

УДК 543.06:546.59

Е.В. Злобина\*, А.Ж. Токтасинова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

\*E-mail: zeva65@mail.ru

### Усовершенствование химической подготовки геологических проб для определения золота

Основными направлениями развития аналитической химии золота являются повышение экспрессности и точности анализа, что связано с интенсификацией стадии химической подготовки проб и применением современных инструментальных методов анализа. С целью усовершенствования пробоподготовки геологических материалов, содержащих золото, перед его определением методом атомно-абсорбционной спектрометрии проведено сравнительное исследование способов разложения золотосодержащих руд в открытой и закрытой системах.

**Ключевые слова:** золото, силикатные руды, пробоподготовка, автоклавное разложение, атомно-абсорбционная спектрометрия.

E.V. Zlobina, A.Zh. Toktassinova

#### Improvement of chemical preparation of geological samples to determine the gold

The main directions of analytical chemistry of gold are increasing speed development and accuracy of the analysis. It is associated with the improvement of the stage of preparation and use of modern instrumental methods of analysis. With the purpose of improvement of preparation of geological materials containing gold a comparative study of the methods of decomposition of gold ore in open and close systems was conducted.

**Keywords:** aurum (gold), silicate ores, sample preparation, pressure decay, atomic absorption spectroscopy.

Е.В. Злобина, А.Ж. Токтасинова

#### Геологиялық үлгілердегі алтынды анықтау үшін химиялық дайындықты жетілдіру

Сараптама әдістеріне заманауи аспаптарды қолдану және сынамадайындау сатыларын жетілдіру, сонымен бірге анализдің дәлділігі және жоғары экспрессілігі алтынның аналитикалық химиясының негізгі бағыттары болып табылады. Мұндағы мақсат құрамында алтыны бар геологиялық материалдардан сынама дайындауды жетілдіру, сондай-ақ анықтаудан бұрын ашық және жабық жүйелерде құрамында алтыны бар кендерді ыдырату әдістері арқылы атомды-абсорбционды спектроскопиялық әдіспен салыстырмалы түрде зерттеу жүргізілді.

**Түйін сөздер:** алтын, силикатты кендер, сынама дайындау, автоклав көмегімен ыдырату, атомды-абсорбционды спектроскопия.

#### Введение

Определение низких содержаний золота в геологических образцах до сих пор является одной из наиболее сложных задач аналитической химии. На современном этапе требуются точные определения концентраций от  $n \cdot 10^{-4}$  до  $n \cdot 10^{-6}\%$ . При определении таких низких содержаний золота в природных материалах возникают трудности, как из-за сложности объектов анализа, так и из-за физико-химических особенностей золота, его химической инертности, способности легко

восстанавливаться до металла, сорбироваться на осадках и стенках посуды. Определение золота в природных и техногенных образцах проводят различными методами – методом атомно-абсорбционной спектрометрии [1], атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [2], методами нейтронно-активационного анализа [3] и рентгенофлуоресцентного анализа [4].

Экспрессное определение лимитируется длительной стадией химической подготовки проб,

включающей разложение золотосодержащих образцов и переводение золота в форму, пригодную для анализа. Для разложения геологических образцов и вторичного сырья применяют «царскую водку». Пробирная плавка остаётся одним из самых эффективных способов разложения геологических образцов и одновременного концентрирования золота [5]. В качестве коллекторов используют сульфид никеля; свинцовые, серебряные и медные сплавы. Полученный в результате королёк растворяют в кислотах и далее анализируют, применяя предварительное концентрирование или определяя золото непосредственно в растворах без стадии концентрирования. Стадии вскрытия пробы и отделения микроколичеств золота от матрицы вносят наибольшие погрешности в результаты анализа.

В химическом анализе веществ и материалов применяются десятки методов подготовки проб к анализу [6-9]. Усовершенствование способов пробоподготовки связано с применением различных внешних физических воздействий и проведением процесса в замкнутых системах. На современном этапе общепринятым считается, что наиболее надёжными и эффективными являются автоклавные методы пробоподготовки, предусматривающие использование систем герметично замкнутых реакционных объёмов с микроволновым или резистивным нагревом [9-10]. При этом основная часть принадлежит автоклавной

пробоподготовке в микроволновых (СВЧ) печах. Исследование разложения золотосодержащих образцов в автоклавах с микроволновым нагревом является актуальным и представляет большой практический интерес [10].

Целью настоящей работы является сравнительный анализ разложения золотосодержащих геологических образцов в открытой и закрытой системах.

### Эксперимент

В работе использовали стандартный раствор золота, полученный растворением металлического золота в свежеприготовленной «царской водке» [11]. Рабочие растворы готовили разбавлением стандартного раствора до нужной концентрации. Использовали только свежеприготовленные растворы.

Контроль содержания золота в растворах, полученных после разложения золотосодержащих образцов, осуществляли методом атомно-абсорбционной спектрометрии на спектрометре «Shimadzu» AA 6200 (рабочие условия определения: атомизация – ацетилен-воздух;  $\lambda = 242,80$  нм; щель – 0,7 нм).

В работе были использованы 4 образца, содержащих золото: 3 – ГСО состава и 1 – руды с неизвестным содержанием золота (таблица 1).

**Таблица 1** – Перечень золотосодержащих образцов

Шифр образца	Содержание золота	Наименование образца
О-1		Руда золотосодержащая
О-2	ГСО РЗС-1 (0,00521±0,00010) %	Кварцевая золото-серебряная руда
О-3	РЗС-4 2648-83 (0,000087±0,000004) %	Кварцевая золото-серебряная руда
О-4	СЗХ-2 1791-80 (0,00020±0,00001) %	Хвосты гравитации

Образцы золотосодержащих руд предварительно высушивали при 105°C до постоянной массы в сушильном шкафу. Полуколичественный анализ образца О-1 проводили с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра Спектрометр ARL OPTIM'X Thermo Fisher Scientifics (рабочие условия: напряжение на трубке 50 кВ; кристалл-анализатор – LiF200, PET; детектор –

сценциляционный, проточно-пропорциональный).

Для разложения образцов золотосодержащего сырья в закрытой системе использовали комплекс автоклавной пробоподготовки Speed Wave four (Berghof, Германия), оснащенный аналитическими автоклавами. Технические характеристики приборов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Технические характеристики автоклавных минерализаторов

Технические параметры	Системы микроволнового разложения SPEEDWAVE four
Рабочее давление	40 атм
Температура	до 300 °С
Объем (масса) вводимой пробы	100 см <sup>3</sup>
Применяемые реагенты	HCl, HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HF, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , NaOH,
Количество одновременно разлагаемых проб	12
Частота магнетрона	2,46 ГГц
Питание	1450 Вт

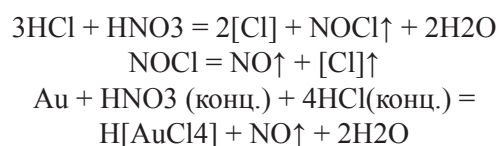
Главные преимущества автоклавов – это возможность создания осевого, радиального и латерального градиентов температур, деструкция аналитической пробы в жидких растворителях или их парах, выделение концентрата определяемых элементов в герметично замкнутом реакционном объеме без промежуточных операций разгерметизации в течение полного цикла подготовки проб к анализу [10]. Однако использование автоклавных СВЧ систем не обеспечивает достаточно точного управления температурой. Кроме того, ограничения по величине навески требуют использования СВЧ систем только в сочетании с высокочувствительными методами анализа.

### Результаты и их обсуждение

#### *Исследование химического состава золотосодержащих образцов*

Выбор реагентов и способа разложения в химическом анализе золотосодержащих образцов определяется типом минерального сырья, формой нахождения золота в нём, а также методом дальнейшего анализа полученных образцов. Вскрытие золотосодержащих руд «царской водкой» либо смесью бромистоводородной кисло-

ты с бромидом натрия или калия основано на окислении золота галогенами (Cl и Br) в момент их выделения. Для разложения проб применяют только свежеприготовленные смеси.



Минералы могут содержать разное по формам вхождения золото. Золото преимущественно находится в самостоятельной фазе в виде атомарного или тонкодисперсного и в кристаллическую решётку металлов не входит. Тонкодисперсное золото растворяется в «царской водке». Причиной неполного извлечения являются либо оксидные плёнки, либо кварцевые рубашки, внутри которых находится атомарное золото. Разрушить такие рубашки может, например, тонкое измельчение (200 меш) образцов.

Был проведен предварительный полуколичественный анализ исследуемых образцов методом РФА и спектральным химическим методом. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа золотосодержащих образцов\*

Шифр образца	Содержание, %									
	Fe	Si	Al	S	Ca	K	As	Mn	Ti	Rb, Cr, Zn, Sr, Cu, Ni
O-1	48,56	22,20	15,23	6,30	3,06	2,11	0,90	0,27	0,50	Σ 0,87
O-2	18,87	48,76	4,28	1,05	15,64	9,09	0,17	1,07	0,32	Σ 0,75

Продолжение таблицы 3

О-3	38,54	34,94	15,49	0,35	1,63	6,66	0,36	0,12	1,12	$\Sigma$ 0,79
О-4	38,85	35,11	10,24	0,50	3,73	7,80	1,36	0,18	1,56	$\Sigma$ 0,67
* Рентгенофлуоресцентный анализ и спектральный химический анализ проводили в лаборатории физико-химических методов анализа кафедры химической физики и материаловедения КазНУ им. аль-Фараби.										

Как следует из приведённых данных, макрокомпонентами исследуемых образцов золота являются Fe, Si, Al, S, Ca, K, As, Mn, Ti. Следует отметить, что чувствительность рентгенофлуоресцентного метода ниже содержания золота в пробах, поэтому обнаружить золото методом РФА не удалось. Высокие содержания  $\text{SiO}_2$  в пробах позволяют отнести все исследуемые образцы к кварцевым рудам, в которых золото может присутствовать либо в атомарном, либо в тонкодисперсном состояниях. Качественный состав образцов позволяет предположить, что для разложения их следует применять высокоагрессивные среды и воздействие ультразвуком или СВЧ-излучением.

#### Исследование способов химического разложения золотосодержащих руд

Выбор способов разложения и применяемых для этого реагентов был сделан на основании обзора литературы и результатов полуколичественного анализа исследуемых образцов рентгенофлуоресцентным методом.

В настоящей работе для разложения образцов золотосодержащего сырья апробированы следующие способы: «царскowodочное» растворение в открытой и закрытой системах; использование реакций комплексообразования с тиомочевинной и тиосульфатом; кислотное растворение при воздействии ультразвука. Условия разложения исследуемых золотосодержащих образцов приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Характеристика способов разложения золотосодержащих образцов

Способ разложения	Реактивы	Масса образца, г	Условия	$\tau$ , мин
1	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1:3), $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1)	0,5	$t^\circ \sim 230-270^\circ\text{C}$ , открытая система	480-540
2	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1:3)	1,0	$t^\circ \sim 230-270^\circ\text{C}$ , открытая система	300-360
3	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1:3)	1,0	Ультразвуковые излучение (УЗВ-5), открытая система	20-25
4 (1)	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	0,2	Автоклавы с микромолновым нагревом	30-35
4 (2)	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1:3)	0,2	Автоклавы с микромолновым нагревом (Speed wave four), закрытая система	30-35
5 (1)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{NH}_3$	0,5	$t^\circ \sim 100^\circ\text{C}$ , открытая система	60
5 (2)		0,5		120
6 (1)	Тиомочевина	0,5	Комн.температура $t^\circ \sim 20-25^\circ\text{C}$ (перемешивающее устройство «Экрос, модель 6410м»), открытая система	30
6 (2)		0,5		60

Анализ растворов, полученных после вскрытия, проводили атомно-абсорбционным методом. Для каждого раствора выполняли по три измерения интенсивности аналитической линии золота, а затем вычисляли среднее значение, по которому находили массовую концентрацию золота в пробе, используя градуировочную характеристику. За результат анализа принимали среднее арифметическое 3-х параллельных определений, каждое из которых выполнено из отдельной навески.

*Методики химического разложения исследуемых образцов*

**Способ 1** – разложение образцов «царской водкой» в открытой системе с последующей обработкой серной кислотой.

Навеску образца 0,5 г помещали в стакан, добавляли двумя порциями 40 мл свежеприготовленной «царской водки» и нагревали на плитке до удаления паров бурого газа. После охлаждения раствора добавляли 10 мл серной кислоты (1:1), кипятили до появления белых паров. Раствор охлаждали, добавляли воду и нагревали до влажных солей. Нагревание с водой повторяли 3 раза. После охлаждения раствора его с неразложившейся частью осадка переносили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, доводили объём раствора дистиллированной водой до метки. Перед ААС определением раствор фильтровали через фильтр «синяя лента».

Несмотря на продолжительное нагревание, количественно перевести золото из проб в раствор не удалось. Причиной неполного разложения проб могут быть, так называемые кварцевые рубашки, внутри которых находится тонкодисперсное золото. Разрушить такие рубашки смесью кислот невозможно.

**Способ 2** – разложение образцов «царской водкой» в открытой системе.

Навеску образца 1 г помещали в стакан, добавляли двумя порциями 70 мл свежеприготовленной «царской водки» и нагревали на плитке до удаления паров бурого газа. После охлаждения раствора добавляли 50 мл воды и нагревали до влажных солей. Раствор охлаждали. После охлаждения раствора его с неразложившейся частью осадка переносили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, доводили объём рас-

твора дистиллированной водой до метки. Перед ААС определением раствор фильтровали через фильтр «синяя лента».

Увеличение массы навески образца и одновременное сокращение вдвое времени разложения, а также исключение обработки смеси серной кислотой, привело к получению более низких результатов по сравнению с предыдущим способом разложения образцов «царской водкой» в открытой системе.

**Способ 3** – разложение образцов «царской водкой» в открытой системе при воздействии ультразвука.

Навеску образца 1 г помещали в стакан, добавляли 50 мл свежеприготовленной «царской водки». Стаканы помещали в ёмкость ультразвукового прибора (УЗВ-5), заполненную водой, на 20 минут при мощности излучения 1,0 кВт. По окончании процесса растворы с неразложившейся частью осадка переносили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, доводили объём раствора дистиллированной водой до метки. Перед ААС определением раствор фильтровали через фильтр «синяя лента».

Интенсификация ультразвуком процесса разложения «царской водкой» существенно повлияла на извлечение золота из образцов. До 80% золота переходит в раствор, при этом время разложения сокращается до 20 минут. Следует отметить, что применение «царской водки» в открытой системе сопряжено с выделением при реакции значительных количеств бурого газа, что усложняет работу.

**Способ 4** – разложение золотосодержащих образцов в автоклавах с микроволновым нагревом Speed Wave four.

Навеску пробы 0,2 г помещали в автоклав, добавляли 6 мл «царской водки» и разлагали согласно имеющейся программе прибора. По окончании процесса растворы с неразложившейся частью осадка переносили в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, доводили объём раствора дистиллированной водой до метки. Перед ААС определением раствор фильтровали через фильтр «синяя лента».

Переход от открытых систем к проведению реакции в автоклаве позволил получить лучшие результаты при использовании в качестве реакционной смеси «царской водки». При этом удаётся достичь практически полного переведения золота в раствор. Использование автоклавов от-



личают не только полнота разложения, но и сокращение времени, отсутствие выделения в атмосферу токсичных летучих компонентов.

**Способы 5-6** – разложение золотосодержащих образцов в открытой системе с помощью комплексообразования.

Способность золота образовывать комплексы с различными неорганическими лигандами широко используется как в аффинаже, так и в химическом анализе. Поэтому были проведены две серии экспериментов по извлечению золота из руд с помощью комплексообразования с тиомочевинной и тиосульфатом натрия.

Навеску образца 0,5 г помещали в стакан, добавили 100 мл 5%-ного раствора тиосульфата натрия и 2 мл 25%-ного раствора аммиака. Нагревали на песчаной бане в течении в первом случае 1 час, во втором – 2 часа. По окончании процесса растворы охлаждали. Затем раствор с неразложившейся частью осадка переносили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, доводили объём раствора дистиллированной водой до метки. Перед ААС определением раствор фильтровали через фильтр «синяя лента».

Реакции комплексообразования золота с ти-

осульфатом натрия приводят к высоким результатам. Не менее 90-95 % золота переходит в раствор. Следует отметить, что увеличение времени процесса с 1 часа до 2 часов не оказывает существенного влияния на степень разложения. Способ пригоден для применения в открытой системе.

Навеску образца 0,5 г помещали в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавили 100 мл 2%-ного водного раствора тиомочевины, и с помощью устройства «Экрос – 6410 м» перемещивали в течении либо 30 минут, либо 60 мин. По окончании процесса растворы с неразложившейся частью осадка переносили в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, доводили объём раствора дистиллированной водой до метки. Перед ААС определением раствор фильтровали через фильтр «синяя лента».

Применение для комплексообразования растворов тиомочевины является неэффективным, лишь 8-12% золота переходит в раствор.

Результаты, полученные при разложении исследуемых образцов всеми апробированными способами, с указанием полноты извлечения золота в раствор в процентах приведены в таблице 5.

**Таблица 5** – Результаты разложения образцов золотосодержащих руд всеми использованными способами

Способ разложения	О-1		О-2	О-3	О-4
	содержание золота, %				
1	0,00184	0,00196	0,000193	0,000247	
2	0,00070	0,00056	0,000062	0,000200	
3	0,00411	0,00418	0,000122	0,000067	
4 (1)	0,00052	0,00126	0,000096	0,000066	
4 (2)	0,00455	0,00534	0,000287	0,000447	
5 (1)	0,00634	0,00460	0,000420	0,000480	
5 (2)	0,00531	0,00462	0,000474	0,000485	
6 (1)	0,00020	0,00039	0,000056	0,000036	
6 (2)	0,00061	0,00029	0,000025	0,000035	

### Заключение

Способы пробоподготовки геологических образцов, содержащих золото, выбраны на основании результатов полуколичественного рентгенофлуоресцентного анализа и спектрального химического анализа.

Проведено экспериментальное сравнение способов разложения золотосодержащих образцов в открытых системах и в автоклавах с интенсификацией процесса разложения микроволновым и ультразвуковым излучением. Установлено, что практически полного переведения золота

в раствор можно достичь при разложении образцов «царской водкой» в автоклавах с микроволновым нагревом, а также проводя обработку образцов растворами тиосульфата натрия.

«Царсководочное» растворение в автоклавах с микроволновым нагревом позволило зна-

чительно снизить продолжительность процесса разложения, упростить состав реакционной смеси, снизить количество реагентов для разложения, а, следовательно, уменьшить влияние холостого опыта и пределы обнаружения и определения золота.

### Литература

- 1 Рязанова Л.Н., Филатова Д.Г., Ширяева О.А., Карпов Ю.А. Новый способ химической пробоподготовки для атомно-абсорбционного определения серебра, золота и палладия во вторичном сырье // Завод. лаб.: Диагност. матер. – 2001. – 67, № 9. – С. 12-15.
- 2 Торгов В.Г., Корда Т.М., Бухбиндер Г.Л., Демидова М.Г. Экстракционно-реэкстракционное концентрирование благородных металлов и их определение методами ААС и АЭС-ИСП // 13 Российская конференция по экстракции.- Москва, 19-24 сент., 2004: Тезисы докладов. Ч. 2. – М., 2004. – С. 79.
- 3 Samczynski Zbigniew, Danko Bozena, Dybczynski Rajmund Application of Chelex 100 ion exchange resin for separation and determination of palladium, platinum and gold in geological and industrial materials by neutron activation analysis // Chem. anal. – 2000. – 45, № 6. – С. 843-857.
- 4 Крюков С.В., Гарифзянов А.Р. Экстракционно-РФСА определение микроколичеств золота, палладия и платины в геологических образцах после вскрытия проб методом пробирной плавки с сульфидно-никелевым коллектором // XVII Международное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Москва, 17-19 апр., 2001: Тезисы докладов. – М., 2001. – С. 56.
- 5 Здорова Э.П., Никитина Л.П., Пучкова Т.В., Мандругин А.В. Методика пробирно-атомно-абсорбционного определения благородных металлов в рудах // XVII Международное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов, Москва, 17-19 апр., 2001: Тезисы докладов. – М., 2001. – С. 151.
- 6 Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. – М.: Химия, 1984. – 432 с.
- 7 Чупахин М.С., Пржибыл М. Методы анализа чистых химических реактивов. – М.: Химия, 1984. – 279 с.
- 8 Кингстон Г.М., Джесси Л.В. Пробоподготовка в микроволновых печах. – М.: Мир, 1991. – 326 с.
- 9 Кубракова И.В. Микроволновое излучение в неорганическом анализе / Дис. докт. хим. наук. – М., 1999. – 246 с.
- 10 Орлова В.А. Автоклавная пробоподготовка в химическом анализе / Дис. докт. хим. наук. – М., 2001. – 313с.
- 11 Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф. Справочник химика-аналитика. – М: Металлургия.- 1976, – С.184.

### References

- 1 Ryazanova L.N., Filatova D.G., Shiryayeva. O.A., Karpov Yu.A. A new way of chemical sample preparation for atomic absorption determination of silver, gold and palladium in the secondary raw materials [Nowy sposob chimicheskoy probopodgotovki dlay atomno-absorbcionnogo opredeleniay serebra, zolota i palladiay vo vtorichnom syrie. Fact.lab.: Diagnost. mater.]. Moscow, 2001, no 9, P. 12-15.
- 2 Torgov V.G., Korda T.M., Buchbinder G.L., Demidova M.G. Extraction re-extraction concentration of noble metals and their determination by methods of AAS and ICP-AES [Ekstrakcionno-reekstrakcionnoe koncentrirovanie blagorodnyx metallov i ix opredelenie metodami AAS i AES-ISP. 13 the Russian conference on extraction]. Moscow, sept.19-24, 2004, Abstracts report, P. 79.
- 3 Samczynski Zbigniew, Danko Bozena, Dybczynski Rajmund Application of Chelex 100 ion exchange resin for separation and determination of palladium, platinum and gold in geological and industrial materials by neutron activation analysis. Chem. anal. 2000. 45(6). P. 843-857.
- 4 Kryukov S.V., Garifzyanov A.R. Extraction-X-ray fluorescence determination of trace gold, palladium and platinum in geological samples after assay fusion with sulphide-nickel collector [Ekstrakcionno-RFA opredelenie mikrokolichestv zolota, palladiay i platiny v geologicheskix obrazcax posle vskrytiay prob metodom probirnoy plavki s sulfidno-nikelevym kollektorom. XVII the international Chernyaev meeting on chemistry, analysis and technology of platinum metals]. Moscow, apr.17-19, 2001, Abstracts report, P. 56.
- 5 Zdorova E.P., Nikitina L.P., Puchkova T.V., Mandrugina A.V. Method of assay-atomic absorption determination of noble metals in ores [Metodika probirno-atomno-absorbcionnogo opredeleniay blagorodnyx metallov v rudax. XVII the international Chernyaev meeting on chemistry, analysis and technology of platinum metals]. Moscow, apr.17-19, 2001, Abstracts report, P. 151.
- 6 Bok R. Decomposition methods in analytical chemistry [Metody razlozheniya v analiticheskoy khimii]. Moscow, Chemistry, 1984, 432 p.
- 7 Chupakhin M.C., Przhibyl M. Methods of analysis pure chemical reagents [Metody analiza chistyykh khimicheskikh reaktivov]. Moscow, Chemistry, 1984, 279 p.
- 8 Kingston G.M., Jesse L.V. Sample preparation microwave ovens [Probopodgotovka v mikrovolnovykh pechakh]. Moscow, World, 1991, 326 p.
- 9 Kubrakova I.V. Microwave radiation in the inorganic analysis. Dissertation. [Mikrovolnovoe izluchenie v neorganicheskom analize]. Moscow, 1999, 246 p.
- 10 Orlova V.A. Autoclave sample preparation in chemical analysis. Dissertation. [Avtoklavnaya probopodgotovka v khimicheskoy analize]. Moscow, 2001, 313p.
- 11 Lazarev A.I., Kharlamov I.P., Yakovlev P.Ya., Yakovleva E.F. Chemist's Handbook-analyst [Spravochnik khimika-analitika]. Moscow, Metallurgy, 1976, 184 p.