



Евдокимова Ольга Викторовна

**ОПТИМИЗАЦИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕНИЯ В МЕДНОМ И
МОЛИБДЕНОВОМ РУДНОМ СЫРЬЕ МЕТОДОМ АТОМНО-
ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ
ПЛАЗМОЙ**

Специальность:
02.00.02 – Аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена в лаборатории аналитической химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук

НАУЧНЫЙ

доктор химических наук,

РУКОВОДИТЕЛЬ:

Шуняев Константин Юрьевич

ОФИЦИАЛЬНЫЕ

Сапрыгин Александр Викторович,

ОППОНЕНТЫ:

доктор технических наук,

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», профессор кафедры физико-химических методов анализа;

Москаленко Николай Иванович,

кандидат химических наук,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, ст.н.с. лаборатории физико-химических методов исследований состава вещества

ВЕДУЩАЯ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

ОРГАНИЗАЦИЯ:

Защита состоится «23» декабря 2013 года в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28; ауд. МТ-301.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Автореферат разослан «21» ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.285.09, д.х.н., профессор

Ямшиков Леонид Федорович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. За последние десятилетия в мире значительно увеличивается уровень потребления рения и разрабатываются технологические схемы переработки ренийсодержащего сырья. Это обуславливает одновременное совершенствование методической базы аналитического контроля рения на всех стадиях процессов переработки и обогащения сырья. Отсутствие нормативной документации, регламентирующей контроль содержания рения современными методами в его основных сырьевых источниках – в медных и молибденовых рудах и продуктах их обогащения – стимулирует разработку новых методик его определения. Улучшение метрологических характеристик может быть достигнуто путем совершенствования способов подготовки проб к инструментальному анализу, оптимизации условий инструментального анализа, что невозможно без понимания механизма химических процессов, протекающих при пробоподготовке и получении аналитического сигнала.

Использование комплексного подхода, основанного на сочетании экспериментальных и теоретических методов исследования, наиболее перспективно при создании инструментальных аналитических методик. Использование термодинамического моделирования при решении разнообразных аналитических задач позволяет объяснить наблюдаемые явления, прогнозировать оптимальные методические условия анализа, установить закономерности поведения и взаимодействия веществ. Оно позволяет сократить время методических разработок, уменьшить количество и стоимость экспериментов. Для проведения подобного моделирования для разработки методик определения рения необходима справочная информация о термохимических свойствах соединений рения, которой в настоящий момент недостаточно. В полном объеме представлены сведения только для оксидов, сульфидов рения. Это обуславливает актуальность проведения расчетов для получения недостающей информации о соединениях рения.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Урал-М» при финансовой поддержке Министерства науки и образования (в рамках Государственного контракта № 14.740.11.0364) и программы Президиума РАН (проект № 12-П-3-1004).

Степень научной разработанности темы. Существующие в РФ методики определения рения в молибденовых и/или медных рудах, в полупродуктах и отходах медно-молибденового и молибденового производства опираются на методы спектрофотометрии, атомно-абсорбционной спектроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), флуориметрии. Основная часть методик, большинство которых разработаны до 90-ых годов XX века, утрачивает свою актуальность. Предложенные российскими и зарубежными авторами методики не универсальны, применимы только для конкретного типа объекта с узким диапазоном определяемых концентраций, времязатратны, часто многостадийны, например, действующая ГОСТИрованная в РФ методика распространяется только на молибденовые концентраты и устанавливает спектрофотометрический метод определения рения в ограниченном диапазоне концентраций.

Расчеты термодинамических свойств некоторых перренатов металлов, выполненные российскими и зарубежными учеными, были проведены только для ограниченного числа перренатов, а в большинстве случаев ограничивались оценкой определенной термодинамической величины, например, энтальпии образования. Полная оценка термодинамических свойств для широкого круга перренатов металлов, включающую описание стандартной энтальпии образования, стандартной теплоемкости, стандартной энтропии, зависимости теплоемкости от температуры в литературе не проводилась.

Цель работы: разработка методики определения рения в рудном сырье методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

В рамках поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Экспериментальное сравнение известных способов разложения и выбор оптимального способа разложения проб ренийсодержащего сырья для последующего ИСП-АЭС определения в них рения.

2. Систематизация информации об известных термодинамических свойствах перренатов металлов в кристаллическом состоянии. Оценка неизвестных ранее термодинамических свойств перренатов с помощью расчетных методов.

3. Изучение поведения рения в процессе пробоподготовки с помощью термодинамического моделирования. Нахождение условий разложения медного и молибденового рудного сырья, минимизирующих потери летучих соединений рения.

4. Исследование матричных влияний на эмиссию рения и возможности применения внутренней стандартизации для увеличения точности определения рения методом ИСП-АЭС.

5. Разработка методики определения рения в медных и молибденовых рудах и концентратах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и набор статистических данных для ее метрологической аттестации.

Методы исследования.

Для решения поставленных задач в работе использовано сочетание теоретического метода равновесного термодинамического моделирования сложных гетерогенных систем и экспериментальных исследований методом атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Для моделирования процессов, протекающих при атомизации растворов ренийсодержащих материалов в аргоновой плазме и расчета равновесного состава системы, была использована программа расчета многокомпонентного высокотемпературного равновесия «Terra». Термодинамическое моделирование процессов, протекающих при термической подготовке проб к инструментальному анализу, проводили в программе «HSC 6.1».

Научная новизна.

С помощью полуэмпирических методов впервые оценены термодинамические свойства некоторых перренатов металлов в кристаллическом состоянии: стандартная энтальпия образования (ΔH°_{298}), стандартная теплоемкость ($C_p^{\circ}_{298}$), стандартная энтропия (S°_{298}), температурная зависимость теплоемкости ($C_p(T)$) в диапазоне 298.15 К- $T_{\text{плавления}}$.

Впервые с использованием рассчитанных термодинамических свойств перренатов проведено термодинамическое моделирование экспериментально выбранного способа пробоподготовки ренийсодержащих материалов - спекания с MgO; показано, что введение к MgO окислительной добавки способствует минимизации газообразных потерь рения в процессе спекания.

Исследовано матричное влияние на эмиссию рения с применением термодинамического моделирования процессов в индуктивно связанной плазме. Рассчитанные данные согласуются с результатами экспериментальных исследований. Впервые, применительно к медным и молибденовым рудам и концентратам, проведено исследование эффективности использования внутренней стандартизации для компенсации флуктуаций операционных параметров при ИСП-АЭС определении рения. Экспериментально показана возможность компенсации неспектральных матричных влияний при определении рения с использованием внутреннего стандарта.

Теоретическая и практическая ценность работы. Разработана и внедрена в практику лаборатории аналитической химии ИМЕТ УрО РАН методика определения рения в медных и молибденовых рудах и концентратах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Методика аттестована Центром метрологии и сертификации «Сертимет» УрО РАН (Свидетельство об аттестации № 88-16352-219-01.00076-2012 от 16.09.2012 г.) и внесена в реестр методик измерений УрО РАН под номером № 88-16352-219-2012 (СТО №2/2012). Апробированная в лаборатории аналитической химии ИМЕТ УрО РАН методика может быть использована в лабораториях сходного профиля.

Получены расчетным путем данные о термодинамических свойствах перренатов металлов, которые могут быть использованы как справочные и применяться при термодинамическом моделировании, в том числе с помощью программных комплексов «Terra», «HSC 6.1». Используемый в работе комплексный теоретико-экспериментальный подход может служить основой при разработке других методик количественного химического анализа металлургических материалов.

Личное участие автора состоит в постановке и решении задач исследования, планировании и проведении экспериментальных и теоретических исследований, получении всех основных результатов, в анализе и интерпретации полученных данных, в участии в метрологической аттестации методики, в формулировке выводов и заключения по работе.

Положения, выносимые на защиту:

Разработанный способ подготовки медных, молибденовых руд и концентратов к инструментальному определению рения.

Результаты расчета термодинамических свойств ряда перенатов металлов в кристаллическом состоянии и результаты термодинамического моделирования выбранного способа подготовки ренийсодержащих проб.

Теоретические и экспериментальные результаты исследования неспектральных матричных влияний. Оценка эффективности использования внутренней стандартизации при ИСП-АЭС определении рения.

Разработанная и апробированная методика ИСП-АЭС определения рения в медных, молибденовых рудах и концентратах.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 научных работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 15 - в сборниках научных трудов и материалах российских и зарубежных конференций; получен патент на изобретение (№ 2465585).

Достоверность полученных данных подтверждается результатами определения массовых содержаний рения в стандартных образцах; близостью теоретически рассчитанных результатов с экспериментальными; получением всех экспериментальных данных на поверенном оборудовании.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на съезде аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности» (Москва, 26-30 апреля 2010), на XVIII международной конференции по химической термодинамике в России (Самара, 3-7 октября 2011), на XXII Российской молодёжной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 24-28 апреля 2012), на Общероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 22 – 24 мая 2012 г), на Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 23 – 29 сентября 2012), на IX научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Красноярск, 8-13 октября 2012); на международных конференциях «Рений. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение» (Москва, 21-22 марта 2013), «IUPAC International Congress on Analytical Science ICAS 2011» (Япония, Киото, май 2011) и «14th Frühjahrssymposium», (Германия, Росток, март 2012).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав и списка литературы, включающего 101 библиографическую ссылку. Работа изложена на 107 страницах машинописного текста, содержит 15 рисунков, 26 таблиц.

Благодарности. Автор выражает благодарность д.х.н. Шуняеву К.Ю., к.х.н. Печищевой Н.В., д.х.н. Пупышеву А.А., Зайцевой П.В. за плодотворное сотрудничество и всестороннюю поддержку.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана актуальность, степень разработанности темы, цель, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, достоверность результатов и представлены основные положения, выносимые автором на защиту.

Первая глава, являющаяся литературным обзором, включает 3 раздела. В **разделе 1.1** анализируются литературные данные по промышленному значению рения и источникам его получения. Рассмотрены современные методы определения рения в ренийсодержащем сырье, среди которых метод ИСП-АЭС является наиболее подходящим для определения малых содержаний рения. В **разделе 1.2** обобщены сведения о существующих методиках химической подготовки молибденовых и медных руд, концентратов к инструментальному анализу. **Раздел 1.3** посвящен описанию термодинамического моделирования термохимических процессов, как одному из перспективных методов для разработки методик количественного химического анализа. Приведена краткая характеристика расчетных методов для определения термохимических свойств соединений.

Вторая глава включает четыре раздела и посвящена нахождению оптимальных условий процесса подготовки ренийсодержащих проб к ИСП-АЭС определению рения в них. В **разделе 2.1** приведены данные об объектах анализа - государственных стандартных образцах молибденового концентрата (ГСО 3587-86), полиметаллической и медно-молибденовой скарновой руд (ГСО 2889-84, ГСО 3031-84), медистого песчаника и молибденового концентрата (ГСО 2887-84, ГСО 2891-84), концентратов руды медно-молибденовой (ГСО 5910-91, ГСО 5914-91) с аттестованным содержанием рения от 0.00004 до 0.05 масс. %. Описаны методики теоретических исследований и экспериментальных исследований с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой «Optima 2100 DV».

Раздел 2.2 посвящен экспериментальному исследованию способов химического разложения ренийсодержащих материалов: сплавление со щелочными плавнями (Na_2O_2 , NaOH , Na_2CO_3), разложение пробы с бертолетовой солью (KClO_3), микроволновое кислотное вскрытие с HF , HCl , HNO_3 , спекание с оксидами кальция и магния (MgO , CaO), спекание с оксидом магния и окислительной добавкой (NaNO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ или KMnO_4). В результате проделанных экспериментов оптимальным способом подготовки образцов молибденовых и медных руд и концентратов к ИСП-АЭС определению рения в них выбран способ спекания с оксидом магния в присутствии окислительных добавок. В отличие от сплавления со щелочными реагентами, при спекании с MgO часть матричных компонентов не переходит в раствор после выщелачивания, а остается в виде нерастворимых соединений. Полноту вскрытия материалов и отсутствие потерь рения при пробоподготовке контролировали воспроизведением аттестованных содержаний рения в стандартных образцах.

Раздел 2.3 посвящен моделированию процессов, протекающих при подготовке проб способом спекания с MgO к инструментальному анализу. Недостаточность информации о перренатах металлов в справочной литературе и базах данных, а также имеющиеся расхождения между ними вызвали необходимость расчета их термодинамических свойств для проведения такой оценки. Были рассчитаны термодинамические свойства для перрената аммония и перренатов металлов: I группы - Li , Na , K , Rb , Cs , Ag , Cu ; II группы - Be , Mg , Ca , Sr , Ba , Ra , Zn , Cd , Hg , других групп - Fe , Cu , Co , Mn , Pb , Sn , Ti , Al , Bi , Cr , Fe , In , Sb , Gd .

Для оценки стандартной энтальпии образования ΔH°_{298} , стандартной энтропии S°_{298} , стандартной теплоемкости $C_p^\circ_{298}$ были использованы эмпирические методы, основанные на методе групповых составляющих: эмпирический метод М. Ле Вана, инкрементный метод Кумока, метод, предложенный Касеновым Б.К., Абишевым Д.Н. и Бухарицыным В.О., метод Коппа-Неймана. Для расчета коэффициентов a , b , c в уравнении температурной зависимости теплоемкости $C_p = a + 0.001 \cdot b \cdot T - 10^{-5} \cdot c \cdot T^{-2}$ использовали аддитивный метод с использованием данных о теплоемкостях простых оксидов, а также эмпирические формулы, предложенные Кубашевским О. и формулы Абашидзе Т.Д. Средние значения термодинамических свойств

кристаллических перренатов металлов, рассчитанные в данной работе несколькими методами, представлены в таблице 1. В целом, проведенные расчеты показали хорошую сходимость рассчитанных величин между собой и с литературными данными.

В программном комплексе «HSC 6.1» с использованием рассчитанных термодинамических свойств было выполнено термодинамическое моделирование процесса спекания образцов с оксидом магния в присутствии и отсутствии окислительных добавок NaNO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и KMnO_4 при условиях: давление - 0.1 МПа; температурный диапазон 400 – 900 °С; масса пробы ренийсодержащего сырья – 0.5 г; состав смеси для спекания: 2.0 г MgO + 1.5 г окислительной добавки. Используемый при моделировании состав ренийсодержащего сырья по основным компонентам соответствовал усредненному составу объектов анализа (ГСО 3587-86, ГСО 2891-84, ГСО 5910-91, ГСО 5914-91): Si - 4.7 %, Al - 0.8 %, Ca - 0.6 %, Mg - 0.3 %, Fe - 6.8 %, S - 23.4 %, Re - 0.1 %, Cu - 9.0 %, Mo - 28.4 %, O - 25.9 %. Индивидуальные газообразные и конденсированные вещества, учитываемые в расчетах равновесия, представлены в таблице 2. Результатом моделирования было равновесное распределение содержаний потенциально возможных индивидуальных веществ системы в зависимости от температуры. На рисунках 1 и 2 представлены такие результаты для соединений рения.

При спекании рудных материалов с оксидом магния в отсутствие кислорода рений преимущественно находится в виде сульфида (см. рисунок 1). В присутствии кислорода при спекании с оксидом магния большая часть рения находится в виде конденсированных соединений $\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2$, CuReO_4 , ReO_4 , ReO_3 . При этом образуются газообразные соединения Re_2O_7 , ReO_3 , что может привести к потерям рения на стадии разложения, а, следовательно, и к занижению результатов ИСП-АЭС анализа.

Таблица 1– Усредненные результаты расчета термодинамических свойств перренатов металлов в кристаллическом состоянии

Перренат	ΔH°_{298} кДж/моль	S°_{298} Дж/(моль·К)	$C_p^{\circ}_{298}$ Дж/(моль·К)	$C_p = a + 0.001 \cdot b \cdot T - 10^5 \cdot c \cdot T^{-2}$ Дж/(моль·К)		
				a	b	c
LiReO ₄	-1068.75	124.50	109.41	119.17	60.84	22.86
NaReO ₄	-1058.91	145.47	121.53	126.41	52.46	17.15
KReO ₄	-1077.20	161.64	133.29	135.55	37.94	14.09
RbReO ₄	-1089.43	170.95	139.10	138.55	34.21	12.72
CsReO ₄	-1082.99	174.11	135.01	137.38	34.44	13.57
AgReO ₄	-735.41	164.14	123.15	125.18	54.72	16.66
NH ₄ ReO ₄	-948.01	178.26	149.41	230.12	73.67	92.40
CuReO ₄	-780.25	148.12	116.79	127.04	41.32	18.38
Ba(ReO ₄) ₂	-2132.23	272.97	215.64	242.64	56.59	36.10
Be(ReO ₄) ₂	-1849.53	227.83	195.88	231.78	53.35	44.29
Fe(ReO ₄) ₂	-1633.65	263.93	215.54	233.48	57.43	36.59
Ca(ReO ₄) ₂	-2110.87	251.58	211.11	238.48	59.46	36.29
Cd(ReO ₄) ₂	-1655.92	264.07	213.85	232.82	74.73	37.13
Co(ReO ₄) ₂	-1605.51	258.81	217.46	240.12	63.10	37.56
Cu(ReO ₄) ₂	-1497.77	252.54	210.18	237.88	81.30	41.57
Hg(ReO ₄) ₂	-1454.26	278.85	216.65	239.12	95.44	36.80
Mg(ReO ₄) ₂	-1976.72	239.25	205.34	234.91	61.23	38.17
Mn(ReO ₄) ₂	-1771.89	266.36	213.99	238.43	62.04	38.09
Pb(ReO ₄) ₂	-1650.61	276.24	217.50	232.42	84.41	36.87
Ra(ReO ₄) ₂	-2138.05	277.09	219.96	236.05	51.57	33.60
Sn(ReO ₄) ₂	-1617.37	267.48	214.88	233.75	54.96	35.40
Sr(ReO ₄) ₂	-2124.49	262.17	214.05	240.11	60.25	36.07
Ti(ReO ₄) ₂	-1723.22	245.40	206.81	236.22	52.99	38.01
Zn(ReO ₄) ₂	-1703.60	254.02	210.00	234.84	70.79	38.22
Al(ReO ₄) ₃	-2749.04	395.02	309.31	344.13	71.88	50.71
Bi(ReO ₄) ₃	-2314.55	385.24	310.99	341.25	77.30	41.18
Cr(ReO ₄) ₃	-2552.98	359.50	307.68	342.57	73.11	42.67
Fe(ReO ₄) ₃	-2344.32	361.49	304.48	339.80	86.97	47.34
In(ReO ₄) ₃	-2482.38	370.56	304.05	339.01	75.20	44.30
Sb(ReO ₄) ₃	-2213.54	379.14	308.93	335.35	86.82	42.11
Gd(ReO ₄) ₃	-2951.93	385.56	309.53	345.41	71.89	45.90

При спекании рудных материалов с оксидом магния и окислительной добавкой (NaNO₃, KMnO₄, K₂S₂O₇) (см. рисунок 2) рений практически полностью переходит в перренат натрия или калия. Суммарное содержание остальных соединений рения, в том числе газообразных соединений, в системе ничтожно мало, и поэтому им можно пренебречь.

Таблица 2 – Индивидуальные вещества, учитываемые в расчетах равновесия для спекания с MgO и окислительными добавками

Газообразные	Конденсированные
AlCuS, AlO, AlO ₂ , Al ₂ O, Al ₂ O ₃ , AlS, AlS ₂ , Al ₂ S	Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , Al ₂ (SO ₄) ₃ , Al ₂ SiO ₅ , Al ₂ S ₃
Ca, CaO, CaS	CaSi, CaSi ₂ , Ca ₂ Si, CaAl ₂ SiO ₆ , CaAl ₂ Si ₂ O ₈ , Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ , CaFe(SiO ₃) ₂ , CaMgSiO ₄ , CaMgSi ₂ O ₆ , Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ , Ca ₃ MgSi ₂ O ₈ , CaMoO ₃ , CaMoO ₄ , CaO, CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ , CaO·MgO·SiO ₂ , CaSO ₃ , CaSO ₄ , CaSiO ₃ , Ca ₂ SiO ₄ , CaS
CuO, CuS, Cu ₂ S	CuFeO ₂ , CuMoO ₄ , CuO, Cu ₂ O, CuSO ₄ , Cu ₂ SO ₄ , CuS, Cu ₂ S
FeO, FeO ₂ , FeS	FeSi, FeSi ₂ , Fe ₃ Si, FeAl ₂ O ₄ , FeMoO ₄ , FeO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeO·SiO ₂ , FeSO ₄ , Fe ₂ (SO ₄) ₃ , FeSiO ₃ , Fe ₂ SiO ₄ , FeS, FeS ₂
MgO, MgS	Mg ₂ Si, MgAl ₂ O ₄ , MgFe ₂ O ₄ , MgMoO ₄ , MgMoO ₃ , MgO, MgO·Al ₂ O ₃ , MgSO ₄ , MgSiO ₃ , Mg ₂ SiO ₄ , MgS
MoO, MoO ₂ , MoO ₃ , MoS, MoS ₂	MoSi ₂ , Mo ₃ Si, MoO ₂ , MoO ₃ , MoS ₂ , MoS ₃ , Mo ₂ S ₃
N, N ₂ , NO, NO ₂ , NO ₃ , NS; O, O ₂	-
ReO, ReO ₂ , ReO ₃ , Re ₂ O ₆ , Re ₂ O ₇	ReO ₂ , ReO ₃ , ReO ₄ , Re ₂ O ₃ , Re ₂ O ₇ , NaReO ₄ , KReO ₄ , Ca(ReO ₄) ₂ , Cu(ReO ₄) ₂ , CuReO ₄ , Fe(ReO ₄) ₂ , Fe(ReO ₄) ₃ , Al(ReO ₄) ₃ , Mg(ReO ₄) ₂ , ReS ₂ , ReS ₃ , Re ₂ S ₇ , ReSi, ReSi ₂ , Re ₅ Si ₃
S, S ₂ , SO, SO ₂ , SO ₃	S
SiO, SiO ₂ , SiS, SiS ₂	SiO ₂ , SiS, SiS ₂
NaNO ₂ , NaNO ₃ , NaO, Na ₂ O, Na ₂ O ₂ , Na ₂ SO ₄	NaO ₂ , Na ₂ O, Na ₂ O ₂ , Na ₂ SO ₃ , Na ₂ SO ₄ , Na ₂ SiO ₃
KNO ₂ , KO, K ₂ O, K ₂ O ₂ , KS, K ₂ SO ₄	KAl(SO ₄) ₂ , KAlSiO ₄ , KFeO ₂ , K ₂ FeO ₂ , K ₄ FeO ₃ , KNO ₂ , KO ₂ , K ₂ O, K ₂ O ₂ , K ₂ O ₃ , K ₂ O·SiO ₂ , K ₂ SO ₃ , K ₂ S ₂ O ₇ , K ₂ SO ₄ , KMnO ₄
MnO, MnO ₂ , MnS	MnS, MnS ₂ , MnO, MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ , MnSO ₄ , MnSiO ₃ , MnSi

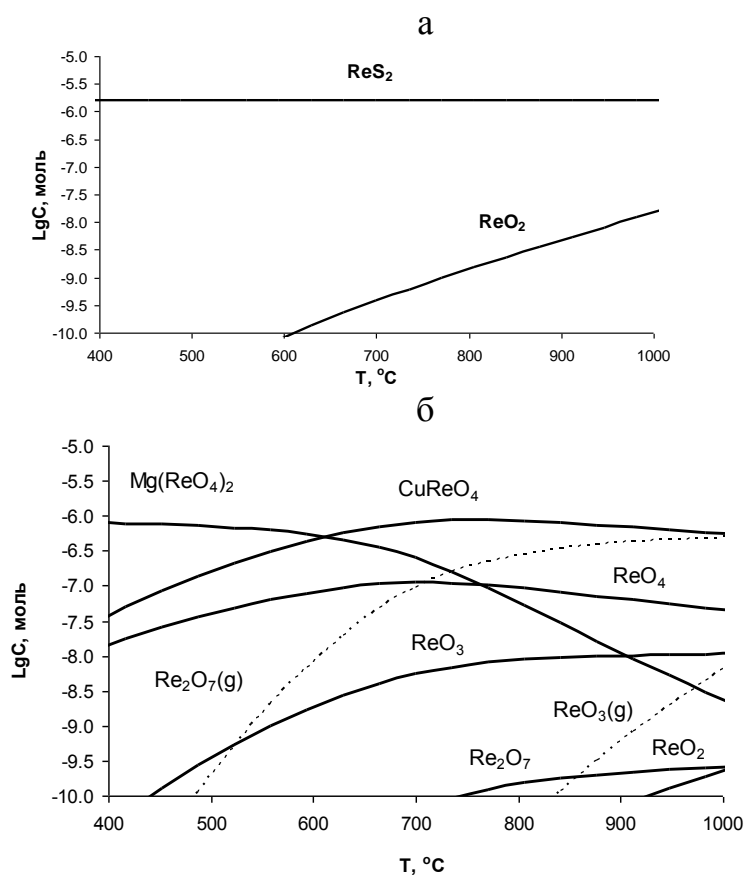


Рисунок 1 – Равновесное содержание соединений рения при спекании медного и молибденового сырья с MgO при соотношении проба/газ: а – азот (1:1), б – воздух (1:100).

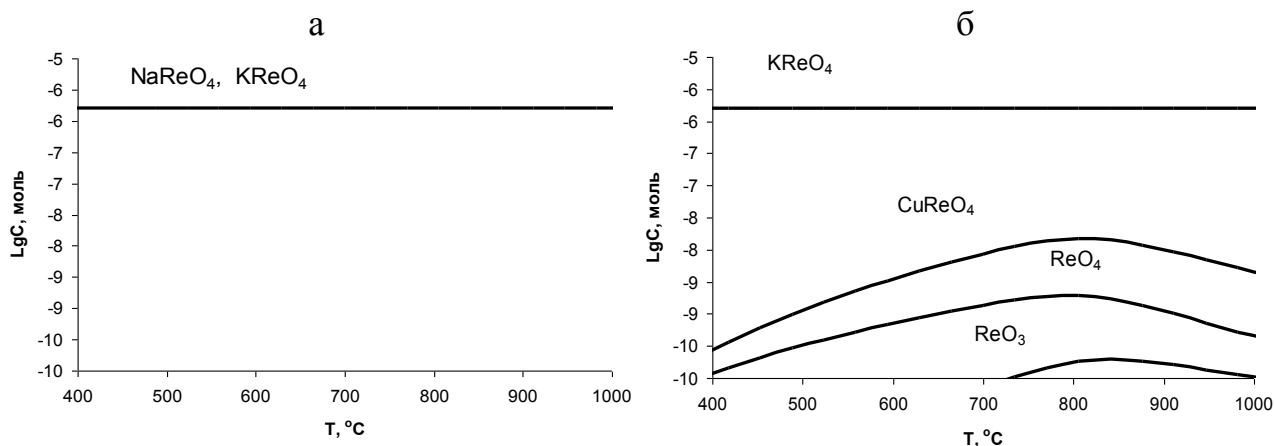


Рисунок 2 – Равновесное содержание соединений рения при спекании медного и молибденового сырья с $\text{MgO} + \text{NaNO}_3$ (а), $\text{MgO} + \text{KMnO}_4$ (а), $\text{MgO} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (б) при соотношении проба/воздух (1:100).

При рассмотрении равновесного распределения других элементов системы было обнаружено, что в условиях спекания проб часть элементов находится в виде нерастворимых или малорастворимых соединений, которые на практике при водном выщелачивании спеков будут отделены в виде осадка: Mg_2SiO_4 , MgSiO_3 , $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, CaSO_4 , CaMoO_4 , MoO_3 , MgFe_2O_4 , CuFeO_2 , CuO и др.

В **разделе 2.4** приведены результаты экспериментального определения оптимальных условий разложения медных и молибденовых руд и концентратов способом спекания с оксидом магния и окислительной добавкой: масса MgO - 2 г, масса добавки нитрата натрия или пиросульфата калия - 1.5 г, температура спекания – 600 °C, время спекания - 20 мин. Выщелачивание спека смесью $30 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ в микроволновой системе в течение 1 мин признано оптимальным.

Глава 3 включает три раздела и посвящена нахождению оптимальных условий процесса измерения эмиссии растворов после разложения. Основное внимание в данном разделе уделено выбору аналитической линии рения, свободной от спектральных помех со стороны матричных компонентов, исследованию влияния сопутствующих рению элементов на эмиссию рения и исследованию эффективности использования внутренней стандартизации. На основании проведенных исследований сформулирована методика ИСП-АЭС определения рения в исследуемых объектах.

В **разделе 3.1** проведено термодинамическое моделирование процессов, протекающих при атомизации растворов ренийсодержащих материалов в аргоновой

плазме. Прогнозирование матричных влияний было выполнено для трех наиболее чувствительных эмиссионных линий: Re II 197.248 нм, Re II 221.426 нм, Re II 227.525 нм. Было исследовано влияние элементов, входящих в состав медных и молибденовых руд и концентратов, а также в состав компонентов для спекания: Na, K, Cu, Fe, Al, Ca, Mg, Mo, Si, Mn, Zn, Ti, Pb. Концентрацию рения задавали $C_{\text{Re}}=1 \text{ мг/дм}^3$, а концентрацию матричного элемента (C_{Me}) варьировали в диапазоне 10-15000 кратных избытков по отношению к рению.

Расчет равновесных концентраций ионов рения был выполнен с помощью программного комплекса «Тетра» в температурном диапазоне 4000 – 9000 К при давлении 0.1 МПа в присутствии и отсутствии исследуемого матричного элемента. С использованием найденных равновесных концентраций ионов рения были рассчитаны интенсивности аналитических линий рения $I(\text{Re})$ по формуле:

$$I_{\text{analyte}} = \frac{h_p \cdot \nu \cdot A_g}{Z(T)} \cdot n \cdot \exp\left(-\frac{E}{k \cdot T}\right), \quad (1)$$

где h_p – постоянная Планка, Дж·с; k – постоянная Больцмана, Дж/К; ν – частота спектральной линии, с^{-1} ; c – скорость света в вакууме, м/с; T – температура, К; n – концентрация атомов (ионов) в плазме, м^{-3} , полученная в результате термодинамических расчетов; E – потенциал возбуждения атомной (ионной) линии, Дж; A_g – вероятность перехода и статистический вес возбужденного уровня атомной или ионной линии; $Z(T)$ – сумма по состоянию атомов (ионов).

Для оценки влияния матричного элемента (Me) на аналитический сигнал рения были рассчитаны степени матричного влияния $\gamma(\text{Re})_{\text{Me}}$ по формуле

$$\gamma(\text{Re})_{\text{Me}} = 100\% \cdot (I(\text{Re}) - I(\text{Re})_{\text{Me}}) / I(\text{Re}), \quad (3)$$

где $I(\text{Re})$ – интенсивность спектральной линии рения в отсутствии матричного элемента, $I(\text{Re})_{\text{Me}}$ – в присутствии матричного элемента.

Установлено, что степень матричного влияния на аналитический сигнал рения увеличивается с ростом концентрации матричных элементов. Для примера на рисунке 3 представлена зависимость степени матричного влияния натрия от его концентрационных избытков на аналитический сигнал рения при разных температурах плазмы.

В общем, степени матричного влияния элементов согласуются с их потенциалом ионизации. Наиболее сильное матричное влияние на аналитический сигнал рения оказывают элементы с потенциалом ионизации меньшим, чем потенциал ионизации рения 7.87 эВ: калий ($E_{\text{ion}}(\text{K})=4.32$ эВ), натрий ($E_{\text{ion}}(\text{Na})=5.12$ эВ), алюминий ($E_{\text{ion}}(\text{Al})=5.95$ эВ), кальций ($E_{\text{ion}}(\text{Ca})=6.09$ эВ), титан ($E_{\text{ion}}(\text{Ti})=6.82$ эВ), молибден ($E_{\text{ion}}(\text{Mo})=7.01$ эВ). Образующаяся при ионизации этих элементов большая концентрация электронов в плазме подавляет ионизацию рения, вызывая снижение интенсивности его ионных линий.

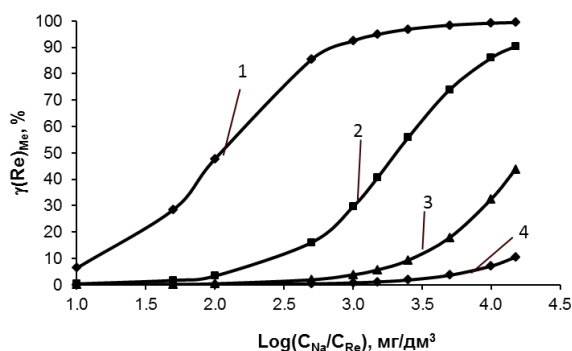


Рисунок 3 – Зависимости рассчитанных значений степени матричного влияния натрия на аналитический сигнал рения от концентрационных избытков натрия при температурах: 1- 5000 К, 2 - 6000 К, 3 - 7000 К, 4 - 8000 К.

Элементы с более высоким потенциалом ионизации – свинец ($E_{\text{ion}}(\text{Pb})=7.42$ эВ), марганец ($E_{\text{ion}}(\text{Mn})=7.43$ эВ), магний ($E_{\text{ion}}(\text{Mg})=7.61$ эВ), медь ($E_{\text{ion}}(\text{Cu})=7.72$ эВ), железо ($E_{\text{ion}}(\text{Fe})=7.87$ эВ), кремний ($E_{\text{ion}}(\text{Si})=8.15$ эВ), цинк ($E_{\text{ion}}(\text{Zn})=9.39$ эВ) - оказывают меньшее влияние на аналитический сигнал рения. Однако они повышают концентрацию электронов и подавляют ионизацию рения, если их концентрация в анализируемом растворе достаточно велика, что обнаружено при их концентрационных избытках по отношению к рению более 5000.

В данном разделе также проведена теоретическая **оценка эффективности применения внутренней стандартизации** для ИСП-АЭС определения рения в медных и молибденовых рудах и концентратах. В качестве возможных элементов внутренних стандартов (IS) и их линий были рассмотрены элементы, не входящие в состав исследуемых проб и обладающие потенциалами ионизации, близкими к потенциалу ионизации рения, а также потенциалами возбуждения их линий близкими к потенциалам возбуждения линий рения Re II 197.248 нм (6.28 эВ), Re II 227.525 нм (5.44 эВ), Re II 221.426 нм (5.60 эВ): Ta (7.88 эВ) /Ta II 240.063 нм (5.93 эВ), Ru (7.36 эВ) /Ru II 245.553 нм (6.31 эВ), Ge (7.88 эВ) /Ge II 200.704 нм (6.40 эВ), Gd (6.14 эВ) / Gd II 226.109 нм (6.08 эВ), Sc (6.54 эВ) /Sc II 227.310 нм (6.91 эВ), Y (6.51 эВ) /Y II 242.219 нм (5.52 эВ).

С помощью программного комплекса «Терра» был рассчитан равновесный состав плазмы при варьировании операционных параметров ИСП-АЭС спектрометра (температуры плазмы T (4500 -8500 К); расход центрального потока аргона V_{Ar} (0.64-0.96 дм³/мин) и расход аэрозоля V_n (1.2-1.8 см³/мин)). Флуктуации операционных параметров могут влиять на концентрацию атомов, электронов в плазме, а следовательно, и на аналитический сигнал - интенсивности ионных и атомных линий. Были рассчитаны интенсивности аналитических линий рения I_{Re} , элементов внутренних стандартов I_{IS} (по уравнению 1) и относительные величины I_{Re}/I_{IS} . Полученные результаты на примере температур 6000 К и 8000 К представлены на рисунке 4-б.

Для количественной оценки теоретического выбора внутреннего стандарта для каждого из них были рассчитаны значения суммарного наклона b_{Σ} линейных зависимостей, которыми были аппроксимированы функции $I_{Re}/I_{IS} = f(T, V_{Ar}, V_n)$. $b_{\Sigma} = b_T + b_{Ar} + b_n$, где b_T , b_{Ar} , b_n - соответственно наклоны линейных зависимостей интенсивности от температуры, расхода центрального потока аргона; расхода аэрозоля. Результаты для линии Re II 197.248 нм представлены в таблице 3.

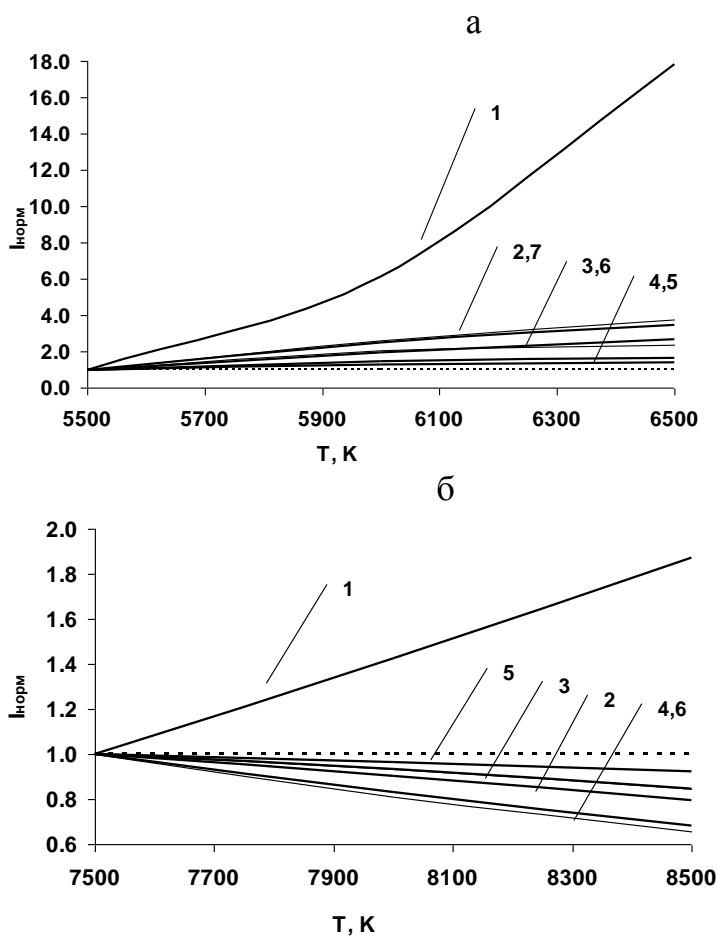


Рисунок 4 – Зависимости нормированной интенсивности линии рения Re II 197.248 нм (1- I_{Re}) и ее отношений к интенсивности линий внутренних стандартов 2- I_{Re}/I_{Gd} , 3- I_{Re}/I_{Ta} , 4- I_{Re}/I_{Ge} , 5- I_{Re}/I_{Ru} , 6- I_{Re}/I_{Sc} , 7- I_{Re}/I_{Y} от температуры плазмы, $V_{Ar} = 0.8$ дм³/мин, $V_n = 1.5$ см³/мин:
а) $T=5500-6500$ К,
б) $T=7500-8500$ К.

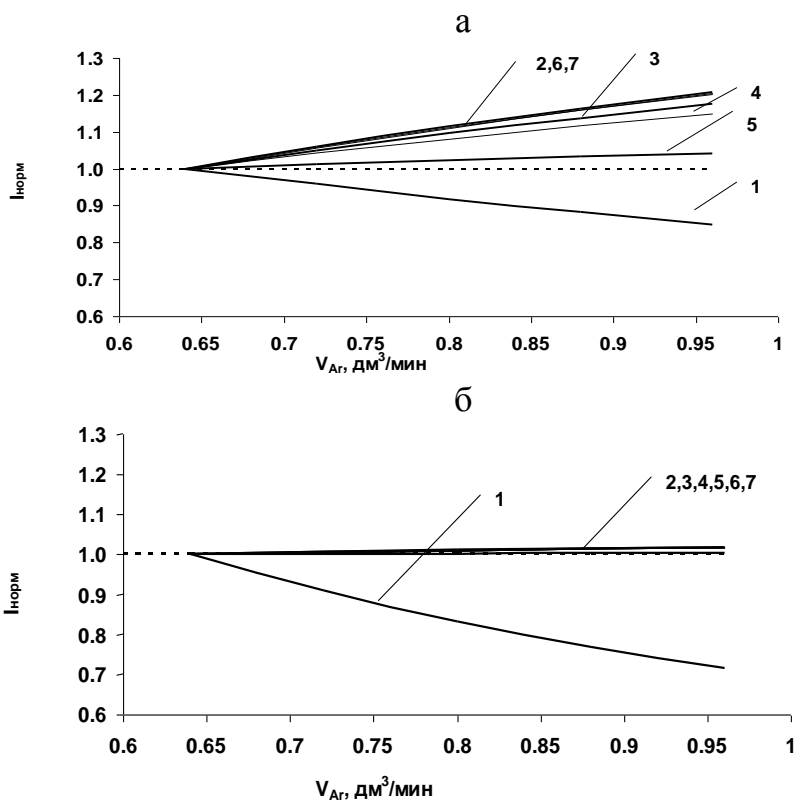


Рисунок 5 – Зависимости нормированной интенсивности линии рения $\text{Re II } 197.248 \text{ нм}$ (1- I_{Re}) и ее отношений к интенсивности линий внутренних стандартов 2- $I_{\text{Re}}/I_{\text{Gd}}$, 3- $I_{\text{Re}}/I_{\text{Ta}}$, 4- $I_{\text{Re}}/I_{\text{Ge}}$, 5- $I_{\text{Re}}/I_{\text{Ru}}$, 6- $I_{\text{Re}}/I_{\text{Sc}}$, 7- $I_{\text{Re}}/I_{\text{Y}}$ от расхода центрального потока аргона V_{Ar} , $V_{\text{n}} = 1.5 \text{ см}^3/\text{мин}$, а) $T = 6000 \text{ K}$, б) $T = 8000 \text{ K}$.

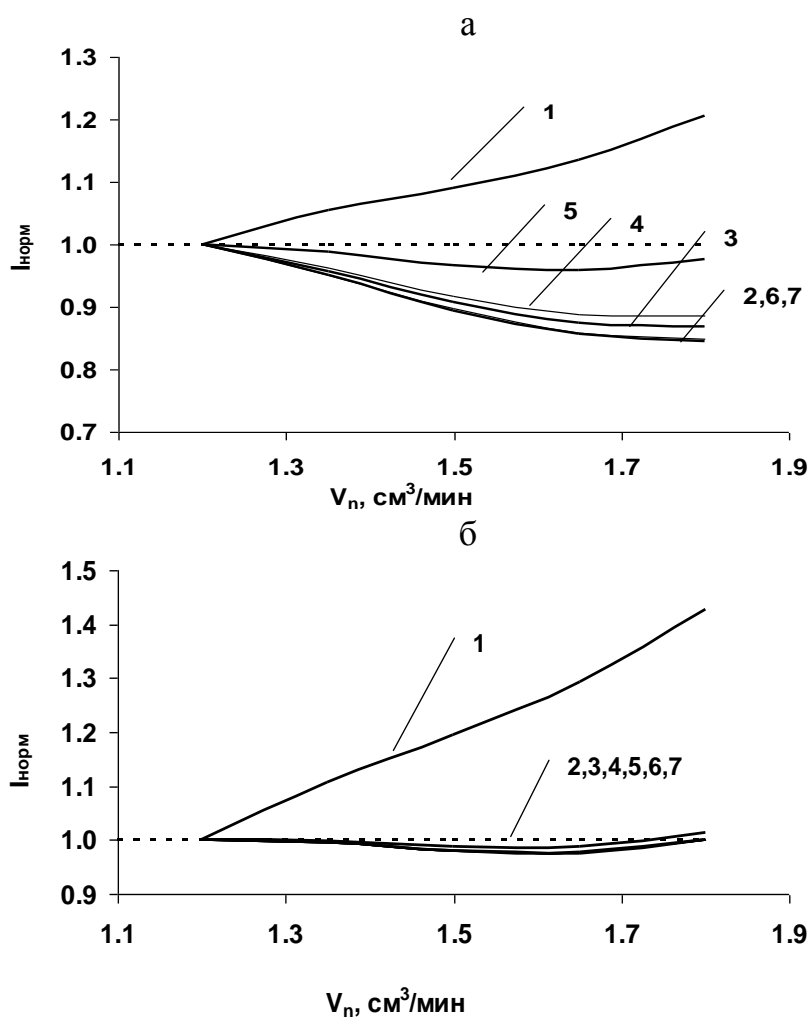


Рисунок 6 – Зависимости нормированной интенсивности линии рения $\text{Re II } 197.248 \text{ нм}$ (1- I_{Re}) и ее отношений к интенсивности линий внутренних стандартов 2- $I_{\text{Re}}/I_{\text{Gd}}$, 3- $I_{\text{Re}}/I_{\text{Ta}}$, 4- $I_{\text{Re}}/I_{\text{Ge}}$, 5- $I_{\text{Re}}/I_{\text{Ru}}$, 6- $I_{\text{Re}}/I_{\text{Sc}}$, 7- $I_{\text{Re}}/I_{\text{Y}}$ от расхода аэрозоля V_{n} , $V_{\text{Ar}} = 0.8 \text{ дм}^3/\text{мин}$, а) $T = 6000 \text{ K}$, б) $T = 8000 \text{ K}$.

Таблица 3 – Наклон линейных зависимостей $I_{Re}/I_{IS} = const + bP$, где $P = T, V_{Ar}, V_{nb}$
 Re II 197.248 нм

Наклон	T, К	Без IS	IS					
			Gd	Ta	Ge	Ru	Sc	Y
b_{Σ}	5000	0.6265	1.2459	0.8463	0.1025	0.0466	1.1427	0.9164
	6000	0.8198	0.9211	0.7811	0.6674	0.1823	0.9102	0.8996
	7000	1.4617	0.2017	0.1889	0.1740	0.0339	0.2008	0.1995
	8000	1.5831	0.0716	0.0658	0.0634	0.0221	0.0700	0.0696

Из таблицы 3 видно, что наименьшее значение b_{Σ} - величины, учитывающей флуктуации трех операционных параметров - наблюдается для рутения (линия Ru II 245.553 нм) в качестве внутреннего стандарта. При $T \geq 7000$ К величины b_{Σ} для гадолиния (Gd II 226.109 нм), тантала (Ta II 240.063 нм), скандия (Sc II 227.310 нм) и иттрия (Y II 242.219 нм) примерно одинаковы и меньше, чем у рения без внутреннего стандарта.

Раздел 3.2 посвящен экспериментальному определению оптимальных условий ИСП-АЭС определения рения в рудах и концентратах. Эмиссионная линия Re II 197.248 нм была признана нами оптимальной, поскольку она свободна от спектральных наложений со стороны компонентов как медных, так и молибденовых рудных материалов. Проведенные экспериментальные исследования по изучению матричного влияния некоторых металлов (Na, K, Cu, Fe, Al, Ca, Mg) в концентрационном диапазоне, в котором элементы находятся после разложения исследуемых образцов ГСО, показывают, что депрессирующее влияние на интенсивность линии рения оказывают Na, K и Cu. Данные результаты согласуются с расчетными.

Экспериментальные исследования эффективности внутреннего стандарта для ИСП-АЭС определения рения показали, что тантал в качестве элемента внутреннего стандарта использовать неудобно из-за необходимости добавления дополнительных реагентов (плавиковая кислота, щавелевая кислота и т.п.) для предотвращения выпадения осадка танталовых кислот. От использования рутения было решено отказаться в связи с его высокой стоимостью.

Из таблицы 4, в которой представлены результаты определения рения в присутствии внутренних стандартов (гадолиния, германия, иттрия, скандия) видно,

что разброс результатов анализа, характеризуемый величиной относительного стандартного отклонения, меньше с применением внутренней стандартизации. Таким образом, возможность использования способа внутренней стандартизации для компенсации неспектральных влияний подтверждается проведенными в данной работе теоретическими исследованиями. Среднее результатов анализа, полученных с применения гадолиния (Gd II 226.109 нм) в качестве внутреннего стандарта, ближе к аттестованным значениям концентрации рения в стандартных образцах, чем с применением остальных исследуемых элементов. Поэтому для дальнейших исследований для ИСП-АЭС определения рения в качестве внутреннего стандарта выбран гадолиний и его аналитическая линия Gd II 226.109 нм.

Установлено, что характер неспектрального влияния матричных элементов (Cu, Na, K, Mg, Ca, Fe, Al) на линию Gd II 226.109 нм аналогичен характеру влияния на линию Re II 197.248 нм. С увеличением концентрации натрия, калия и меди в растворе интенсивность линий гадолиния и рения уменьшается, однако при этом отношение интенсивностей линий рения Re II 197.248 нм и гадолиния Gd II 226.109 нм практически не меняется (см. рисунок 7). Это свидетельствует о возможности компенсации влияния натрия, калия и меди на аналитический сигнал рения с помощью внутренней стандартизации.

Таблица 4 – Результаты определения массового содержания рения в масс. % в ГСО с использованием и без использования внутренних стандартов

ГСО	Аттестованное содержание рения	Найденное среднее содержание рения				
		без IS	с IS=Gd	с IS=Ge	с IS=Sc	с IS=Y
ГСО 5910-91	0.00278 ± 0.00025	0.002654± 0.00011 ¹	0.002744± 0.00004	0.002559± 0.00005	0.002842± 0.00004	0.002694± 0.00005
	ОСО ²	3.97	1.56	1.8	1.39	1.71
	δ ³ , %	4.53	1.29	7.93	2.24	3.08
ГСО 5914-91	0.02211 ± 0.00054	0.020027± 0.00039	0.021811± 0.00035	0.020668± 0.00025	0.021203± 0.00025	0.020306± 0.00037
	ОСО	1.86	1.53	1.15	1.12	1.75
	δ, %	9.42	1.35	6.52	4.10	8.16

¹ погрешность рассчитана, как $\pm s \cdot t_{n,p} / \sqrt{n}$ для n=6 измерений ($t_{(6; 0.95)}=2.57$).

² ОСО - относительное стандартное отклонение.

³ Относительная погрешность, $\delta=100 \cdot (C_{\text{среднее}} - C_{\text{атт}}) / C_{\text{атт}}$, масс. %.

Массовую концентрацию рения в образцах находили по соответствующей градуировочной характеристике (см. рисунок 8). Для приготовления градуировочных растворов, содержащих 0; 0.5; 1.0; 2.5; 5.0 мг/дм³ рения, использовали стандартный образец раствора рения ГСО 8855 (раствор рения (VII) с концентрацией 1000 мг/дм³). Дополнительно в растворы вводили 40 мг/дм³ раствора гадолиния, а также 400 мг/дм³ раствора натрия и 1 см³ азотной кислоты(1:1) для уравнивания состава градуировочных и исследуемых растворов.

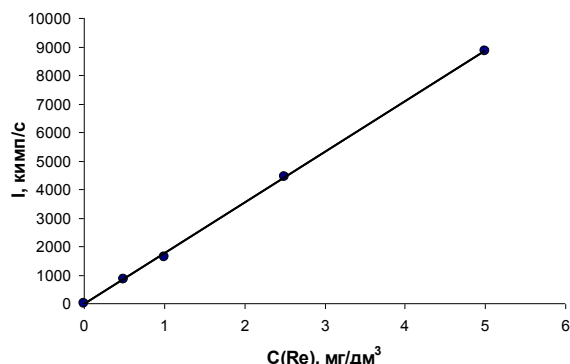
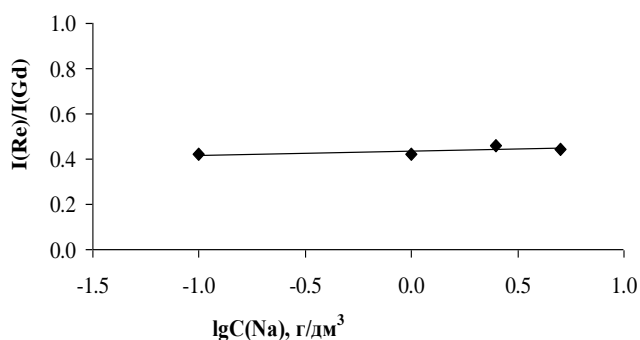


Рисунок 7 – Зависимость I_{Re}/I_{Gd} от концентрации натрия, Gd II 226.106 нм, Re II 197.248 нм.

Рисунок 8 – Зависимость интенсивности аналитического сигнала рения от его содержания в градуировочных растворах

С учетом описанных выше исследований была сформулирована методика атомно-эмиссионного определения рения в медных, молибденовых, медно-молибденовых рудах и концентратах, схематично представленная на рисунке 9.

С использованием данной методики были получены результаты определения рения в государственных стандартных образцах руд и концентратов и смесях на их основе, которые приведены в таблице 5. Результаты были использованы для метрологической аттестации методики. Предел обнаружения составил $1.7 \cdot 10^{-5}$ масс. %.

Таблица 5 – Результаты ИСП-АЭС (Re II 197.248 нм) анализа ГСО и смесей на их основе, содержащих рений в масс. % (n=20; для ГСО 2887 n=10)

ГСО	Аттестованное содержание рения	Найденное содержание рения
ГСО 2887-84	0.000061±0.000004	0.000059±0.000003
ГСО 2889-84	0.00047±0.00003	0.00046±0.00003
ГСО 5910 -91	0.00278 ± 0.00025	0.00275±0.00007
ГСО 5914 -91	0.02211 ± 0.00054	0.02129±0.00055
ГСО 3587-86	0.050±0.006	0.053±0.0007
Смесь ГСО 5910-91 + ГСО 2887-84	0.00115±0.00010	0.00106±0.00007
Смесь ГСО 5914-91 + ГСО 2889-84	0.00480±0.00013	0.00458±0.00011
Смесь ГСО 5914-91 + ГСО 2891-84	0.01053±0.00029	0.00998±0.00019

Разработанная ИСП-АЭС методика определения рения универсальна: подходит для анализа молибден- и медьсодержащего сырья и продуктов его переработки. Оптимизация стадии пробоподготовки образцов позволила сократить время их разложения. Выбранная эмиссионная линия рения Re II 197.248 нм, свободная от спектральных наложений, позволяет проводить анализ без дополнительного осаждения мешающих элементов, например, кальция. Разработанная методика обладает широким диапазоном определяемых концентраций рения (0.00005-0.05 масс. %) и не требует проведения дополнительной стадии - экстракции. Метрологические характеристики методики, аттестованной в диапазоне содержаний рения 0.0005-0.05 масс. %, улучшены, по сравнению с ГОСТ 2082.16-81 (ГОСТ 2082.16-1981. Концентраты молибденовые. Метод определения рения. – М. : Изд-во стандартов, 1982. – 77 с.).

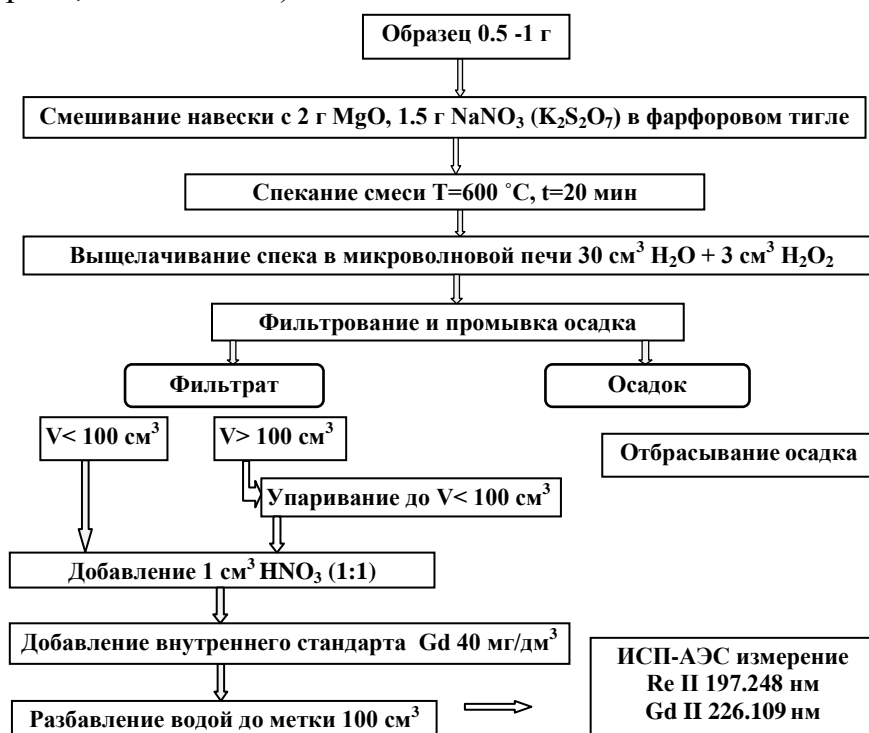


Рисунок 9 – Схема методики определения рения в медных, молибденовых, медно-молибденовых рудах и концентратах

Основные результаты и выводы

1. В данной работе было проведено сравнительное исследование способов разложения медного и молибденового рудного сырья для подготовки проб к ИСП-АЭС определению рения. Спекание с оксидом магния в присутствии окислительной добавки (NaNO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) с дальнейшим выщелачиванием смесью $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ было

признано оптимальным способом. Экспериментально найдены оптимальные условия пробоподготовки: масса добавки, температура и время спекания.

2. С помощью полуэмпирических методов рассчитаны термодимические свойства для некоторых перренатов металлов в кристаллическом состоянии. Для большинства соединений данные свойства рассчитаны впервые. Полученные расчетные значения термодимических свойств ряда перренатов хорошо согласуются с известными литературными данными.

3. С использованием рассчитанных термодимических свойств перренатов металлов было проведено моделирование процесса спекания ренийсодержащих проб. С помощью расчетов была показана роль окислительной добавки (NaNO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, KMnO_4), которая заключается в переводе рения в высшую устойчивую степень окисления (+7) и одновременном его связывании с образованием перренатов NaReO_4 и KReO_4 . Было показано, что при спекании с оксидом магния и окислительной добавкой потери рения в виде газообразных соединений не наблюдаются.

4. Впервые было проведено теоретическое прогнозирование матричного влияния компонентов ренийсодержащего рудного сырья на эмиссию рения. Рассчитанные данные согласуются с результатами экспериментальных исследований. Экспериментально установлено, что оптимальной для ИСП-АЭС определения рения является линия Re II 197.248 нм, свободная от спектральных наложений со стороны компонентов матрицы.

5. Теоретически и экспериментально показана эффективность применения внутренней стандартизации при ИСП-АЭС определении рения для компенсации флуктуаций операционных параметров и несектральных матричных влияний.

6. Разработана методика определения рения в медных, медно-молибденовых и молибденовых рудах и концентратах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, включающая разложение проб спеканием с оксидом магния в присутствии окислительных добавок и применение гадолиния в качестве внутреннего стандарта. Диапазон определяемых содержаний рения от 0.00005 масс. % до 0.05 масс. %. Набраны статистические данные для метрологической аттестации методики.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

В рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Евдокимова, О.В. Современные методы определения рения [Текст] / О.В. Евдокимова, Н. В. Печищева, К. Ю. Шуняев // Журнал аналит. химии. – 2012. – Т.67. – № 9. – С. 1-14.
2. Зайцева, П.В. К вопросу определения рения методами пламенной атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии [Текст] / П.В. Зайцева, А.А. Пупышев, О.В. Евдокимова, К. Ю. Шуняев // Аналитика и контроль. – 2012. – Т.16. – № 1. – С. 30-38.

В других изданиях:

3. Пат. 2465585 Российская Федерация, МПК G01N 31/00. Способ определения рения в молибденсодержащих материалах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой [Текст] / Евдокимова О.В., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю., Стасик А.А.: заявитель и патентообладатель ИМЕТ УрО РАН (RU). – 2011138164: заявл. 16.09.2011; опубл. 27.10.2012, Бюл. № 30.
4. Евдокимова, О.В. Оптимизация условий подготовки ренийсодержащих проб и условий атомно-эмиссионного с ИСП определения рения в медных и молибденовых концентратах [Текст] / О.В. Евдокимова, П.В. Зайцева, Н.В. Печищева, К.Ю. Шуняев, А.А. Пупышев // Рений. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение: сб. тр. конф. (Москва, 21-22 марта, 2013 г.). – Москва, 2013. – С.115-116.
5. Mayorova, A. Selection of internal standard for ICP-AES analysis of ores, concentrates and slags [Text] / A. Mayorova, O. Evdokimova, N. Pechishcheva, K. Shunyaev, A. Shchepetkin, P. Zaytseva, A. Pupyshv // The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano and amorphous materials: Proceedings of the Twelfth Russian-Israeli Bi-National Workshop 2013 (Jerusalem, 8–10 July, 2013). – Jerusalem, 2013. – P.315-327.
6. Евдокимова, О.В. Применение метода внутреннего стандарта для АЭС ИСП определения рения [Текст] / О.В. Евдокимова, П.В. Зайцева, Н.В. Печищева, К.Ю. Шуняев, А.А. Пупышев // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы Общероссийской с международным участием научной конференции (Томск, 22 – 24 мая 2012 г.). –Томск, 2012. – С. 319-320.
7. Евдокимова, О.В. Оптимизация условий микроволновой подготовки проб медных концентратов и АЭС ИСП определения рения в них [Текст] / О.В. Евдокимова, П.В. Зайцева, Н.В. Печищева, К.Ю. Шуняев, А.А. Пупышев // IX научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего востока»: материалы докладов (Красноярск, 8-13 октября 2012 г.). – Красноярск, 2012. – С.45.
8. Евдокимова, О.В. Разработка способа подготовки проб молибденовых концентратов для атомно-эмиссионного определения рения [Текст] / О.В. Евдокимова, П.В. Зайцева, Н.В. Печищева, К.Ю. Шуняев, А.А. Пупышев // Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием: материалы конф. (Краснодар, 23 – 29 сентября 2012 г.). – Краснодар, 2012 г. – С. 289.
9. Зайцева, П.В. К вопросу определения рения методами пламенной атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии [Текст] / П.В. Зайцева, А.А. Пупышев, О.В. Евдокимова, К.Ю. Шуняев // Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием: материалы конф. (Краснодар, 23 – 29 сентября 2012 г.). – Краснодар, 2012. – С. 88.
10. Евдокимова, О.В. Разработка способа подготовки проб молибденовых концентратов для атомно-эмиссионного определения рения [Текст] / О.В. Евдокимова, П.В. Зайцева, Н.В. Печищева, К.Ю. Шуняев, А.А. Пупышев // Всероссийская научная школа по аналитической спектроскопии: материалы конф. (Краснодар, 23 – 29 сентября 2012 г.). – Краснодар, 2012. – С. 46.
11. Зайцева, П.В. К вопросу определения рения методами пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии и пламенной фотометрии [Текст] / П.В. Зайцева, А.А. Пупышев, О.В. Евдокимова, К.Ю. Шуняев // Всероссийская научная школа по аналитической

- спектроскопии: материалы конф. (Краснодар, 23 – 29 сентября 2012 г.). – Краснодар, 2012. – С. 201-220.
12. Evdokimova, O.V. Modern methods of rhenium determination [Text] / O.V. Evdokimova, N.V. Pechishcheva, K.Yu. Shunyaev // The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano- and amorphous materials: Proceedings of ninth Israeli-Russian bi-national workshop (Belokurikha, 25 – 30 July 2010). – Belokurikha, 2010. – P.14-33.
13. Евдокимова, О.В. Разработка атомно-эмиссионной методики определения рения в металлургических продуктах с отделением молибдена осаждением [Текст] / О.В. Евдокимова, Н.В. Печищева, Н.Б. Романова, К.Ю. Шуняев. // Съезд аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности»: тез. докл. (Москва, 26-30 апреля 2010 г.) – Москва, 2010. – С.106.
14. Mayorova, A.V. Calculation of thermochemical properties of some perhenate in the condensed state [Text] / A.V. Mayorova, O.V. Evdokimova, N.V. Pechishcheva, K.Yu. Shunyaev // XVIII International Conference on chemical thermodynamics in Russia: book of abstracts (Samara, 3-7 October, 2011). – Samara, 2011. – P.217-218.
15. Evdokimova, O. The development of pretreatment technique of rhenium-containing metallurgical products for AES ICP rhenium determination [Text] / O. Evdokimova, N. Pechishcheva, K. Shunyaev, A. Stasik, A. Pupyshev // IUPAC International Congress on Analytical Science ICAS: book of abstracts (Kyoto, 22-26 May, 2011) – Kyoto, 2011. – 25P030.
16. Evdokimova, O. Optimization of conditions microwave sample pretreatment of copper concentrates and the conditions of AES ICP rhenium determination [Text] / O. Evdokimova, P. Zaiceva, N. Pechishcheva, K. Shunyaev, A. Pupyshev // 4th Frühjahrssymposium: Book of abstracts (Rostock, 18-21 March 2012) – Rostock, 2012. – P. 85.
17. Зайцева, П.В. Атомно-абсорбционное определение рения [Текст] / П.В. Зайцева, А.А. Пупышев, О.В. Евдокимова, К.Ю. Шуняев // XXII Российская молодёжная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: тез. докл. (Екатеринбург, 24–28 апреля 2012 г.) – Екатеринбург, 2012. – С. 161-162.
18. Зайцева, П.В. Определение массовой доли рения в медных концентратах методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [Текст] / П.В. Зайцева, А.А. Пупышев, О.В. Евдокимова, К.Ю. Шуняев // XXII Российская молодёжная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: тез. докл. (Екатеринбург, 24–28 апреля 2012 г.) – Екатеринбург, 2012. – С. 162-163.

Подписано к печати 19.11.13 г.
Брошюра А5. Печать на ризографе, бумага офсетная
Тираж 110 шт. Заказ № 70
ООО «Копи Мастер»
620014 г. Екатеринбург, Шейнкмана, д.57
тел/факс 379-50-28, e-mail: copymaster@list.ru
