

УДК 543.054:543.423

АНАЛИЗ КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ В СОЧЕТАНИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПРОБОПОДГОТОВКОЙ

© Е. В. Якубенко^{1,2}, О. В. Толмачёва², И. И. Черникова^{1,2}, Т. Н. Ермолаева¹

Статья поступила 27 мая 2016 г.

Разработана методика определения Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 в кремнеземных огнеупорах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) с микроволновой пробоподготовкой в автоклаве. Предложены состав кислотной смеси и режим ступенчатого микроволнового нагрева, обеспечивающие полноту растворения пробы и исключающие разгерметизацию автоклава, приводящую к потере аналитов в виде летучих соединений. В качестве внутреннего стандарта предложено использовать Cd. Градуировочные графики для определения нормируемых макро- и микроэлементов в пересчете на оксиды методом АЭС-ИСП получены методом трех эталонов. Правильность разработанной методики подтверждена путем анализа ГСО и сопоставлением с результатами определения Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 в соответствии с ГОСТ. Разработанная методика позволяет в 11 раз сократить общую продолжительность анализа и в 8 раз снизить расход концентрированных кислот.

Ключевые слова: кремнеземистые (динасовые) огнеупоры; микроволновая пробоподготовка; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой.

Кремнеземистые (динасовые) огнеупоры применяют в металлургической промышленности для торкретирования и футеровки высокотемпературных электроплавильных печей, теплоизоляции зеркала металла в чугуновозных, сталеразливочных и промежуточных ковшах при непрерывной разливке стали, утепления головной части слитков и прибыльных надставок. Такие эксплуатационные свойства защитных динасовых покрытий, как огнеупорность, устойчивость к разрушению кислыми шлаками и механическая стойкость в значительной степени обусловлены присутствием в них CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 [1], содержание которых в динасах определено техническими условиями и строго контролируется.

В настоящее время для анализа кремнеземистых огнеупоров нормативными документами рекомендованы продолжительные и трудоемкие титриметрические, спектрофотометрические, гравиметрические, атомно-абсорбционные методы. Достойную альтернативу таким методам представляет АЭС-ИСП, положительно зарекомендовавшая себя при определении макро- и микрокомпонентов в черных [2 – 4] и цветных [5 – 8] металлах и сплавах, а также других промышленных материалах [9 – 15]. Несомненные достоинства метода АЭС-ИСП (пространственно-временная стабильность ИСП, высокая воспроизводимость аналитических сигналов, простота градуирования по рас-

творам, состав которых можно корректировать в зависимости от задач, и т.д.) способствовали разработке и аттестации новых экспрессных методик анализа огнеупоров и огнеупорного сырья [15].

Аналізу гетерогенных проб кремнеземистых огнеупоров методом АЭС-ИСП предшествует стадия растворения. В настоящее время отсутствует унифицированный подход к разложению кремнеземов, позволяющий количественно переводить в раствор как микро-, так и макрокомпоненты. Для разложения кремнеземов в соответствии с методиками по ГОСТ рекомендовано сплавление проб с карбонатом натрия, пиросульфатом калия или смесью карбоната натрия, карбоната калия и тетрабората натрия в равных долях. Последующее растворение сплава в разбавленной соляной кислоте приводит к образованию аморфного осадка $nSiO_2 \cdot mH_2O$, что исключает возможность определения элемента-основы Si методом АЭС-ИСП, а повышенное содержание в растворе ионов калия и натрия (до 25 мг/мл) уменьшает соотношение сигнал/шум, оказывает ионизационное воздействие на эмиссию определяемых элементов, искажающее аналитический сигнал, и увеличивает суммарную неопределенность результатов анализа.

Для интенсификации процесса разложения динасовых огнеупоров целесообразно проводить его в автоклаве при воздействии микроволнового поля [11, 15 – 18]. В частности, в работе [17] для разложения природных силикатов рекомендована одностадийная обработка пробы смесью HCl , HF и H_3BO_3 в условиях

¹ Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, Россия; e-mail: alyenka13@yandex.ru

² ПАО «НЛМК», г. Липецк, Россия.

микроволнового нагрева в закрытом автоклаве. Образующаяся непосредственно в реакторе HBF_4 эффективно растворяет соединения кремния, предотвращая образование летучего SiF_4 и нерастворимых фторидных комплексов кальция, магния, алюминия. Поскольку в кремнеземистых огнеупорах присутствует значительное количество SiO_2 (до 97 % масс.), для полного переведения пробы в раствор необходимо изменение соотношения кислот в смеси и температурно-временных параметров растворения.

Цель работы — разработка методики микроволновой пробоподготовки и определения оксидов алюминия, кремния, кальция, железа (III) в кремнеземистых огнеупорах методом АЭС-ИСП.

В качестве объектов исследования выбраны огнеупорные засыпки марок Siltis NS, Innsulekx, Forvard SS-G с нормируемым содержанием оксидов алюминия, кремния, кальция, железа (III) (табл. 1). Для контроля правильности разработанной методики применяли государственный стандартный образец (ГСО 170-85П) динасового огнеупора марки ЭД(К1в).

В работе использовали азотную, плавиковую, соляную, фосфорную (хч) и борную (осч) кислоты без предварительной очистки.

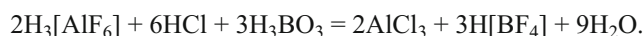
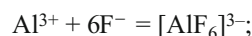
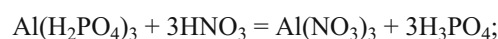
Разложение кремнеземов осуществляли в микроволновой системе «SpeedWave four» (Berghoff, Германия) мощностью 1500 Вт, оснащенной фторопластовыми сосудами ДАК-100/4 вместимостью 100 см³, способными выдерживать давление до 100 атм. Навеску образца массой 0,1 г растворяли в условиях микроволнового нагрева в 11 мл смеси кислот HF , HCl , HNO_3 , H_3PO_4 , взятых в соотношении 6:3:1:1, с добавлением 2 г H_3BO_3 .

Экспериментально установлено, что линейный характер зависимости относительной интенсивности спектральной линии от концентрации всех нормируемых компонентов при АЭС-ИСП анализе достигается при разбавлении 1:10 000.

Атомно-эмиссионный анализ огнеупоров проводили с использованием спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific, США). При выборе рабочих длин волн (нм) линий определяемых элементов (Al I 396,152; Si I 251,611; Ca II 317,933; Fe II 259,940) и внутреннего стандарта (Cd II 226,502; Cd I 228,802) руководствовались характером возбуждения спектральных линий (атомные/ионные), значением интенсивности и отсут-

ствием значимых спектральных наложений, которые выявляли путем анализа водных растворов, содержащих минимальную концентрацию определяемого элемента и максимальную — матричных и сопутствующих элементов.

Состав кислотной смеси и режим микроволнового разложения оптимизировали с использованием ГСО 170-85П К1в, близкого по составу к анализируемым пробам. Минеральные кислоты для разложения проб в автоклаве выбирали с учетом химической природы матрицы образца и присутствия труднорастворимых компонентов. Поскольку в состав кремнеземистых огнеупоров входит устойчивый к действию кислот Al_2O_3 , в кислотную смесь для растворения включали HF , HCl , HNO_3 , H_3PO_4 и H_3BO_3 . Схематично растворение Al_2O_3 можно представить в виде последовательных реакций [19, 20]:



В то же время из-за высокого содержания оксида кремния (более 85 % масс.) увеличивали объем HF по отношению к другим кислотам ($\text{HF}:\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ — 6:3:1:1). Объем фтороводородной кислоты в смеси варьировали от 0,43 до 8 мл включительно. Минимальный объем HF , необходимый для растворения кремнеземов, рассчитан по уравнению реакции взаимодействия кислоты и SiO_2 (97 % масс.). Экспериментально установлено, что 6 мл HF достаточно для полного переведения в раствор элемента-основы всех рассматриваемых проб кремнеземов при массе навески 0,1 г.

Поскольку присутствие HCl и HNO_3 (3:1) способствует возникновению избыточного давления насыщенного пара в автоклаве, для предотвращения потери определяемых компонентов вследствие разгерметизации сосудов, а также для снижения вероятности образования осадка нерастворимых фторидов в пробу в сухом виде вводили борную кислоту.

Экспериментально установлено, что для полного переведения в раствор кремнеземистых огнеупоров необходим пятиступенчатый нагрев с выдержкой при определенной температуре на каждой ступени

Таблица 1. Химический состав объектов исследования

Марка	Нормативный документ	Содержание, % масс.			
		Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3
Siltis NS	ТУ 1523-001-97976618	≤5	85 – 95	—	≤5
Innsulekx	ТУ 1522-001-99958856	0,1 – 3,5	80 – 95	0,1 – 1,7	0,2 – 2,2
Forvard SS-G	ТУ 1523-019-77889395	≤3	85 – 95*	—	≤3

* Содержание компонента нормируется на сухое вещество.

Таблица 2. Условия разложения проб кремнезёмов при мощности микроволнового поля 1120 Вт

Шаг	Продолжительность, мин		Температура, °С
	нагрева	выдержки при заданной температуре	
1	4	3	50
2	5	3	100
3	15	3	150
4	15	5	200
5	15	15	250

(табл. 2). Быстрый нагрев пробы в интервале (25 – 250) °С способствует резкому возрастанию давления в автоклаве, поэтому во избежание разгерметизации сосудов нагрев осуществляли со скоростью 6,25 °С/мин до первой и 3,3 °С/мин до третьей, четвертой и пятой ступеней. При нагревании в интервале 50 – 100 °С скорость нагрева может быть увеличена до 10 °С/мин для повышения эффективности взаимодействия смеси кислот с частицами пробы. Максимальная температура нагрева составляет 250 °С с выдержкой в течение 15 мин, что обеспечивает полное растворение пробы. Таким образом, кремнезёмы полностью разлагаются 11 мл смеси HF, HCl, HNO₃, H₃PO₄ (6:3:1:1) с добавлением 2 г H₃BO₃ в течение 83 мин.

Ранее было отмечено [15], что улучшению воспроизводимости аналитических сигналов за счет нивелирования физических помех способствует введение внутреннего стандарта в одинаковых концентрациях (0,001 г/мл) в «холостой», градуировочные и исследуемые растворы. Поскольку содержание кальция в кремнеземистых огнеупорах, как правило, ниже 2 % масс., использование в качестве внутреннего стандарта Y затруднено из-за спектрального наложения линий Ca II 317,933 нм и Y II 317,942 нм. Поэтому при анализе кремнезёмов в качестве внутреннего стандарта предложено использовать Cd.

Для построения градуировочных графиков использовали модельные растворы и растворы ГСО с добавками элементов в пересчете на оксидную форму (табл. 3). Градуировочные графики в координатах $I_{\text{отн}} - C$ (% масс.), где $I_{\text{отн}} = I_{\text{элемента}}/I_{\text{Cd}}$, получали методом трех эталонов. Значения коэффициентов корреляции ($r \geq 0,9998$) подтверждают линейный характер зависимости относительной интенсивности спектральной линии от концентрации компонента при разбавле-

Таблица 4. Результаты анализа ГСО 170-85П К1в при определении Al₂O₃, SiO₂, CaO, Fe₂O₃ ($n = 11$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 2,23$)

Компонент	Содержание, % масс.		s_r	$t_{\text{эксп}}$
	аттестованное	найденное $\bar{x} \pm \Delta$		
Al ₂ O ₃	0,55	0,548 ± 0,004	0,01	1,21
SiO ₂	96,1	96,4 ± 0,6	0,01	1,03
CaO	1,35	1,35 ± 0,01	0,01	0,98
Fe ₂ O ₃	1,36	1,34 ± 0,03	0,03	1,65

нии 1:10 000. Расчет доверительных интервалов параметров градуировочной функции $y = bx + a$ показал незначимое отличие константы a от 0 для Fe₂O₃, что в дальнейшем позволяет осуществлять градуировку по одному эталону.

Правильность определения Al₂O₃, SiO₂, CaO, Fe₂O₃ проверяли путем анализа стандартного образца К1в. Сопоставление табличных и рассчитанных с учетом дисперсии коэффициентов Стьюдента не выявило значимых различий между аттестованными и найденными значениями (табл. 4). Значения относительного стандартного отклонения s_r (0,01 – 0,03) свидетельствуют о высокой прецизионности определения элементов в огнеупорах.

Методика АЭС-ИСП анализа с микроволновой пробоподготовкой апробирована при анализе производственных образцов кремнезёмов. Результаты определения нормируемых оксидов Al₂O₃, SiO₂, CaO, Fe₂O₃ по разработанной методике сопоставлены с данными, полученными с применением методик по ГОСТ (табл. 5).

С применением критерия Фишера установлено, что отличие в воспроизводимости определения оксидов имеет случайный характер и результаты принадлежат одной генеральной совокупности ($F_{\text{эксп}} < F_{\text{табл}}$). Дальнейшая обработка результатов по модифицированному тесту Стьюдента показала отсутствие систематической погрешности и равноточность полученных данных ($t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$) (см. табл. 5).

Таким образом, методика определения SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO в кремнезёмах методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновым разложением в автоклаве обеспечивает высокие прецизионность и правильность, сопоставимые с классическими методами «мокрой» химии. Разработанная методика позволяет в 11 раз снизить общую продолжительность анализа за счет одновременного определения всех нормируе-

Таблица 3. Характеристики градуировочных зависимостей для определения Al, Si, Ca, Fe (в пересчете на оксиды) методом АЭС-ИСП

Оксид	Коэффициенты		Диапазон градуировки, % масс.	$C_{\text{min}} \cdot 10^{-2}$, % масс.	r
	$\bar{b} \pm \Delta$	$\bar{a} \pm \Delta$			
Al ₂ O ₃	0,086 ± 0,007	0,03 ± 0,02	0 – 5,55	10	0,9996
SiO ₂	0,0198 ± 0,0004	0,18 ± 0,03	0 – 97,1	56	>0,9999
CaO	0,073 ± 0,004	0,02 ± 0,01	0 – 2,35	5,3	0,9998
Fe ₂ O ₃	0,037 ± 0,002	—	0 – 3,36	1,1	0,9998

Таблица 5. Результаты определения Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 в кремнеземах по стандартным и разработанной методикам ($n = 11$; $P = 0,95$; $F_{табл} = 3,0$; $t_{табл} = 2,09$)

Образец	Стандартный метод*		АЭС-ИСП		$F_{эксп}$	$t_{эксп}$
	$\bar{x} \pm \Delta$, % масс.	s_r	$\bar{x} \pm \Delta$, % масс.	s_r		
SiO₂						
Siltis NS	90,9 ± 0,6	0,01	90,7 ± 0,6	0,01	1,0	0,53
Innsulekx	94,1 ± 0,6	0,01	94,6 ± 0,6	0,01	1,0	1,31
Forward SS-G	89,6 ± 0,6	0,01	88,9 ± 0,6	0,01	1,0	1,84
Al₂O₃						
Siltis NS	5,50 ± 0,08	0,02	5,60 ± 0,08	0,02	1,0	1,97
Innsulekx	0,70 ± 0,08	0,17	0,66 ± 0,08	0,18	1,0	0,79
Forward SS-G	3,00 ± 0,14	0,07	3,05 ± 0,15	0,07	1,1	0,55
Fe₂O₃						
Siltis NS	2,98 ± 0,07	0,03	3,00 ± 0,08	0,04	1,3	0,42
Innsulekx	0,58 ± 0,07	0,18	0,57 ± 0,08	0,21	1,3	0,21
Forward SS-G	2,16 ± 0,07	0,05	2,20 ± 0,08	0,05	1,3	0,84
CaO						
Innsulekx	1,10 ± 0,13	0,18	1,04 ± 0,13	0,19	1,0	0,73

* Содержание CaO определяли титриметрическим, Fe_2O_3 — атомно-абсорбционным, Al_2O_3 — титриметрическим или фотометрическим, SiO_2 — гравиметрическим методами (ГОСТ 2642.0, ГОСТ 2642.3, ГОСТ 2642.4, ГОСТ 2642.5, ГОСТ 2642.7).

мых компонентов, в 8 раз уменьшить расход концентрированных кислот, значительно сократить перечень применяемых реактивов. Методика может быть рекомендована для анализа кремнеземистых огнеупоров, схожих по химическому составу с анализируемыми пробами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кашеев И. Д., Стрелов К. К., Мамыкин П. С. Химическая технология огнеупоров: учебное пособие. — М.: Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
2. Wiltche H., Brenner I. B., Knapp G., Prattes K. Simultaneous determination of As, Bi, Se, Sn and Te in high alloy steels — re-evaluation of hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / J. Anal. Atom. Spectrom. 2007. Vol. 22. P. 1083 – 1088.
3. Recknagel S., Richter S., Reinholdsson F., et al. An intercomparison study of analytical methods for the determination of magnesium in low alloy steel / Steel Res. Int. 2012. Vol. 83. N 2. P. 146 – 149.
4. Hlaváčková I., Hlaváček I. Multi-element analysis of some high silicon content ferroalloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / J. Anal. Atom. Spectrom. 1994. Vol. 9. P. 251 – 255.
5. Бухбиндер Г. Л., Коротков В. А., Арак М. Н., Шихарева Н. П. Анализ катодной меди на спектрометрах серии iCAP 6000 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 3. С. 11 – 13.
6. Карачевцев Ф. Н., Загвоздкина Т. Н., Дворецков Р. М. Определение кремния в никелевых сплавах методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой / Труды ВИАМ. 2015. № 12. С. 55 – 60.
7. Дворецков Р. М., Карачевцев Ф. Н., Загвоздкина Т. Н., Механик Е. А. Определение легирующих элементов никелевых сплавов авиационного назначения методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 9. С. 6 – 9.
8. Романова Н. Б., Печищева Н. В., Шуняев К. Ю. и др. Определение вольфрама, титана, молибдена, ниобия, ванадия в сталях и сплавах на никелевой основе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 3. С. 3 – 7.
9. Майорова А. В., Воронцова К. А., Печищева Н. В. и др. Определение оксида кремния в рудном сырье методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 12. С. 9 – 15.
10. Симаков В. А., Васильев Г. А., Григорьев Д. В., Сулханов И. В. Определение основных компонентов марганцевых руд атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 7. Ч. I. С. 3 – 6.
11. Тормышева Е. А., Смирнова Е. В., Ермолаева Т. Н. Определения оксидов железа (III), кальция и алюминия в магнезиальных огнеупорах методом АЭС с ИСП в условиях микроволнового разложения пробы / Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2010. № 1. С. 51 – 55.
12. Неробеева И. В., Ермолаева Т. Н. Определение бора в высокоглиноземистом полупродукте методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 5. С. 3 – 6.
13. Шаверина А. В., Цыганкова А. Р., Сапрыкин А. И. Разработка прямой и комбинированных ИСП-АЭС методик анализа кремния / Сб. тезисов Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии. Краснодар, 2012. С. 81.
14. Шаверина А. В., Цыганкова А. Р., Шелпакова И. Р., Сапрыкин А. И. АЭС-ИСП анализ высокочистого кремния / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 4. С. 9 – 13.
15. Якубенко Е. В., Войткова З. А., Ермолаева Т. Н. Микроволновая пробоподготовка огнеупоров и огнеупорного сырья для определения оксидов магния, алюминия, кремния, кальция и железа (III) методом АЭС-ИСП / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 3. С. 15 – 19.
16. Доронина М. С., Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Современные методы пробоподготовки возвратного металлосодержащего сырья (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 3. С. 5 – 12.
17. Корсакова Н. В., Тороченова Е. С., Кригман Л. В. и др. Анализ силикатных материалов с использованием микроволновой пробоподготовки / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 4. С. 23 – 27.
18. Кубракова И. В., Тороченова Е. С. Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях / Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 6. С. 524 – 534.
19. Доманский А. И., Орлов Ю. И., Румянцев П. Ф., Шидловская О. В. Кинетические закономерности взаимодействия монокристаллического оксида алюминия и диоксида кремния с фосфорной кислотой / Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 1. С. 80 – 89.
20. Тихонов В. Н. Аналитическая химия алюминия. — М.: Наука, 1971. — 266 с.

REFERENCES

1. **Kashcheev I. D., Strelov K. K., Mamykin P. S.** Khimicheskaya tekhnologiya ogneuporov: uchebnoe posobie [Chemical refractories technology: a training manual]. — Moscow: Internet Inzhiniring, 2007. — 752 p. [in Russian].
2. **Wiltse H., Brenner I. B., Knapp G., Prattes K.** Simultaneous determination of As, Bi, Se, Sn and Te in high alloy steels — re-evaluation of hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2007. Vol. 22. P. 1083 – 1088.
3. **Recknagel S., Richter S., Reinholdsson F., et al.** An intercomparison study of analytical methods for the determination of magnesium in low alloy steel / *Steel Res. Int.* 2012. Vol. 83. N 2. P. 146 – 149.
4. **Hlaváčková I., Hlaváček I.** Multi-element analysis of some high silicon content ferroalloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1994. Vol. 9. P. 251 – 255.
5. **Bukhbinder G. L., Korotkov V. A., Arak M. N., Shikhareva N. P.** Analiz katodnoi medi na spektrometrah serii iCAP 6000 [Analysis of cathode copper in iCAP 6000 Series ICP emission spectrometers] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2011. Vol. 77. N 3. P. 11 – 13 [in Russian].
6. **Karachevtsev F. N., Zagvozdina T. N., Dvoretsov R. M.** Opredelenie kremniya v nikelevykh splavakh metodom AÉS-ISP v sochetanii s mikrovolnovo probopodgotovkoi [Determination of silicon in nickel alloys by ICP-AES combined with microwave sample preparation] / *Trudy VIAM.* 2015. N 12. P. 55 – 60 [in Russian].
7. **Dvoretsov R. M., Karachevtsev F. N., Zagvozdina T. N., Mekhanik E. A.** Opredelenie legiruyushchikh élementov nikelevykh splavov aviatsionnogo naznacheniya metodom AÉS-ISP v sochetanii s mikrovolnovo probopodgotovkoi [Determination of alloying elements of nickel alloys of aviation duty by ICP-AES in combination with microwave sample preparation] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2013. Vol. 79. N 9. P. 6 – 9 [in Russian].
8. **Romanova N. B., Pechishcheva N. V., Shunyaev K. Yu., et al.** Opredelenie vol'frama, titana, molibdena, niobiya, vanadiya v stalyakh i splavakh na nikelevoi osnove metodom atomno-émisionnoi spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi [Determination of tungsten, titanium, molybdenum, niobium, and vanadium in steels and nickel-based alloys by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2013. Vol. 79. N 3. P. 3 – 7 [in Russian].
9. **Maiorova A. V., Vorontsova K. A., Pechishcheva N. V., et al.** Opredelenie oksida kremniya v rudnom syr'e metodom atomno-émisionnoi spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi [Determination of silica in ore raw materials by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2013. Vol. 79. N 12. P. 9 – 15 [in Russian].
10. **Simakov V. A., Vasil'ev G. A., Grigor'ev D. V., Sulkhanov I. V.** Opredelenie osnovnykh komponentov margantsevykh rud atomno-émisionnym metodom s induktivno-svyazannoi plazmoi [Determination of the main components of manganese ores using atomic emission method with inductively coupled plasma] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2013. Vol. 79. N 7. Part I. P. 3 – 6 [in Russian].
11. **Tormysheva E. A., Smirnova E. V., Ermolaeva T. N.** Opredeleniya oksidov zheleza (III), kal'tsiya i alyuminiya v magnezial'nykh ogneuporakh metodom AÉS s ISP v usloviyakh mikrovolnovogo razlozheniya proby [Determination of iron oxide (III), calcium oxide and aluminum oxide in magnesia refractories by ICP-AES under microwave sample decomposition] / *Vestnik VGU. Ser. Khimiya. Biol. Farm.* 2010. N 1. P. 51 – 55 [in Russian].
12. **Nerobeeva I. V., Ermolaeva T. N.** Opredelenie bora v vysokoglinozemistom poluprodukte metodom atomno-émisionnoi spektroskopii s induktivno-svyazannoi plazmoi [Determination of B in high-silica semi-product using a method of atomic-absorption spectroscopy with induction-bound plasma] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2008. Vol. 74. N 5. P. 3 – 6 [in Russian].
13. **Shaverina A. V., Tsygankova A. R., Saprykin A. I.** Razrabotka pryamoi i kombinirovannykh ISP-AÉS metodik analiza kremniya [Development of direct and combined ICP-AES analysis techniques silicon] / *Abstrs. of the All-Russia Conf. on Analyt. Spectrosc.* Krasnodar, 2012. P. 81 [in Russian].
14. **Shaverina A. V., Tsygankova A. R., Shelpakova I. R., Saprykin A. I.** AÉS-ISP analiz vysokochistogo kremniya [ICP-AES analysis of high-purity Si] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 4. P. 9 – 13 [in Russian].
15. **Yakubenko E. V., Voitkova Z. A., Ermolaeva T. N.** Mikrovolnovaya probopodgotovka ogneuporov i ogneupornogo syr'ya dlya opredeleniya oksidov magniya, alyuminiya, kremniya, kal'tsiya i zheleza (III) metodom AÉS-ISP [Microwave sample preparation of the refractories and refractory materials for determination of magnesium, aluminum, silicon, calcium, and iron (III) oxides using ICP-AES] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2014. Vol. 80. N 3. P. 15 – 19 [in Russian].
16. **Doronina M. S., Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B.** Sovremennyye metody probopodgotovki vozvratnogo metallsoderzhashchego syr'ya (obzor) [Current methods of sample preparation developed for metal-containing recoverable raw (review)] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2016. Vol. 82. N 3. P. 5 – 12 [in Russian].
17. **Korsakova N. V., Toropchenova E. S., Krigman L. V., et al.** Analiz silikatnykh materialov s ispol'zovaniem mikrovolnovo probopodgotovki [Analysis of silicate materials using microwave sampling] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2009. Vol. 75. N 4. P. 23 – 27 [in Russian].
18. **Kubrakova I. V., Toropchenova E. S.** Mikrovolnovaya podgotovka prob v geokhimicheskikh i ékologicheskikh issledovaniyakh [Microwave sample preparation in geological and environmental studies] / *Zh. Analit. Khimii.* 2013. Vol. 68. N 6. P. 524 – 534 [in Russian].
19. **Domanskii A. I., Orlov Yu. I., Rummyantsev P. F., Shidlovskaya O. V.** Kineticheskie zakonomernosti vzaimodeistviya monokristallicheskh oksida alyuminiya i dioksida kremniya s fosforno kislotoi [Kinetic regularities of the interaction of aluminum oxide and silicon dioxide single crystals with phosphoric acid] / *Fiz. Khimiya Stekla.* 2007. Vol. 33. N 1. P. 80 – 89 [in Russian].
20. **Tikhonov V. N.** Analiticheskaya khimiya alyuminiya [Analytical chemistry of aluminum]. — Moscow: Nauka, 1971. — 266 p. [in Russian].