольном опыте при $n = 8$) при нанесении на торец электрода 150 мкл пробы, составили (мкг/л): Ag — 0,5, Al — 0,07, Ca — 0,7, Cd — 0,2, Cr — 2, Cu — 0,2, Fe — 0,7, Mg — 0,7, Mn — 0,07, P — 70, Pb — 4, Si — 200, Ti — 13, Zn — 0,3. Полученные пределы обнаружения, естественно, зависят от наносимого объема пробы, который определяется, в том числе, возможностью получения тонкого равномерного слоя сухого остатка.

Параметры плазмы (температура T и концентрация электронов N_e) дугового разряда при возбуждении спектров проб различной природы

Plasma parameters (temperature T and electron density N_e) of an arc discharge upon excitation of spectra of various samples

Проба	T , К	N_e , см ⁻³
Водный раствор	4800 ± 400	(11 ± 6) · 10 ¹³
Слюна	4700 ± 400	(10 ± 5) · 10 ¹³
Сыворотка крови	4800 ± 400	(13 ± 6) · 10 ¹³
Красное сухое вино	4900 ± 400	(12 ± 5) · 10 ¹³

Использование большой силы тока и спектрального буфера также позволяет нивелировать влияние органической матрицы. Поскольку данное влияние при анализе сухих остатков в дуге переменного тока проявляется прежде всего в изменении параметров плазмы, они были определены экспериментально для нескольких случаев: водный раствор, пробы слюны, сыворотки крови, красного сухого вина. Для расчета температуры плазмы использовали графический метод Орнштейна по линиям Fe, концентрацию электронов рассчитывали из соотношения интенсивностей атомной и ионной линий Mg. Как видно из представленных в таблице данных, для всех проб параметры плазмы отличаются незначимо, что свидетельствует об отсутствии влияния на них макросостава проб.

При анализе реальных образцов также оценили правильность результатов с использованием различных подходов. В частности, для слюны проводили сравнительный анализ методами разбавления и добавки, показавший удовлетворительные результаты. Кроме того, при анализе слюны на торец электрода наносили различные объемы пробы (100, 150 и 200 мкл), получение сходящихся результатов дополнительно подтвердило отсутствие влияния макросостава на результаты анализа [14].

Предлагаемый подход был также апробирован при анализе образцов растительных масел. Однако процесс испарения капли пробы с торца электрода отличался от процесса для водных растворов и биологических жидкостей, что, по-видимому, связано с недостаточной эффективностью защитной полистирольной пленки и проникновением пробы вглубь электрода. Хотя в этом случае в зарегистрированных спектрах наблюдаются линии микроэлементов (т.е. подход пригоден для качественного анализа), для количественного анализа предпочтительно проводить кислотное разложение. Как показано на рис. 5, различные схемы минерализации дают согласующиеся результаты при определении микроэлементов в растительных маслах.

Заключение

Таким образом, показано, что использование нижнего электрода в форме «усеченной лунки» для нанесения на него капли пробы, расчет интенсивности по всему контуру спектральной линии с вычитанием фонового излучения, рассчитанного в непосредственной близости от спектральной линии, а также регистрация спектра со временем базовой экспозиции 2 с приводят к расширению рабочего диапазона градуировочных графиков. Все это вместе с использованием дугового разряда с большой силой тока (20 А) и зна-

Рис. 5. Содержание элементов, определенное после кислотного разложения проб подсолнечного (II) и оливкового (O) масел с HNO_3 (I), $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (II), $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (III)

Fig. 5. The content of elements C, determined after acid digestion of the samples of sunflower (II) and olive (O) oils with HNO_3 (I), $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (II), $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (III)

чительного количества спектрального буфера на торце электрода (0,15 мг NaCl) позволяет достичь пределов обнаружения на уровне мкг/л. Схема характеризуется отсутствием влияния макросостава различных жидких проб с органической матрицей (слюна, сыворотка крови, вино) на параметры дуговой плазмы, что делает возможным прямой (без минерализации) анализ данных проб. Однако в случае растительного масла наблюдаются проблемы с поступлением пробы в плазму при прямом анализе, из-за чего определение микроэлементов способом сухого остатка возможно после кислотного разложения пробы.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ в рамках научного проекта № МК-2476.2021.1.3. При выполнении исследования было использовано оборудование ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Методы анализа состава вещества» и ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

ЛИТЕРАТУРА

1. Taylor A., Catchpole A., Day M. P., et al. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages / J. Anal. At. Spectrom. 2020. Vol. 35. N 3. P. 426 – 454. DOI: 10.1039/D0JA90005B
2. Patriarca M., Barlow N., Cross A., et al. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages / J. Anal. At. Spectrom. 2021. Vol. 36. N 3. P. 452 – 511. DOI: D1JA90007B
3. Monaci F., Bargagli E., Bravi F., Rottoli P. Concentrations of major elements and mercury in unstimulated human saliva / Biol. Trace Elem. Res. 2002. Vol. 89. N 3. P. 193 – 203. DOI: 10.1385/BTER:89:3:193
4. Lopez-Jornet P., Juan H., Alvaro P. F. Mineral and trace element analysis of saliva from patients with BMS: a cross-sectional prospective controlled clinical study / J. Oral Pathol. Med. 2014. Vol. 43. N 2. P. 111 – 116. DOI: 10.1111/jop.12105
5. Vojinovic T., Jaukovic M., Potpara Z., et al. Determination of heavy metals in wine products in Montenegro in order to protect consumer health / Prog. Nutr. 2020. Vol. 22. N 3. e2020029. DOI: 10.23751/pn.v22i3.9644
6. Nizamani P., Afridi H. I., Kazi T. G., et al. Essential trace elemental levels (zinc, iron and copper) in the biological samples of smoker referent and pulmonary tuberculosis patients / Toxicol. Rep. 2019. Vol. 6. P. 1230 – 1239. DOI: 10.1016/j.toxrep.2019.11.011
7. Gajek M., Pawlaczyk A., Szykowska-Jozwik M. I. Multi-elemental analysis of wine samples in relation to their type, origin, and grape variety / Molecules. 2021. Vol. 26. N 1. P. 214. DOI: 10.3390/molecules26010214
8. Latorre M., Herbello-Hermelo P., Pena-Farfal C., et al. Size exclusion chromatography — inductively coupled plasma-mass spectrometry for determining metal-low molecular weight compound complexes in natural wines / Talanta. 2019. Vol. 195. P. 558 – 565. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.11.055
9. Халафян А. А., Темердашев З. А., Каунова А. А. и др. Установление сортовой и региональной принадлежности белых вин с использованием нейросетевых технологий / Журн. аналит. химии. 2019. Vol. 74. P. 464 – 471. DOI: 10.1134/S0044450219060057
10. Selih V. S., Sala M., Drgan V. Multi-element analysis of wines by ICP-MS and ICP-OES and their classification according to geographical origin in Slovenia / Food Chem. 2014. Vol. 153. P. 414 – 423. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.12.081
11. Olmedo P., Pla A., Hernandez A. F., et al. Validation of a method to quantify chromium, cadmium, manganese, nickel and lead in human whole blood, urine, saliva and hair samples by electrothermal atomic absorption spectrometry / Anal. Chim. Acta. 2010. Vol. 659. N 1 – 2. P. 60 – 67. DOI: 10.1016/j.aca.2009.11.056
12. de Almeida G. R. C., Tavares C. F. D., de Souza A. M., et al. Whole blood, serum, and saliva lead concentrations in 6-to-8-year-old children / Sci. Total Environ. 2010. Vol. 408. N 7. P. 1551 – 1556. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.12.034
13. Guo W., Dong S., Jin Y., et al. Evaluation of variation of saliva iodine and recommendations for sample size and sampling time: Implications for assessing iodine nutritional status / Clin. Nutr. 2021. Vol. 40. N 5. P. 3559 – 3566. DOI: 10.1016/j.clnu.2020.12.010

14. **Савинов С. С., Анисимов А. А.** Влияние условий отбора образцов слюны человека на результаты определения макро- и микроэлементов / Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 4. С. 327 – 332. DOI: 10.31857/S0044450220040143
15. **Novo D. L., Mello J. E., Rondan F. S., et al.** Bromine and iodine determination in human saliva: Challenges in the development of an accurate method / Talanta. 2019. Vol. 191. P. 415 – 421. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.08.081
16. **Соломенцева Н. С., Шуваева О. В.** Определение микроэлементов в природных водах методом атомно-эмиссионной спектроскопии сухих остатков на торцах графитовых электродов / Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 7. С. 719 – 724.
17. **Дробышев А. И., Емелина О. И.** Спектроаналитические возможности униполярной дуги переменного тока при фотоэлектрической регистрации спектра / Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 10. С. 1047 – 1050.
18. **Дробышев А. И., Савинов С. С.** Экспериментальное исследование светосилы цифрового спектрографа на базе МФС-МАЭС / Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 120. № 2. С. 349 – 352. DOI: 10.7868/S0030403416020070
19. **Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р.** Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
20. **Путьмаков А. Н., Попов В. И., Лабусов В. А., Борисов А. В.** Новые возможности модернизированных спектральных приборов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спецвыпуск. С. 26 – 28.
21. **Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Зарубин И. А.** Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 15 – 20.
22. **Дробышев А. И., Савинов С. С.** О некоторых особенностях регистрации спектра и фотометрирования спектральных линий с помощью цифрового спектрографа на базе МФС-МАЭС / Приборы и техника эксперимента. 2013. Т. 6. С. 56 – 59. DOI: 10.7868/S0032816213050133
- type, origin, and grape variety / Molecules. 2021. Vol. 26. N 1. P. 214. DOI: 10.3390/molecules26010214
8. **Latorre M., Herbello-Hermelo P., Pena-Farfal C., et al.** Size exclusion chromatography — inductively coupled plasma-mass spectrometry for determining metal-low molecular weight compound complexes in natural wines / Talanta. 2019. Vol. 195. P. 558 – 565. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.11.055
9. **Khalafyan A. A., Temerdashev Z. A., Kaunova A. A., et al.** Determination of the wine variety and geographical origin of white wines using neural network technologies / J. Anal. Chem. 2019. Vol. 74. N 6. P. 617 – 624. DOI: 10.1134/S1061934819060042
10. **Selih V. S., Sala M., Drgan V.** Multi-element analysis of wines by ICP-MS and ICP-OES and their classification according to geographical origin in Slovenia / Food Chem. 2014. Vol. 153. P. 414 – 423. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.12.081
11. **Olmedo P., Pla A., Hernandez A. F., et al.** Validation of a method to quantify chromium, cadmium, manganese, nickel and lead in human whole blood, urine, saliva and hair samples by electrothermal atomic absorption spectrometry / Anal. Chim. Acta. 2010. Vol. 659. N 1 – 2. P. 60 – 67. DOI: 10.1016/j.aca.2009.11.056
12. **de Almeida G. R. C., Tavares C. F. D., de Souza A. M., et al.** Whole blood, serum, and saliva lead concentrations in 6-to 8-year-old children / Sci. Total Environ. 2010. Vol. 408. N 7. P. 1551 – 1556. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.12.034
13. **Guo W., Dong S., Jin Y., et al.** Evaluation of variation of saliva iodine and recommendations for sample size and sampling time: Implications for assessing iodine nutritional status / Clin. Nutr. 2021. Vol. 40. N 5. P. 3559 – 3566. DOI: 10.1016/j.clnu.2020.12.010
14. **Savinov S. S., Anisimov A. A.** Effect of Conditions for Sampling of Human Saliva on the Results of Determination of Macro- and Micronutrients / J. Anal. Chem. 2020. Vol. 75. N 4. P. 453 – 458. DOI: 10.1134/S1061934820040139
15. **Novo D. L., Mello J. E., Rondan F. S., et al.** Bromine and iodine determination in human saliva: Challenges in the development of an accurate method / Talanta. 2019. Vol. 191. P. 415 – 421. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.08.081
16. **Solomentseva N. S., Shuvaeva O. V.** Determination of trace elements in natural waters by atomic emission spectrometry of solution dry residues at the ends of graphite electrodes / J. Anal. Chem. 2007. Vol. 62. N 7. P. 645 – 649. DOI: 10.1134/S1061934807070064
17. **Drobyshev A. I., Emelina O. I.** Analysis of water samples and aqueous solutions by atomic emission spectrometry using an MFS-8 spectrometer / J. Anal. Chem. 1999. Vol. 54. N 12. P. 1152 – 1154.
18. **Drobyshev A. I., Savinov S. S.** An experimental study of the luminosity of an MFC-MAES-based digital spectrograph / Opt. Spectrosc. 2016. Vol. 120. N 2. P. 335 – 338. DOI: 10.1134/S0030400X16020077
19. **Labusov V. A., Garanin V. G., Shelpakova I. R.** Multichannel analyzers of atomic emission spectra: Current state and analytical potentials / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 7. P. 632 – 641. DOI: 10.1134/S1061934812070040
20. **Putmakov A. N., Popov V. I., Labusov V. A., Borisov A. V.** New possibilities of modernized spectral instruments / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special Issue. P. 26 – 28 [in Russian].
21. **Labusov V. A., Garanin V. G., Zarubin I. A.** New Spectral Complexes Based on MAES Analyzers / Inorg. Mater. 2018. Vol. 54. N 14. P. 1443 – 1448. DOI: 10.1134/S0020168518140133
22. **Drobyshev A. I., Savinov S. S.** On certain features of spectrum recording and photometric measurements of spectral lines using a MFS-MAES-based digital spectrograph / Instrum. Exp. Tech. 2013. Vol. 56. N 6. P. 693 – 696. DOI: 10.1134/S0020441213050138

REFERENCES