Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института, том XXX, вып. 2, 1955

ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ МЕТОД КАПЕЛЬНОГО АНАЛИЗА НА ЦИНК

Н. Ф. Майоров

Возникновение капельного анализа, как самостоятельного аналитического метода, относится к 1920 г. Этот метод, позволяющий работать с минимальной затратой реактивов и времени, был впервые разработан в Советском Союзе Н. А. Тананаевым.

Капельный анализ является одним из способов микрохимического анализа. Капельные реакции выполняются на фильтровальной бумаге, часовом стекле, в микротигле и т. д. В первом случае результаты устанавливают на основании цвета пятна, расположения отдельных колец и т. п.; во втором — на основании выпавшего осадка или характерного окрашивания реакционного раствора. Особый интерес представляет разработанная Н. А. Тананаевым капельная колориметрия, с помощью которой определяется процентное содержание составных частей исследуемого вещества путем сравнения интенсивности окраски двух пятен, образованных на фильтровальной бумаге.

Этим методом, однако, достичь точности, присущей колориметрии вообще, можно только в отдельных редких случаях [3]. При определениях, выполняемых на капельной пластинке, колориметрическое сравнение значительно труднее. Особенно сложным является проведение анализа в маленьких пробирках. В этом случае иногда даже невозможна и приближенная оценка [3].

Проблема определения малых количеств элементов привлекает внимание, как известно, специалистов различных отраслей знаний, в том числе и геологов.

Метод капельного анализа, обладающий весьма высокой чувствительностью на ряд элементов, естественно, не мог не заинтересовать геологов-поисковиков. Е. А. Сергеевым, С. Д. Миллером и другими исследователями применительно к полевым условиям были разработаны методики для определения бора, меди, серебра, цинка, свинца, никеля, кобальта, мышьяка и других элементов. Для количественной оценки ими также используется метод сравнения интенсивности окрашивания пятен на бумаге исследуемого вещества с эталонными пятнами. Кроме того, рекомендуется методика количественных определений по разведению исследуемого раствора до пределов чувствительности реакции. Результаты количественных определений при этом выражаются в условных единицах — баллах.

С 1936 г. метод капельного анализа начал применяться в ряде геофизических партий при поисках полиметаллов, меди и никеля. Он привлекал внимание исследователей не только высокой чувствительностью, но и простотой лабораторного оборудования и несложностью самих анализов. Однако в последующие годы применение его не нашло сколько-нибудь серьезного прикладного значения, так как количественные приемы анализа были разработаны слабо.

Метод, основанный на сравнении интенсивности окрашивания пятен, как установлено нами при анализах на цинк с использованием реактива дитизона, дает весьма грубые количественные градации, не удовлетворяющие поисковым требованиям. Такая методика часто не дает возможности отличить содержание цинка 0,001 от 0,1% и выше.

Приемы количественных определений, основанные на последовательном разбавлении вытяжек до пределов чувствительности реакции, естественно, страдают теми же недостатками.

Широкое и плодотворное применение спектрального метода при поисках различных руд также не могло не отразиться на развитии капельного метода.

При поисках полиметаллов метод спектрального анализа используется в основном для определения свинца. Чувствительность спектрального метода на этот элемент составляет 0,001%. Определение цинка — постоянного спутника свинца, — как правило, в этих случаях не производится. Чувствительность на цинк не превышает 0,03—0,05%, а при производстве полного анализа с применением угольных электронов — 0,1% [8], т. е. такие концентрации, которые в ряде случаев уже представляют поисковый интерес на оруденение.

Устойчивость и слабая растворимость сульфатных и карбонатных соединений свинца ограничивают миграцию этого элемента в приповерхностных условиях. Поэтому при поисках полиметаллов, ориентируясь только на свинец, мы тем самым ограничиваемся изучением лишь механических ореолов рассеяния. Но последние, как известно, дают возможность обнаруживать рудные тела на глубине 1—3 *м* и редко больше. Тем не менее, важное значение для поисков имеют и такие районы, где рудные тела покрыты мощной толщей рыхлых отложений, чуждых подстилающим коренным породам. В этой связи безусловный интерес представляет цинк, поведение которого в зоне окисления существенно отличается от свинца. Сульфат цинка прекрасно растворяется в воде (531,2 *г/л* при 18°), и в слабоактивных вмещающих породах он может мигрировать на значительные расстояния [2]. Помимо свинца, цинк нередко является спутником и других руд, поэтому значимость его как индикатора при поисках не ограничивается только полиметаллами.

Предлагаемая методика полуколичественного определения цинка на основе метода капельного анализа разработана нами в конце 1952 г. В основных приемах полуколичественной оценки она принципиально отличается от методики, предложенной Е. А. Сергеевым, сущность которой при определении цинка с применением реактива дитизона состоит в следующем. Проба от 1 до 2 $см^3$, размельченная, отквартованная и истертая засыпается в фарфоровый тигель и заливается двойным (тройным) по объему количеством HNO_3 концентрации 1—2 N, что соответствует 6—12-процентному раствору кислоты. Тигель закрывается крышкой и ставится на песчаную баню для кипячения на 5—10 мин. Затем проба доливается водой до первоначального объема, отстаиваются твердые частицы и раствор поступает на производство капельного анализа. Одна капля отстоявшегося раствора вносится в целлулоидную лунку (ложку), закрепленную под пробкой банки, на дно которой наливается крепкий

раствор аммиака (25%). Обработка парами аммиака продолжается 10—15 мин., затем ложка вынимается из банки и в каплю погружают кончик полоски фильтровальной бумаги с заранее проставленным номером пробы. Полоска смачивается на длину 1,0—1,5 *см* и на смоченное место наносится капля дитизона. Появление красномалинового окрашивания указывает на наличие цинка, отчасти серебра, появление серозеленого пятна — на присутствие меди. Приготовление дитизона рекомендуется производить на четыреххлористом углероде из расчета 10—15 *мг* сухого дитизона на 100 $см^3$ CCl_4. Капля реактива, высохшая на фильтровальной бумаге, бесцветна.

Таким образом, данная методика в основном рассчитана на получение качественных реакций. Для количественных определений она не имеет достаточных критериев, ибо идентичность приемов анализа здесь может быть легко нарушена от пробы к пробе.

Предлагаемая же нами методика направлена на получение более надежных показателей, обеспечивающих количественную оценку исследуемого элемента. Критически рассмотрим отдельные недостатки ранее предложенной методики для количественных определений цинка и одновременно укажем наши нововведения.

Замена объема проб навесками

В результате взвешивания 100 проб [1], истертых до 200 меш, объемом 1 $см^3$ каждая (точность взвешивания $\pm$0,01 *г*), было установлено, что расхождения в весах между ними относительно среднего веса колеблются в пределах от —18,5 до +16,8%. Наиболее часто встречаемые расхождения составляют $\pm$11,0%. Следовательно, когда отклонения в 20—25% не являются существенными в количественных определениях, можно пользоваться объемами проб вместо навесок. При более точных работах необходимо от объема переходить к весу. В тех случаях, когда проба поступает для анализа в нерастертом виде (например, $d \leqslant 1$ *мм*), расхождение в весе, повидимому, несколько увеличится.

Замена азотной кислоты серной при извлечении цинка из проб

Азотная кислота, как известно, хорошо растворяет соединения серебра, цинка, свинца, некоторые соединения железа и других элементов. Первые три металла при использовании дитизона в качестве реактива дают близкие окрашивания, поэтому при их совместном нахождении в пробах (свинец и цинк являются постоянными парагенетическими спутниками, нередко в небольших количествах присутствует и серебро) определить отдельно цинк становится невозможным.

Применение серной кислоты вместо азотной приводит к осаждению свинца и значительно снижает растворимость серебра. Так, согласно справочным данным [9], растворимость азотнокислых и сернокислых соединений в 100 весовых частях холодной воды составляет в весовых частях: азотнокислого цинка — 92,7, сернокислого цинка — 110,0, азотнокислого серебра — 115,0, сернокислого серебра — 0,57, азотнокислого свинца — 36,4, сернокислого свинца — 0,0033.

Применение серной кислоты затрудняет также перевод в раствор некоторых соединений железа, что в значительной степени освобождает вытяжки от мешающего при анализах желтого окрашивания. Таким обра-

---

[1] Пробы взяты из делювия одного из месторождений Центрального Казахстана.

зом, замена азотной кислоты серной улучшает проведение анализов на цинк и дает возможность производить определения его раздельно от свинца.

Учет степени карбонатности проб и среды кислотных вытяжек

В ранее предложенной методике карбонатность проб вообще не рассматривается.

Рекомендуемые соотношения между объемами пробы и заливаемым количеством HNO_3 в ряде случаев (особенно это относится к месторождениям полиметаллов типа замещения в известняках) не будут удовлетворять условиям полного извлечения искомого элемента из проб. Согласно ранее предложенной методике, проба в 1 *см*^{3} заливается (максимально) тройным объемом 12-процентного раствора HNO_3. В месторождениях типа замещения в известняках проба делювия нередко состоит на 50% и более из $CaCO_3$. Так, среднее содержание $CaCO_3$ в пробах делювия над известняками, среди которых залегают рудные тела одного из месторождений Центрального Казахстана, как установлено методом карбонатной съемки, составляет 20—40%, а на некоторых участках — 60—70% и выше.

Из общего курса химии известно, что по степени легкости отдачи электронов все металлы можно расположить в определенной последовательности: K, Na, Ba, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, Hg, Cu, Sb, Bi, Hg, Ag, Pt, Au.

Произведенная проверка ряда напряжений на соединениях (химически чистых солях) $CaCO_3$, $MgCO_3$, $ZnCO_3$ и $PbCO_3$ показала (табл. 1), что под действием 10-процентной HCl в первую очередь разлагается $CaCO_3$ (навеска пробы 0,2 *г* заливалась 4 *см*^{3} 10-процентной HCl и энергично перемешивалась до конца анализа).

Таблица 1

Соединение	Разложение, %		Соединение	Разложение, %	
	за 5 сек.	за 10 сек.		за 5 сек.	за 10 сек.
$CaCO_3$	83,5	91,5	$ZnCO_3$	42,1	67,6
	82,4	91,3		45,4	68,1
	80,5	89,0		40,1	64,2
	80,7	89,4		48,8	67,6
	84,8	91,6		45,8	64,5
	87,0	92,7		44,4	66,6
$MgCO_3$	66,4	88,4		41,0	64,7
	66,6	87,5		43,0	63,4
	52,2	85,3	$PbCO_3$	24,3	45,1
	51,9	79,9		22,0	40,1
	56,2	83,3		23,4	45,5
	65,2	84,2		25,0	49,3
	56,8	86,3		24,4	43,3
				25,0	41,1

Как следует из табл. 1, в случае недостатка кислоты для разложения $CaCO_3$ в пробе, извлечение цинка и свинца, находящихся в карбонатных соединениях, будет неполным или вообще не будет происходить.

Для разложения 1 *г* $CaCO_3$ необходимо 1,26 *г* безводной HNO_3. Предназначенный для анализа 1 *см*^{3} истертой пробы в среднем весит

1,15 *г* (проверено на 100 пробах). На разложение 1,15 *г* $CaCO_3$ необходимо 1,45 *г* безводной HNO_3 или 12,1 *г* 12-процентной HNO_3, т. е. 11,3 *см*^{3}. Предельное же количество $CaCO_3$ в пробе объемом 1 *см*^{3}, которое может разлагаться под действием 3 *см*^{3} 12-процентной HNO_3, составляет 26,6%. Таким образом, рекомендуемые соотношения между количеством взятой пробы и кислотой для извлечения рудных компонентов в условиях полиметаллических месторождений типа замещения в известняках часто не будут удовлетворять нормальному ходу анализа.

В ряде случаев при этом не достигается даже полного разложения карбонатов кальция, не говоря уже о карбонатах Zn и Pb, которые, как отмечено выше, разлагаются значительно медленнее. Отсутствие учета карбонатности приводит к тому, что процесс извлечения в раствор определяемых элементов происходит неодинаково из проб различной карбонатности. Идентичность среды вытяжек нарушается, а это, как увидим ниже, ведет к значительным осложнениям количественной оценки содержаний цинка. Этот учет карбонатности нами осуществляется посредством анализа проб методом карбонатной съемки.

Многочисленные определения, проведенные для выяснения вопроса влияния кислотности на результаты анализа, указывают:

а) при слабой кислотности вытяжек (0,01, 0,1, 0,5, 1,0%) количественное определение цинка несколько затруднено вследствие пожелтения реакционного пятна из-за окисления дитизона;

б) при кислотности с 2 до 20% получается окраска реакционного пятна, наиболее характерная для дитизонаторов цинка;

в) при кислотности 25% и выше (а для содержаний Zn 0,001% и менее — с 20%) количественные определения становятся затруднительными. Вероятной причиной этого является недостаточная нейтрализация кислоты парами аммиака, вследствие чего не создается нейтральной или слабо щелочной среды, необходимой для образования дитизонатов.

Влияние величины капли вытяжки на количественные показатели

Смачивание вытяжкой полоски фильтровальной бумаги на длину 1—1,5 *см,* рекомендуемое в отмеченной выше методике, не обеспечивает взятия равных количеств исследуемого раствора.

В предлагаемой методике вместо смачивания берут капли. Одинаковым диаметрам капель, нанесенных на фильтровальную бумагу, соответствуют примерно равные объемы взятой вытяжки.

В первом приближении толщину фильтровальной бумаги одного и того же сорта можно считать одинаковой. Капля, нанесенная на бумагу, представляет в этом случае жидкостный цилиндр, высотой которого является толщина бумаги, а диаметром — диаметр капли. Нетрудно показать, что

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{d_1^2}{d_2^2},$$

где V — объем капли;
d — диаметр капли.

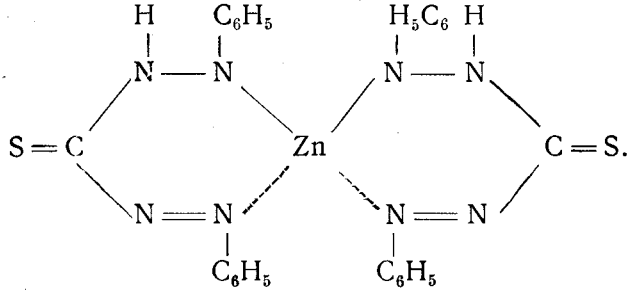
Таким образом, количественная оценка в анализах во многом зависит от постоянства размеров наносимой капли. Так, если взять каплю диаметром 1 и 1,5 *см*, то получаемый объем второй капли будет в 2,25 раза больше первой.

Капли должны наноситься одного диаметра, предварительно проверенными на идентичность величины капли капиллярами.

Влияние концентрации дитизона на интенсивность окрашивания реакционного пятна

Дитизон (дифенилтиокарбазон) $C_{13}H_{12}N_4S$ — кристаллическое вещество черно-фиолетового цвета, не растворимое в воде, но растворимое в едких и углекислых щелочах, спирте и эфире. Особенно хорошо дитизон растворяется в четыреххлористом углероде и хлороформе. Разбавленные растворы дитизона в четыреххлористом углероде и хлороформе окрашены в зеленый цвет. Благодаря наличию в молекуле дитизона имидной и сульфгидрильной групп дитизон со многими металлами образует внутрикомплексные соли.

С цинком дитизон образует внутрикомплексную соль в виде кетоформы



Следовательно, при образовании дитизонатов цинка на две молекулы дитизона требуется один атом цинка.

Подсчитаем, какое количество атомов цинка содержится в одной капле вытяжки, в которой концентрация цинка равна 0,00005% (предел чувствительности реакции).

Известно, что в грамм-атоме или грамм-молекуле соответственно содержится $6{,}02 \cdot 10^{23}$ атомов или молекул. Одна капля вытяжки по объему равна $^1/_{20}$ *см*^{3} или по весу — 0,05 *г*. При отмеченных условиях, в одной капле вытяжки содержится $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ *г* Zn или $2{,}3 \cdot 10^{14}$ атомов цинка.

В ранее предложенной методике используется дитизон в растворе 10—15 *мг* на 100 *см*^{3} четыреххлористого углерода. Подсчитаем, какое количество молекул дитизона содержится в одной капле реактива при концентрации 15 *мг* дитизона на 100 *см*^{3} CCl_4.

В 1 *см*^{3} реактива содержится 0,00015 *г* дитизона. В одной капле (равной $^1/_{20}$ *см*^{3}) будет находиться $7{,}5 \cdot 10^{-6}$ *г* дитизона, или $176{,}2 \cdot 10^{14}$ молекул.

При концентрации 10 *мг* дитизона на 100 *см*^{3} CCl_4 в одной капле реактива будет $117{,}5 \cdot 10^{14}$ молекул. Произведенный подсчет показывает, что при концентрации цинка на пределе чувствительности реакции на один атом цинка (при воздействии на каплю вытяжки каплей реактива) приходится в первом случае 76,5 молекулы дитизона (при разведении 15 *мг* дитизона в 100 *см*^{3} CCl_4), во втором — 51 молекула. При концентрации цинка в 0,001% на один атом цинка соответственно приходится 3,8 и 2,5 молекулы дитизона.

Таким образом, в рассматриваемой методике рекомендуемая концентрация дитизона обеспечивает увеличение образования количества дитизонатов (при нанесении на каплю вытяжки капли реактива) только для содержаний цинка до первых тысячных процента. Дальнейшее увеличение концентрации цинка в этих условиях из-за недостатка молекул дитизона не приводит к образованию новых дитизонатов, а следовательно, и к изменению окрашивания реакционного пятна. В поисковой же

практике содержания Zn до первых тысячных процента часто не выходят за пределы нормального поля, а поэтому в этих случаях обычно и не представляют существенного интереса.

В результате экспериментов на чистых солях цинка установлено, что количественные определения по изменению интенсивности окрашивания реакционного пятна, даже с применением нескольких концентраций дитизона, производить весьма затруднительно.

Более дробная дифференциация определяемых содержаний цинка получена нами на основе гашения реакционного пятна дитизоном. Для этого применяется несколько концентраций дитизона, растворенного на хлороформе.

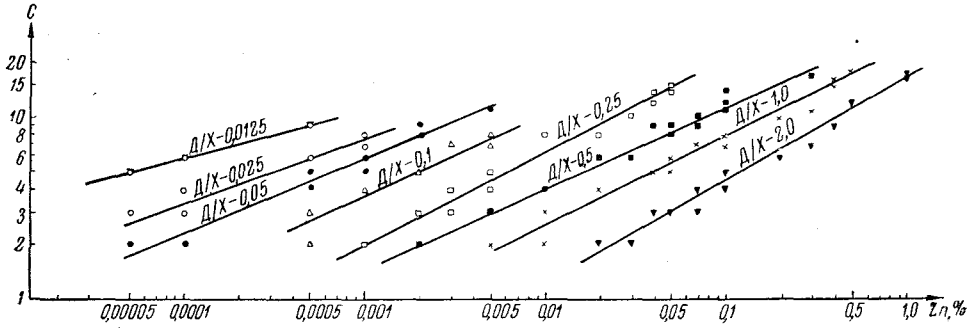


Рис. 1. Эталонные графики для количественного определения цинка методом капельного анализа. *Д/Х* — 0,0125 — раствор дитизона концентрации 0,0125% в хлороформе; *С* — число капель дитизона для гашения реакционного пятна

Момент гашения фиксируется переходом малинового окрашивания пятна в зеленый или темнозеленый цвет. Для гашения используется прием нанесения одной капли дитизона на другую, что позволяет более точно установить момент перехода окрашивания и прозвести определения цинка в диапазоне от стотысячных долей процента до процента, при сравнительно небольшом количестве применяемых концентраций дитизона.

Гашение реакционного пятна происходит, как правило, не с первой капли, а с нескольких. При прочих равных условиях оно зависит от концентрации цинка в вытяжке, концентрации дитизона и количества наносимых капель.

Эталонные графики, составленные по результатам анализа на чистых солях с использованием дитизона различной концентрации (0,0125, 0,025, 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 1,0 и 2,0%) [1], показывают, что процесс гашения происходит по закону показательной функции (рис. 1).

Полученные таким образом графики пригодны для интерпретации результатов капельного анализа при работе в любых полевых условиях и на неограниченное время, т. е. по существу являются палетками. При этом на практике удобнее пользоваться графиками, составленными в полулогарифмическом масштабе (по оси ординат наносится число капель дитизона для гашения реакционного пятна в линейном масштабе, по оси абсцисс, где откладываются концентрации цинка в процентах, — в логарифмическом масштабе).

---

[1] Растворимость дитизона в хлороформе при 2-процентном содержании неполная.

Методика анализа

Сущность предлагаемой методики состоит в следующем. Пробы, отобранные по профилям с глубины 0,10—0,15 *м*, $d \leqslant 1$ *мм*, без растирания, после просушки или без просушки (для районов с сухим климатом), вначале поступают на анализ карбонатов (газообъемным методом на CO_2), а затем производится определение цинка.

Для анализа на цинк берется проба весом 1 *г* и высыпается в кварцевый или фарфоровый тигель, затем заливается 4 *см*³ 10-процентной H_2SO_4. При карбонатности (в переводе на $CaCO_3$) свыше 50% проба заливается 6 *см*³ 10-процентной H_2SO_4 с последующим выпариванием до 4 *см*³. При меньшем объеме кислоты извлечение Zn затрудняется образованием густой массы из гипса.

Нейтрализация карбонатов, количество которых предварительно определяется методом карбонатной съемки, производится добавкой более крепкой H_2SO_4, например, 40- или 50-процентной. Проба, залитая кислотой, закрывается часовым стеклом и ставится на песчаную баню для кипячения в течение 10 мин. После некоторой убыли за счет выпаривания проба доливается водой, не содержащей в растворе Zn, до метки, соответствующей объему пробы в 1 *г*, залитой 4 *см*³ воды. После охлаждения и отстоя твердых частиц раствор готов для анализа.

Предварительно отобранной пипеткой наносится капля вытяжки принятого диаметра (обычно 1 *см*) на лепесток фильтровальной бумаги (используются беззольные фильтры с синей лентой). Лепестки с нанесенными каплями и проставленными номерами проб помещаются на 15 мин. в аммиачную баню.[1]

После аммиачной бани на каплю вытяжки наносится капля дитизона той или иной концентрации (в практике применялся дитизон концентрации 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 1,0 и 2,0, чаще 0,1, 0,25, 0,5 и 1,0%). Появление малинового окрашивания указывает на присутствие в пробе цинка. Затем через каждые 15—20 сек.[2] на реакционное пятно наносятся следующие капли дитизона той же концентрации. Нанесение капель продолжается до тех пор, пока малиновый цвет пятна не перейдет в зеленый или темнозеленый. Если гашения не происходит при данной концентрации дитизона, то вынимают из аммиачной бани дублирующий лепесток с каплей той же вытяжки и проводят анализ с дитизоном большей концентрации. Число капель реактива той или иной концентрации, пошедшее на гашение реакционного пятна, и служит показателем количества Zn в вытяжке. Пользуясь эталонными графиками, легко определить содержание цинка в растворе.

Зная коэффициент извлечения, можно найти истинное содержание цинка в пробах

$$Q = \frac{qB}{IP},$$

где Q — содержание Zn в пробе, %;
q — содержание Zn в вытяжке, %;
B — вес вытяжки (при вычислении вместо веса пользуются объемом вытяжки, приравнивая 1 *г* одному *см*³), *г*;

---

[1] Стеклянная банка, $^1/_3$ которой заполнена аммиаком. К горлышку ее прикрепляется мешочек из марли, куда помещаются лепестки с каплями вытяжки.

[2] Сохранение равных интервалов между наносимыми каплями дитизона имеет существенное значение для точности при количественной оценке цинка. С этой целью применяется электрическое реле времени, основанное на использовании момента зажигания газового стабилизатора. Сигнализация при этом осуществляется звонком.

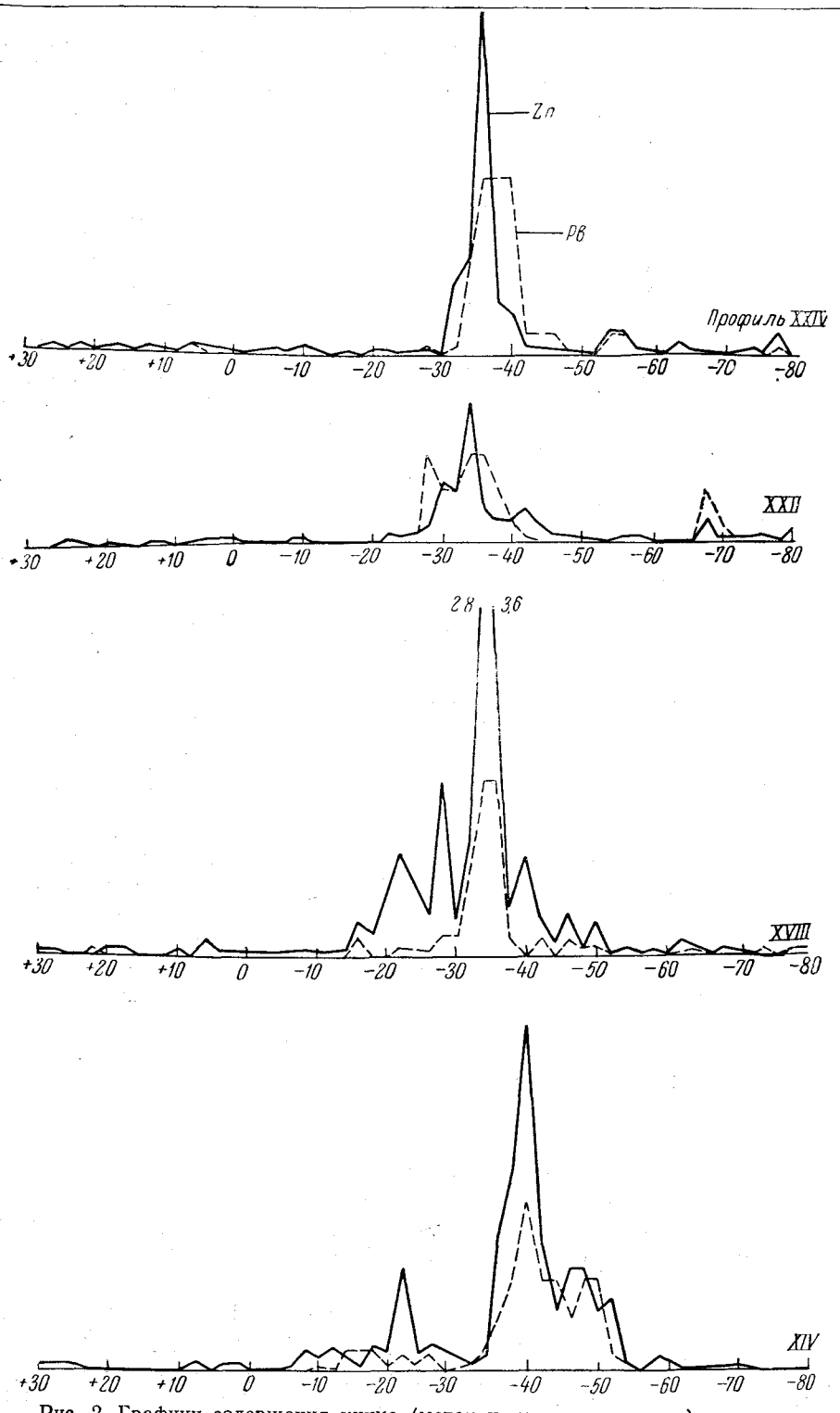


Рис. 2. Графики содержания цинка (метод капельного анализа) и свинца (спектральный анализ) в элювии-делювии. Масштаб 1 : 10 000, вертикальный — 1 *см* 0,4%

P — навеска пробы, $г$;
I — коэффициент извлечения цинка из проб.

С помощью отмеченных приемов получена следующая дифференциация содержаний цинка: 0,00005, 0,0001, 0,0005, 0,001, 0,005, 0,01, 0,03, 0,05, 0,07, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 и 1,0%.

Средняя производительность метода при занятости оператора (лаборанта) и препаратора (из расчета на 2-х лаборантов) составляет 50—60 анализов за рабочий день. Когда фоновые значения снимаются (осуществляются применением дитизона такой концентрации, первая капля кото-

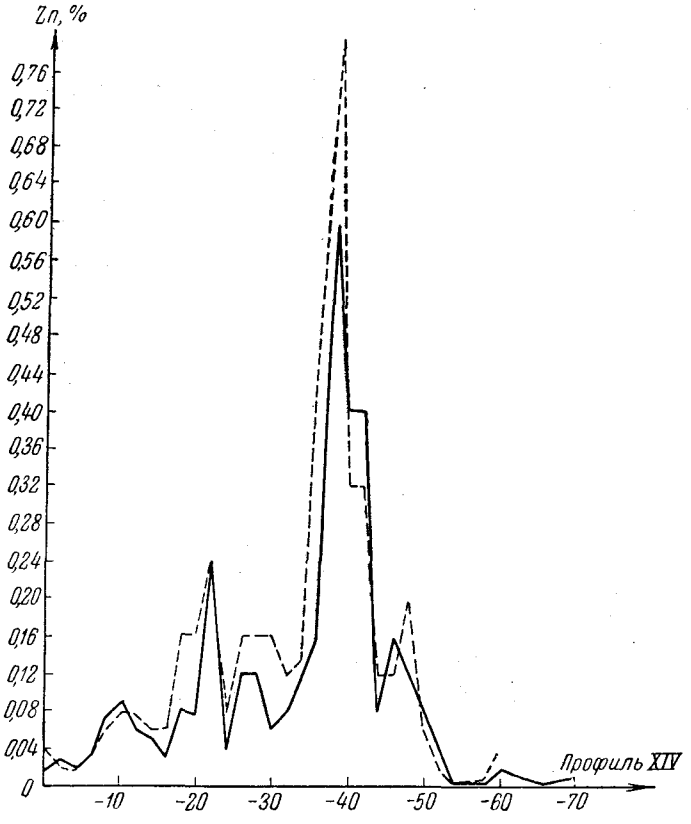


Рис. 3. Графики содержания цинка (метод капельного анализа по повторным определениям)

рого гасит пятно вытяжки), производительность возрастает до 100 анализов и более.

Практическое применение метода в 1953 г. на ряде полиметаллических месторождений Центрального Казахстана дало положительные результаты. Полученные аномалии по цинку, как правило, сопровождались аномалиями свинца. На рис. 2 приведено несколько рядовых графиков спектрального анализа на Pb и капельного анализа на Zn одного из месторождений Центрального Казахстана. Первые разведочные канавы на этом месторождении, заданные по данным метода капельного анализа на цинк, вскрыли промышленное оруденение. Результаты анализов по повторно отобранным пробам с отдельных профилей (рис. 3) указывают на надежность метода для использования в поисковых целях.

Предлагаемый метод, несомненно, найдет широкое практическое применение при поисках полиметаллов и других сульфидов, с которыми генетически связано нахождение цинка как в геофизических, так и в геологических партиях.

Общие же методические приемы полуколичественной оценки на цинк могут быть использованы при разработке методики и на некоторые другие элементы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев Е. А. Физико-химический метод поисков рудных залежей. Материалы Всесоюзного научно-исследовательского геологического института. Геофизика, сб. 9—10, 1941.
2. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд-во АН СССР, 1951.
3. Кулберг Л. М., Альтерзон Т. С., Вельтман А. П. Капельный анализ. Госхимиздат, 1951.
4. Тананаев Н. А. Капельный метод. ОНТИ, 1939.
5. Файгль Ф. Капельный анализ. ОНТИ, 1937.
6. Сендэл Е. Б. Колориметрическое определение следов металлов. Госхимиздат, 1949.
7. Дымов А. М. Технический анализ металлов. Металлургиздат, 1944.
8. Клер М. М., Хохлов В. В. Примечение полного спектрального анализа в геологических экспедиционных условиях. Записки Ленинградского горного института. 1953, т. XXIX, вып. 2.
9. Справочник химика, т. II. Госхимиздат, 1951.