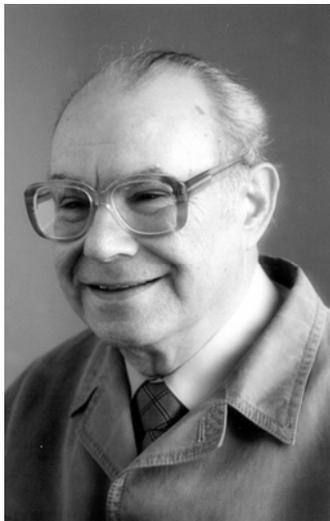


АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И НАУКА О ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ: ОТ "АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ" К АКТИВНОМУ ЭКСПЕРИМЕНТУ

©2004 А.Б. Бланк



Бланк Аврам Борисович. Химик, доктор химических наук, профессор. Докторская диссертация: Кристаллизационное концентрирование в анализе особо чистых солей и монокристаллов на их основе» (1989 г.). Родился в 1933 г. в г.Борзна Черниговской обл. В 1956 г. окончил химический факультет Харьковского государственного университета по специальности «Аналитическая химия». После окончания университета работает в НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины. В настоящее время – заведующий отделом аналитической химии функциональных материалов и объектов окружающей среды Института скнтилляционных материалов, входящего в состав этого научно-технологического комплекса. Исследовал и применил для определения микрокомпонентов в разных объектах новый метод кристаллизационного концентрирования примесей из расплавов и растворов. Изучил равновесия в системах: органический лиганд - ион переходного металла - органический растворитель - вода. Развил принципы метрологического обеспечения аналитического контроля материалов и объектов окружающей среды и использования химико-аналитических данных для решения фундаментальных и прикладных задач материаловедения.

В ЧЕМ СПЕЦИФИКА ПОЛОЖЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В РЯДУ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК?

СВОДЯТСЯ ЛИ ЗАДАЧИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТОЛЬКО К РАЗРАБОТКЕ МЕТОДИК АНАЛИЗА И КОНТРОЛЮ ИХ СОСТАВА В СООТВЕТСТВИИ С ТРЕБОВАНИЯМИ ТЕХНОЛОГОВ?

Резюме. Рассмотрены особенности аналитической химии как части химии; «дисциплины лежащей между химией и метрологией» (К.Доерфель), которая по существу является «химической метрологией» (Н.П.Комарь); тесные связи аналитической химии со многими разделами физики и биологии (все чаще используются физические и биологические методы получения и измерения аналитических сигналов). Прикладной аспект аналитической химии обусловлен тем, что в данных о химическом составе различных объектов заинтересованы практически все отрасли хозяйства, естественные и технические науки, экология, фармация, медицина, археология, криминалистика и даже космонавтика. На примере функциональных материалов показано, что задачи аналитической химии не сводятся к разработке методик анализа и контролю их состава в соответствии с требованиями представителей других наук и отраслей техники. Результатом взаимодействия аналитиков и материаловедов может быть обнаружение новых закономерностей, которые позволяют понять особенности исследуемого материала и оптимизировать его параметры. Реализуемые при анализе методы пробоподготовки и разделения компонентов могут служить моделью технологии глубокой очистки веществ, получения новых материалов и исследования их свойств. Наконец, химический анализ функциональных материалов в некоторых случаях становится составной частью технологии получения материалов с заданными свойствами.



Аналитическая химия занимает своеобразное положение в ряду естественных наук.

Её предметом является измерение химического состава исследуемых объектов (качественного и количественного, элементного, молекулярного, вещественного, изотопного и т.п.), многие (хотя и далеко не все) методы анализа основаны на использовании химических реакций. Изучение кинетических и термодинамических параметров последних необходимо для оптимизации условий анализа. Развитие физико-химических методов анализа включает изучение процессов, лежащих в их основе. Сказанное определяет специфику аналитической химии как части **химии**.

Основой любых анализов являются измерения – прямые измерения аналитических сигналов, косвенные и совокупные измерения содержаний определяемых компонентов. Это делает аналитическую химию частью **метрологии** – науки об измерениях и обеспечении их единства и точности. Мой учитель Николай Петрович Комарь считал, что рецептурную аналитическую химию, основанную на эмпирическом подходе к процедуре анализа, должна заменить химическая метрология – наука о путях и средствах обеспечения достоверности определения химического состава исследуемых объектов [1–7]. В работе, написанной в 1995г., К.Доерфель, по существу, поддержал идею Н.П.Комаря, утверждая, что "аналитическая химия - дисциплина, лежащая между химией и метрологией" [8]. Возможности реализации идеи Н.П.Комаря на современном этапе рассмотрели авторы статьи [9]. Показано [10], что взаимодополняющий характер методов и задач химической метрологии и сформировавшейся в 80-х годах прошлого века хемометрики [11] делает перспективным объединение их концепций и подходов в интересах аналитической химии.

В последние годы в орбиту аналитической химии входит исследование физики процессов, лежащих в основе всё более широко используемых физических методов получения и измерения аналитических сигналов. Это относится и к теоретическим основам биологических методов анализа. Таким образом, возникают тесные связи аналитической химии со многими разделами **физики и биологии**.

Важнейшей специфической особенностью аналитической химии как науки является её **прикладной аспект**. Ведь в данных о химическом составе различных объектов заинтересованы практически все отрасли хозяйства, естественные и технические науки, а также экология, фармация, медицина, археология, криминалистика и даже космонавтика. Традиционной задачей аналитической химии является разработка методик анализа с последующим контролем состава объекта в соответствии с требованиями представителей других специальностей. Однако жизнь вносит коррективы в эту привычную схему. Я попытаюсь показать это на примере исследования и производства функциональных материалов для новейших отраслей науки и техники.

Одним из наиболее перспективных путей получения материалов с заданными свойствами является варьирование их состава на основе детального изучения зависимостей «состав – свойство». Именно такой подход позволил, например, перейти от первого оксидного сверхпроводника, синтезированного в 1986 г. и имевшего температуру сверхпроводящего перехода (T_c) около 35 К [12], к более перспективным составам высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) с T_c , существенно превышающими температуру кипения жидкого азота. Роль химического анализа в изучении подобных зависимостей становится зачастую определяющей. Поэтому предпочтительно такое положение, когда аналитики не ограничиваются решением своих сугубо профессиональных задач и технической помощью в реализации идей, выдвигаемых представителями других наук, а принимают активное участие в постановке материаловедческих экспериментов и интерпретации получаемых данных [13].

Результатом такого взаимодействия может быть обнаружение **новых закономерностей**, которые позволяют понять особенности исследуемого материала и оптимизировать его параметры. Так, состоявшееся в конце 60-х годов прошлого века открытие нового неорганического сцинтиллятора – иодида цезия, активированного натрием [14] в значительной мере обязано аналитикам, которые обнаружили присутствие натрия в нелегированных образцах монокристаллов CsI и помогли физикам установить весьма своеобразные зависимости коэффициента распределения активатора и выхода γ -сцинтилляции от содержания натрия в этом материале (рис. 1).

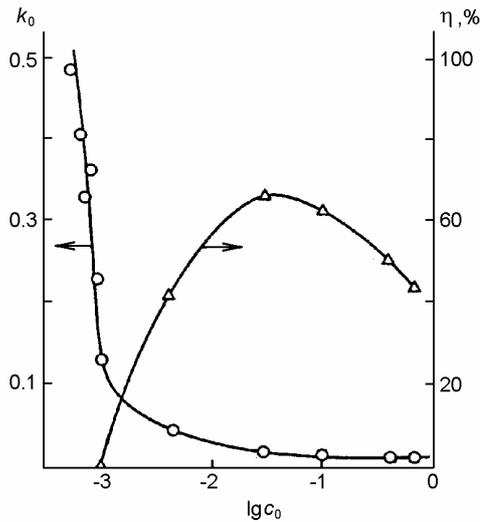


Рис. 1. Зависимость равновесного коэффициента распределения (k_0) и выхода γ -сцинтилляции (η) от начальной массовой доли (C_0 , %) натрия в монокристаллах CsI: Na.

Было показано также, что с увеличением общего содержания серебра в композите увеличиваются параметры кристаллической решётки купрата иттрия-бария и одновременно возрастает содержание фазы CuO. Поскольку по данным вещественного и рентгенофазового анализа содержания фаз Ag_2O , $AgNO_3$ и Ag_2CO_3 в композите малы, есть основания предполагать, что большая часть ионов серебра входит в кристаллическую решётку $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, вытесняя ионы меди (с образованием фазы CuO). Остальное серебро присутствует здесь в виде металла, заполняющего пустоты между гранулами керамики или распределённого по границам зёрен.

Плодотворным оказалось использование данных химического анализа для объяснения аномальных валентных состояний элементов в ВТСП материалах. Известно, что существует тесная связь между электрофизическими (магнитными) свойствами высокотемпературных сверхпроводников и содержанием в них кислорода. Иттриевые, висмутовые, таллиевые ВТСП материалы, которые считают сверхпроводниками р-типа (с дырочным типом проводимости) приобретают сверхпроводящие свойства после их обжига в окислительной (воздушной или кислородной) атмосфере. У сверхпроводника n-типа – купрата неодима-церия, в котором носителями заряда являются электроны, сверхпроводимость появляется только после обжига в инертной (аргоновой) атмосфере, когда содержание кислорода удаётся снизить до определённого значения.

Все высокотемпературные сверхпроводники с дырочным типом проводимости в редокс-реакциях являются окислителями. В сверхпроводниках Y-Ba-Cu-O (Ln-Ba-Cu-O) окислителем может быть медь в аномальной степени окисления +3 или комплекс $(Cu-O)^+$, химически неотличимый от Cu(III). В висмутовых ВТСП материалах Bi-Sr-Ca-Cu-O в роли окислителя может быть как Cu(III) так и Bi(V). Таллиевые сверхпроводники Tl-Ba-Ca-Cu-O также могут содержать два окислителя – Cu(III) и Tl(III). Для определения окислительной способности этих материалов были предложены [16 – 21] восстановители, количественно взаимодействующие в слабых растворах со всеми элементами-окислителями, входящими в состав этих материалов, а также такие восстановители, которые позволяют избирательно определять в соответствующих сверхпроводниках высшие степени окисления висмута и таллия. Схемы используемых для этого окислительно-восстановительных реакций представлены ниже.

Обнаружение значительных количеств серебра в фильтрате, полученном в результате обработки ВТСП-композита Y-Ba-Cu-O:Ag водным раствором уксусной кислоты, не способным растворять металлическое серебро, позволило внести ясность в вопрос о состоянии серебра в этом материале [15]. Оказалось, что значительная часть серебра находится в композите в ионной форме (рис.2).

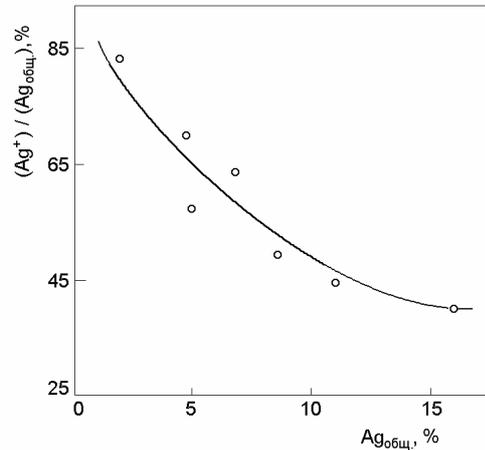
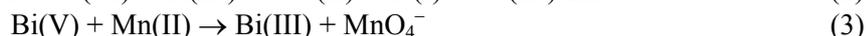
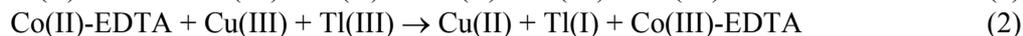
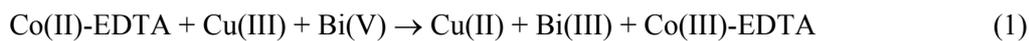


Рис. 2. Относительные содержания ионного серебра в ВТСП керамике Y-Ba-Cu-O: Ag ($Ag^+/Ag_{общ.}$, отн.%) в зависимости от общей массовой доли серебра в этом композите ($Ag_{общ.}$, %).



Сумму Cu(III) и Bi(V) или Cu(III) и Tl(III) определяли по светопоглощению при 540 нм интенсивно окрашенного комплексоната Co(III), образующегося в слабокислой среде в соответствии со схематическими уравнениями (1, 2). Воспроизводимость результатов определений характеризуется значениями S_r 0.03...0.04 в случае анализа керамики Y-Ba-Cu-O и 0.04...0.06 для висмут- и таллий-содержащих материалов.

Содержание Bi(V) устанавливали титриметрически по количеству образовавшихся в кислой среде согласно схеме (3) перманганат-ионов (S_r 0.02...0.05). Избирательное определение Tl(III) методом потенциометрического титрования по схеме (4) основано на окислении в азотнокислом растворе гидрохинона $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ до *p*-бензохинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (S_r 0.007...0.014). Содержание Cu(III) или неотличимого от него комплекса $(\text{Cu-O})^+$ в висмутовых и таллиевых сверхпроводниках находили по разности результатов определения суммы соответствующих окислителей и Bi(V) или Tl(III).

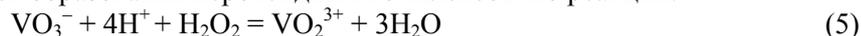
Характерный состав ВТСП керамики, установленный с применением предложенных методов, представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав ВТСП керамики

Система	Соотношение компонентов	Состав
Y-Ba-Cu-O	Y:Ba:Cu = 1:2:3	$\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.04}^{\text{II}}\text{Cu}_{0.96}^{\text{III}}\text{O}_{6.98}$
Bi- Sr-Ca-Cu-O	Bi:Sr:Ca:Cu = 1:1:1:2	$\text{Bi}_{0.88}^{\text{III}}\text{Bi}_{0.12}^{\text{V}}\text{SrCaCu}_{1.72}^{\text{II}}\text{Cu}_{0.28}^{\text{III}}\text{O}_{5.76}$
	Bi:Sr:Ca:Cu = 2:2:1:2	$\text{Bi}_{1.81}^{\text{III}}\text{Bi}_{0.19}^{\text{V}}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{1.66}^{\text{II}}\text{Cu}_{0.34}^{\text{III}}\text{O}_{8.36}$
	Bi:Sr:Ca:Cu = 4:3:3:4	$\text{Bi}_{3.75}^{\text{III}}\text{Bi}_{0.25}^{\text{V}}\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_{3.34}^{\text{II}}\text{Cu}_{0.66}^{\text{III}}\text{O}_{16.58}$
Tl-Ba-Ca-Cu-O	Tl:Ba:Ca:Cu = 1:2:1.94:2.44	$\text{Tl}_{0.04}^{\text{I}}\text{Tl}_{0.96}^{\text{III}}\text{Ba}_2\text{Ca}_{1.94}\text{Cu}_{1.48}^{\text{II}}\text{Cu}_{0.96}^{\text{III}}\text{O}_{8.32}$
	Tl:Ba:Ca:Cu = 1.5:2:2.66:4	$\text{Tl}_{1.03}^{\text{I}}\text{Tl}_{0.47}^{\text{III}}\text{Ba}_2\text{Ca}_{2.66}\text{Cu}_{3.74}^{\text{II}}\text{Cu}_{0.26}^{\text{III}}\text{O}_{10.01}$

В дополнение к методам определения окислительной способности купрата иттрия-бария предложен [22] гравиметрический метод определения кислорода, связанного с медью, в сверхпроводящей керамике номинального состава $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ по потере массы анализируемым веществом после его восстановления водородом. Термодинамический расчёт и выполненные эксперименты показали, что водород восстанавливает (до металла) только оксиды меди (II, III), тогда как оксиды бария и РЗЭ восстановить водородом невозможно. Случайная погрешность результатов анализа характеризуется значениями S_r 0.006...0.009. Показано, что в образцах керамики, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью, число атомов кислорода, связанных с тремя атомами меди, равно 3.4...3.5, и, следовательно, в этих образцах приблизительно один из трёх атомов меди имеет формальную степень окисления +3.

Окислительную способность ВТСП материалов некоторые авторы объясняли присутствием в них не Cu(III) или $(\text{Cu-O})^+$, а кислорода в аномальной степени окисления –1 в составе комплексов $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^-$ или димеров O_2^{2-} . Для проверки этой гипотезы мы использовали цветную реакцию образования пероксидных комплексов ванадия (V) в кислой среде. Однако при растворении ВТСП керамики Y-Ba-Cu-O в растворе хлороводородной кислоты, содержавшем ванадат натрия, не наблюдалось образования пероксидных комплексов по реакции:



В контрольном опыте с введением H_2O_2 в той же системе появлялась характерная красно-оранжевая окраска пероксидных комплексов ванадия(V). Это дало основание отвергнуть гипотезу о присутствии в сверхпроводящих купратах кислорода со степенью окисления –1 и послужило одним из подтверждений правильности модели, предполагающей наличие в этих материалах Cu(III) или $(\text{Cu-O})^+$. Наконец, были сопоставлены спектры поглощения щелочных растворов, содержащих периодатные комплексы Cu(III), и растворов, полученных в результате

обработки измельчённой ВТСП керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ растворами KIO_4 и KOH (рис.3)*.

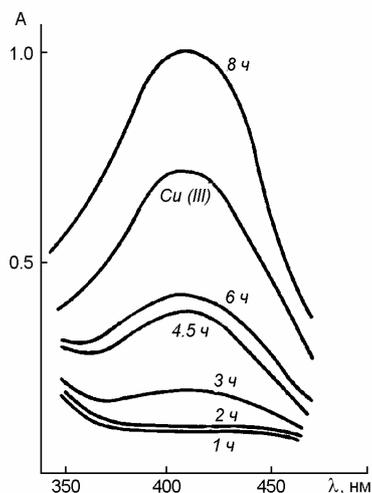


Рис. 3. Спектры поглощения щелочного раствора Cu(III) , содержащего периодат-ионы, и таких же растворов, полученных из ВТСП-керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Время обработки керамики щелочным раствором KIO_4 указано рядом с соответствующей кривой.

Полученные данные (табл.2) показали, что по мере отжига образца в инертной атмосфере, необходимого для придания ему сверхпроводящих свойств, кислородный индекс уменьшился, содержащийся в исходном образце Ce(IV) восстановился до Ce(III) , а часть исходной двухвалентной меди восстановилась до одновалентной.

Таблица 2. Изменение состава купрата самария-церия в процессе отжига в инертной атмосфере

Стадия получения материала	Состав
До отжига	$\text{Sm}^{\text{III}}_{1.85}\text{Ce}^{\text{III}}_{0.104}\text{Ce}^{\text{IV}}_{0.046}\text{Cu}^{\text{II}}_{1.00}\text{O}_{4.023}$
В процессе отжига	$\text{Sm}^{\text{III}}_{1.85}\text{Ce}^{\text{III}}_{0.15}\text{Cu}^{\text{II}}_{1.00}\text{O}_{4.00}$
После отжига (получен сверхпроводящий образец)	$\text{Sm}^{\text{III}}_{1.85}\text{Ce}^{\text{III}}_{0.15}\text{Cu}^{\text{II}}_{0.954}\text{Cu}^{\text{I}}_{0.046}\text{O}_{3.977}$

Альтернативное объяснение полученных результатов предполагает одновременное присутствие в пробах Ce(IV) и Cu(I) , что представляется маловероятным.

Прецизионное определение элементов основы в функциональных материалах позволяет в ряде случаев обнаружить нежелательные нарушения заданного стехиометрического состава. Примером может служить нарушение стехиометрии монокристаллов CdWO_4 в процессе их выращивания, исследованное при помощи неразрушающего рентгенофлуоресцентного анализа [23], рентгеноспектрального микроанализа [24] и вольтамперометрии [25]. Результаты применения первых двух методов представлены на рис.4 и 5.

* Измельчённую керамику массой 0.02 г обрабатывали 10 мл раствора, содержащего 0.1 моль/л KIO_4 и 1 моль/л KOH ; по истечении определённого времени осадок отделяли, раствор разбавляли водой до 50 мл и измеряли его оптическую плотность при длине поглощающего слоя 1 см относительно раствора, содержащего 0.1 моль/л KIO_4 и 1 моль/л KOH .

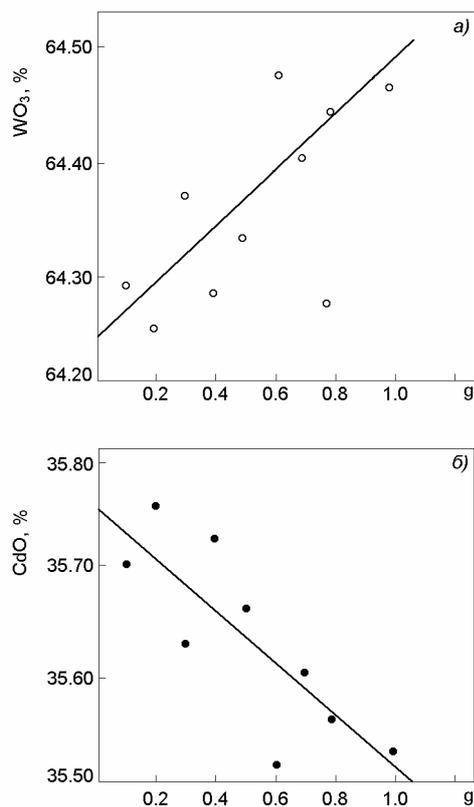


Рис. 4. Результаты определения (массовая доля, %) основных компонентов (а – WO_3 , б – CdO) вдоль направления выращивания монокристаллов вольфрамата кадмия. g – степень кристаллизации; стехиометрический состав (массовая доля, %): WO_3 – 64.36, CdO – 35.64.

Существенное влияние на свойства монокристаллов оказывает распределение в их объёме легирующих добавок, которое часто бывает неравномерным. Для определения таких добавок в монокристаллах используют, прежде всего, атомную спектрометрию, рентгеноспектральный анализ и вольтамперометрию. Вольтамперометрическое определение таллия в сцинтилляционных монокристаллах NaI:Tl и CsI:Tl позволяет с высокой точностью исследовать распределение активатора в широком диапазоне его содержаний и используется для оптимизации условий выращивания и последующего изготовления сцинтилляционных детекторов. Примеры зависимостей сцинтилляционных параметров от установленных по результатам анализа содержаний легирующих добавок в монокристаллах NaI:Tl [26] представлены на рис. 7.

Определение наилучшего соотношения разных валентных форм легирующих добавок в монокристаллах – ещё одна задача, решаемая средствами аналитической химии. Примером такого решения может служить вольтамперометрическое определение Eu(II) и Eu(III) в монокристаллах на основе хлорида калия [27].

Известно, какое существенное влияние на свойства функциональных материалов оказывает их примесный состав.

Послойное определение воды в монокристаллах $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [28] и LiIO_3 [29] позволило объяснить оптическую неоднородность кристаллов периодическим захватом маточного раствора в процессе их выращивания.

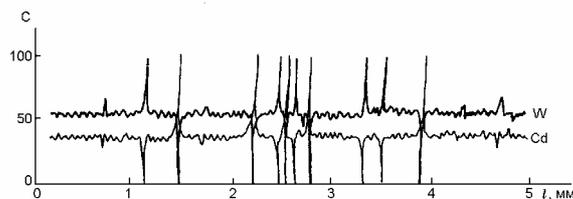


Рис. 5. Концентрационный профиль Cd и W в монокристалле CdWO_4 (радиальное распределение). С – массовая доля, %.

Обнаружены [20] значительные потери некоторых элементов основы при твёрдофазном синтезе ВТСП керамики (рис. 6), которые необходимо устранить при совершенствовании технологии синтеза.

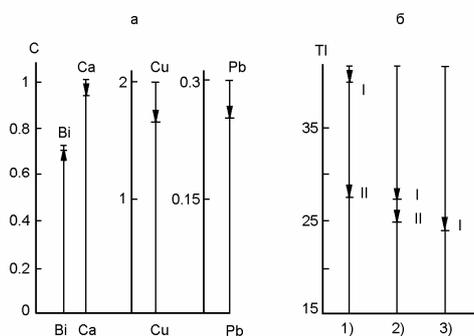


Рис. 6. Потери элементов основы при твёрдофазном синтезе ВТСП керамики: а) $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{CaSrCu}_2\text{O}_x$, 850°C в течение 116...210ч; б) $\text{Tl}_{2.8}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, 800°C (I стадия термообработки) и 860°C (II стадия термообработки) в опытах 1), 2) и 3). С – относительное содержание элемента (начальное содержание принято за 1).

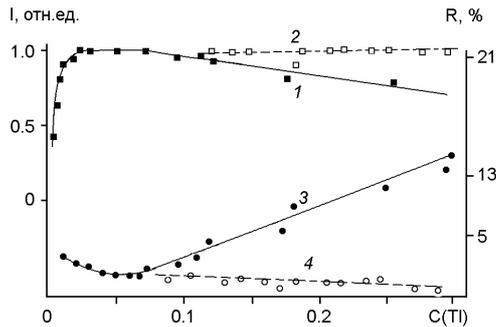


Рис. 7. Зависимость световыхода, L (1, 2) и энергетического разрешения, R (3, 4) от молярной доли таллия (%) в монокристаллах NaI:Tl, выращенных в вакууме (1, 3) и кислородной атмосфере (2, 4).

влияние примеси Si на этот параметр статистически незначимо (коэффициенты линейной корреляции зависимостей пропускания от массовой доли этих примесей равны соответственно – 0.90, – 0.94, – 0.76 и – 0.26).

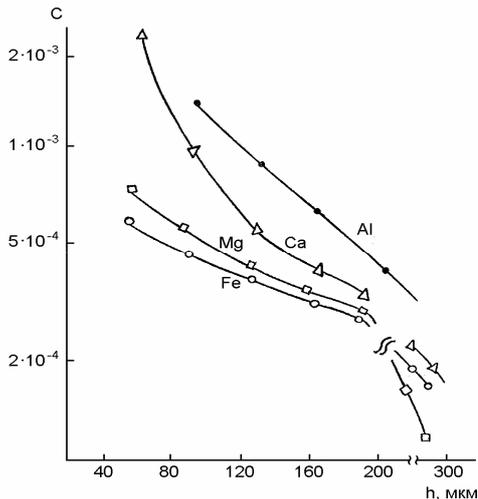


Рис. 8. Концентрационный профиль примесей в приповерхностном слое монокристалла K_2HPO_4 после шлифовки грани (001). C – массовая доля примеси, %.

На рис. 8 и 9 представлены концентрационные профили для ряда примесей после механической обработки монокристаллов K_2HPO_4 [30, 31], установленные с использованием результатов послойного анализа этого материала. Из полученных данных видно, что улучшение условий проведения этой операции является существенным резервом повышения химической чистоты, а, следовательно, и оптической прозрачности водорастворимых электрооптических монокристаллов.

Н.Д.Зверев и автор статьи показали, что оптическое пропускание при длине волны 2 мкм керамических изделий из фторида магния тесно коррелирует с массовой долей в этих изделиях примесей Al, Fe и C, тогда как

влияние примеси Si на этот параметр статистически незначимо (коэффициенты линейной корреляции зависимостей пропускания от массовой доли этих примесей равны соответственно – 0.90, – 0.94, – 0.76 и – 0.26).

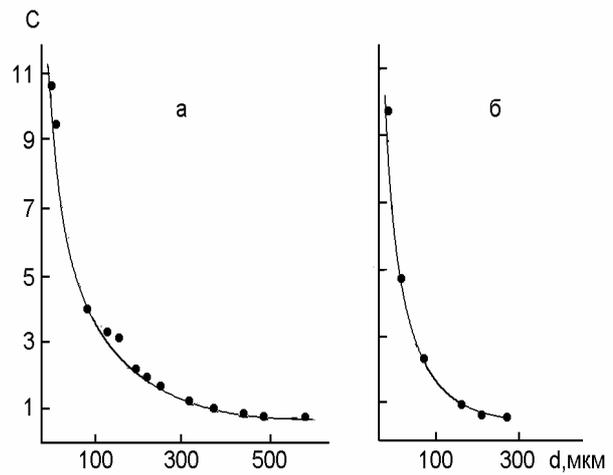


Рис. 9. Концентрационные профили для углеродсодержащих примесей в приповерхностном слое монокристалла K_2HPO_4 после шлифовки грани (001) (а) и после её полировки (б). C – массовая доля примеси, $\% \times 10^{-2}$.

Установлена взаимосвязь светопоглощения монокристаллов LiF в УФ и степени зонной очистки сырья для этих кристаллов от ряда катионных и анионных примесей [32].

В результате сотрудничества физиков и химиков-аналитиков была обнаружена зависимость предела текучести сцинтилляционных монокристаллов LiF:W от содержания легирующей добавки – W(VI) [33].

Как видно из рис.10, температура сверхпроводящего перехода ВТСП керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ непосредственно зависит от содержания примесей. Между тем, данные рис.11 показывают, что по уровню чистоты шихта для указанной керамики заметно уступает высокочистому сырью для одного из оптических монокристаллов – KCl [20]. По-видимому, повышение чистоты ВТСП материалов является одним из путей улучшения их характеристик.

Нетривиальные результаты дало систематическое изучение влияния влажности исходного порошка на электрофизические и механические свойства ВТСП керамики, получаемой методом горячего прессования [34, 35]. Умеренное увлажнение оказывает пластифицирующее действие на порошок, способствуя его уплотнению в процессе прессования и более эффективному спе-

канию при высокотемпературном отжиге. Кислородный индекс при этом практически не меняется, а критическая плотность тока увеличивается. Более сильное увлажнение исходного порошка вызывает объёмную химическую деградацию материала, которую можно представить следующей схемой:



Это приводит к уменьшению кислородного индекса (с 6.95 до 6.5...6.6) и ухудшению электрофизических характеристик керамики.

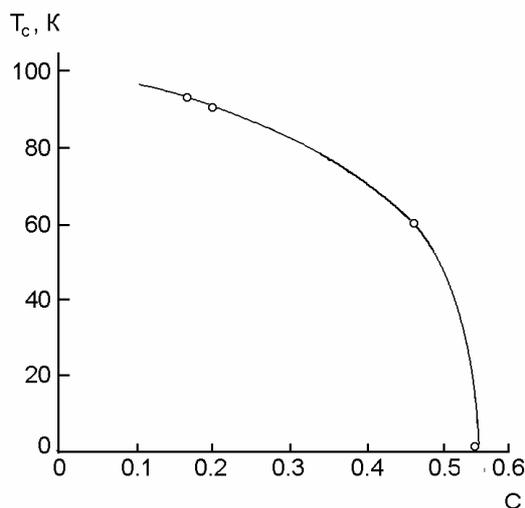


Рис. 10. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода (T_c) ВТСП керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от суммы примесей C (массовая доля, %), содержащихся в шихте.

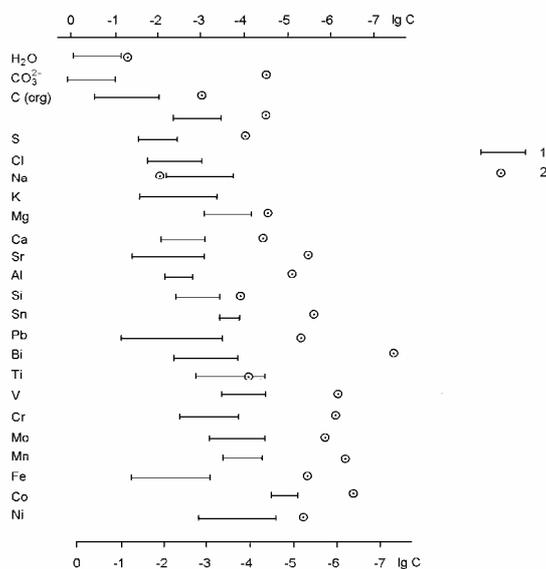


Рис. 11. Характерный примесный состав ВТСП-керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (1) и высокочистого КСl. (2) C – массовая доля примеси, %.

На оптические и механические характеристики монокристаллов сапфира влияет примесь углерода, который может попадать кристаллы из основного конструкционного материала ростовой печи, а также примеси других газообразующих элементов, в частности, серы. В табл. 3 приведены результаты определения указанных примесных элементов в оксиде алюминия на всех стадиях получения монокристаллического сапфира [36].

На основании результатов анализа устанавливают последствия химических воздействий на функциональные материалы. Одним из таких примеров может служить изучение химической стойкости лабораторной посуды из лейкосапфира [37]. Данные об уменьшении массы образцов указанных материалов в результате их травления химическими реагентами, загрязнении лейкосапфира компонентами некоторых металлических расплавов, а водных растворов кислот – алюминием после обработки лейкосапфира кипящими растворами этих кислот показали перспективность использования посуды из лейкосапфира в лабораторной практике.

Таблица 3. Результаты определения примесей углерода и серы в монокристаллах сапфира и исходной шихте

Объект анализа	Найдено (массовая доля, %)	
	Углерода	Серы
Шихта, полученная из глинозёма	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-1}$	$(5.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$
Гранулированный порошок	$(5.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$	$(9.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$
Основание кристалла	$(4.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	$(2.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$
Внешние грани кристалла	$(2.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	$(1.20 \pm 0.02) \cdot 10^{-5}$
Внутренняя часть кристалла	$(8.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$(6.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$
Вершина кристалла	$(1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	$(2.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$

Неотъемлемой частью технологии производства сцинтилляционных монокристаллов NaI:Tl и CsI:Tl является возможно более полное выделение токсичного таллия из отходов указанных монокристаллов. Совершенствование этого процесса потребовало изучения растворимости TlII в водных растворах иодидов натрия и цезия в зависимости от их концентрации и температуры. Для определения таллия в таких растворах использовали метод инверсионной вольтамперометрии. Часть полученных данных изложена в работе [38], последующие эксперименты выполняли Е.П.Кисиль и Г.А.Бабич. Показано, что поведение таллия (I) в рассматриваемых системах определяется двумя разнонаправленными процессами – образованием малорастворимого TlII и его растворением вследствие образования комплексов $TlI_n^{(n-1)-}$. Переходу таллия в раствор способствует также частичное окисление присутствующих в избытке иодид-ионов кислородом воздуха с последующим образованием растворимого иодида трёхвалентного таллия или комплекса TlI_2 в результате взаимодействия TlII с ионами I_3^- или молекулярным иодом. Как видно из данных табл. 4, при температурах, близких к комнатным, равновесие растворения иодида таллия (I) в растворах иодида натрия (0.6...6.3 моль/л) не устанавливается даже через 56 суток, причём концентрация таллия (I) в растворах иодида натрия увеличивается во времени тем больше, чем выше концентрация иодида натрия. Полученные данные показывают, что удалить таллий из технологических растворов иодидов щелочных металлов в виде малорастворимого иодида таллия (I) при комнатных температурах невозможно. Очевидно также, что результаты исследования комплексообразования в системе иодид таллия (I) – растворы иодидов щелочных металлов, полученные в работах [39] и цитируемые в известном справочном издании [40], недостоверны, т.к. соответствующие эксперименты выполнялись в неравновесных условиях.

Таблица 4. Кинетика перехода TlII в растворы иодида натрия при 25°C

Время в сутках с момента приготовления модельной смеси	Концентрация NaI, моль/л				
	0.6	1.6	2.4	3.9	6.3
	Концентрация TlII (моль/л×10 ⁻⁵)				
1	0,6	1,6	2,7	11,5	37,8
3	0,5	1,4	2,8	10,8	39,5
14	0,9	2,2	3,1	11,0	40,8
28	1,2	2,7	3,3	10,9	40,5
42	1,4	3,1	3,3	11,6	41,1
56	1,5	3,3	3,4	13,3	43,1

В ряде случаев реализуемые при анализе функциональных материалов методы пробоподготовки и разделения компонентов могут служить **моделью технологии** глубокой очистки веществ, получения новых материалов и исследования их свойств.

Известно, насколько сложно очистить вещество от родственных по химической природе изоморфных примесей. Это относится, в частности, к примесям калия и рубидия в иодиде цезия, имеющим естественные радиоактивные изотопы, от содержания которых в значительной мере зависит собственный радиационный фон сцинтилляционных монокристаллов CsI:Tl и CsI:Na. Близость ионных радиусов Rb^+ и Cs^+ делает недостаточно эффективной массовую кристаллизацию иодида цезия как метода очистки этой соли от примеси рубидия. Для решения этой задачи была применена [41, 42] низкотемпературная направленная кристаллизация водного раствора соли эвтектического состава, которая ранее успешно использовалась для аналитического концентрирования различных, в том числе и изоморфных примесей, содержащихся в этой соли [43]. Поскольку после направленной кристаллизации продукт получают в виде раствора с массовой долей CsI 27.5%, процесс должен включать стадию массовой кристаллизации, обеспечивающую получение безводной очищенной соли. Техника низкотемпературной направленной кристаллизации (ННК) эвтектического раствора соли отличалась от аналитического концентрирования только масштабом процедуры разделения. Контейнер с кристаллизующим раствором объёмом ≈ 45 л со скоростью 25 мм/ч перемещался сверху вниз – из зоны кольцевого нагревателя сопротивления в камеру охлаждения, в которой поддерживали температуру, на 8...10 °С ниже эвтектической, равной – 4°C. Установленный на входе контейнера в камеру ох-

лаждения кольцевой нагреватель сопротивления создавал нагреваемую зону с температурой $\approx 200^{\circ}\text{C}$. Осуществлялось принудительное перемешивание раствора над растущим слитком (частота реверсивного вращения контейнера вокруг собственной вертикальной оси – 50 мин^{-1} , период вращения в одну сторону – 5 мин). После кристаллизации $\approx 80\%$ исходного раствора отключали холодильный агрегат и перекачивали концентрат примесей в отведенную для него ёмкость. Затем с помощью механизма вертикального перемещения поднимали контейнер вверх со скоростью 80 мм/ч. В результате прохождения через нагреваемую зону слиток полностью растворялся. Полученный раствор при помощи транспортёра переводили в специальный сборник и проводили массовую кристаллизацию очищенной соли, используя схему, состоящую из выпарного аппарата, кристаллизатора и вакуум-фильтра. Результаты анализа исходной и очищенной соли представлены в табл. 5.

Таблица 5. Результаты анализа иодида цезия (массовая доля, $\% \times 10^{-5}$)*

Примесь	Исходная соль (осч 17-2)	Соль после очистки ННК	Соль после очистки ННК и массовой кристаллизацией	Метод анализа**
Na	50	10	10	ЭФП
K	300	60	30	ЭФП
Rb	500	60	20	ЭФП
Mg	50	8	5	АФП
Ca	50	7	5	ЭФП
Ba	100	20	10	ЭФП
Al	10	2	2	СФМ
Cu	0.5	0.1	< 0.1	Э-АЭС
Pb	1	0.2	0.2	Э-АЭС
Mn	0.3	< 0.1	< 0.1	Э-АЭС
Fe	3	0.2	0.1	Э-ФМ
Co	1	< 0.4	< 0.4	Э-АЭС
Ni	1	< 0.4	< 0.4	Э-АЭС
CO_3^{2-}	100	10	6	К-КММ
SO_4^{2-}	50	10	5	К-ФМ
CrO_4^{2-}	2	0.5	0.3	К-ФМ
Cl^-	50	< 20	< 20	К-ФМ
Органический углерод	200	10	< 10	К-КМ

* Разброс результатов анализа каждого образца ≤ 14 отн.%; для пяти независимо полученных образцов разброс результатов ≤ 45 отн.%.
 ** ЭФП – атомно-эмиссионная фотометрия пламени; АФП – атомно-абсорбционная фотометрия пламени; СФМ – спектрофотометрия (молекулярная абсорбциометрия) растворов; Э-АЭС – экстракционно-атомно-эмиссионная спектрометрия; Э-ФМ – экстракционно-фотометрический метод; К-КММ – кристаллизационно-каталиметрический метод; К-ФМ – кристаллизационно-фотометрический метод; К-КМ – кристаллизационно – кулонометрический метод.

Степень очистки после однократной низкотемпературной направленной кристаллизации можно рассчитать из соотношения:

$$C_0'/C_r = g [1 - (1 - g)^{k_L}]^{-1}, \quad (7)$$

где $C_0' = C_0/0.275$ и C_r – соответственно среднее содержание примеси в исходной и очищенной соли; C_0 – содержание примеси в исходном растворе с массовой долей CsI 0.275; g – доля кристаллизуемого раствора; k_L – характеристический коэффициент распределения [43].

Для $g = 0.8$ и $k_L = 0.1$ степень очистки $C_0'/C_r = 5.3$, что для большинства примесей соответствует экспериментальным данным, приведенным в табл. 5. Массовая кристаллизация позволяет снизить содержание некоторых примесей в соли ещё в 2...3 раза. В результате удаётся очистить соль от высокоизоморфной примеси рубидия в 25 раз, а от примеси калия – на порядок, что

достаточно для получения монокристаллов CsI:Tl и CsI:Na с низким фоном собственного радиоактивного излучения.

Использованный при подготовке к анализу малорастворимых оксидов способ переведения их в раствор при помощи полифосфорных кислот [44] оказался полезным для изучения коррозионной стойкости поверхности монокристаллического сапфира, имеющего форму диска [45]. Орто-фосфорную кислоту наносили на поверхность кристалла, после выдержки при 300⁰С в течение 30 мин образовавшиеся продукты травления материала растворяли в бидистиллированной воде. Степень разрушения сапфира оценивали по содержанию алюминия в полученном растворе, которое определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией пробы. Количественной характеристикой степени разрушения служила толщина растворённого слоя, которую оценивали по формуле:

$$h = 1.89 m / (\pi R^2 \rho), \tag{8}$$

где 1.89 = M(Al₂O₃) / 2M(Al) – отношение молярных масс Al₂O₃ и 2Al; m – среднее значение массы Al, г, перешедшего в раствор за одно травление; R – радиус сапфирового диска, см; ρ = 3.98 г/см³ – плотность сапфира.

Зависимости стойкости сапфира от ряда исследуемых факторов представлены в табл.6, 7 и 8.

Таблица 6. Зависимость стойкости поверхности сапфира от вида обработки (выращивание по методу Киропулоса, плоскость 0001)

Вид обработки	Глубина повреждённого слоя, мкм	Толщина слоя, снятого за одно травление (h, мкм)
Естественная грань	0	0.72
Полировка	1...5	0.77
Тонкая шлифовка	20...30	0.96
Грубая шлифовка	<40	1.8

Из полученных данных следует, что скорость растворения одной и той же кристаллографической плоскости мало зависит от плотности дислокаций в диапазоне 10³...10⁵ см⁻². Даже поры размером 0.1 мм, выходя на поверхность, не оказывают заметного влияния на коррозионную стойкость. По-видимому, вклад примесей в этот параметр тоже не является определяющим.

Таблица 7. Зависимость стойкости поверхности сапфира от плотности дислокаций

Метод выращивания	Плотность дислокаций, см ⁻²	Плоскость	Вид обработки поверхности	h, мкм
Вернейля	(1...5)·10 ⁵	(0001)	Полировка	0.75
			Естественная грань	0.82
Киропулоса	10 ³	(0001)	Полировка	0.77
			Естественная грань	0.72
Горизонтальная направленная кристаллизация	5·10 ³	(0001)	Полировка	0.83
Степанова	10 ⁵	(0001)	Полировка	0.73
			Естественная грань	0.72
		(10 $\bar{1}$ 0)	Полировка	0.29
			Естественная грань	0.23
		(11 $\bar{2}$ 0)	Полировка	0.15
			Естественная грань	0.12

Таблица 8. Стойкость поверхности легированного сапфира
(выращивание по методу Вернейля)

Кристалл	Массовая доля легирующей добавки, %	Плоскость	h, мкм
Al ₂ O ₃	—	(10 $\bar{1}$ 0)	0.25
	—	(0001)	0.80
Al ₂ O ₃ :Cr	1·10 ⁻¹	(10 $\bar{1}$ 0)	0.25
	6·10 ⁻¹	(10 $\bar{1}$ 0)	0.20
	1.3	(10 $\bar{1}$ 0)	0.12
	1.3	(0001)	0.80
Al ₂ O ₃ :Ti	6·10 ⁻²	(10 $\bar{1}$ 0)	0.24
	6·10 ⁻²	(0001)	0.80

Наибольший вклад в коррозионную стойкость вносят кристаллографические особенности поверхности. Вне зависимости от метода выращивания и термообработки стойкость плоскости (0001) выражается значениями h 0.72...0.83 мкм, плоскости (11 $\bar{2}$ 0) – 0.12...0.15 мкм, плоскости (10 $\bar{1}$ 0) – 0.12...0.29 мкм. Такие различия удалось объяснить особенностями строения плоских сеток атомов в кристаллической решётке сапфира. Из технологических факторов наибольшее влияние на стойкость поверхности оказывает вид механической обработки: стойкость поверхности, подвергнутой грубой шлифовке, вдвое ниже, чем стойкость полированной поверхности или естественной грани кристалла.

Предложенная в качестве метода аналитического концентрирования центробежная направленная кристаллизация, ЦНК [43] оказалась эффективным методом очистки жидких кристаллов [46]. Применение в подобных случаях других методов кристаллизационной очистки (зонная или направленная кристаллизация из расплава в отсутствие поля центробежных сил) малоэффективно, т.к. кристаллизация идёт из мезофазы, обладающей высокой плотностью; это затрудняет диффузию примеси от фронта кристаллизации, приближая коэффициент распределения к единице. При проведении центробежной направленной кристаллизации удаётся существенно уменьшить толщину слоя мезофазы и в значительной мере устранить указанное ограничение: в условиях ЦНК основная часть мезофазного слоя должна отрываться от фронта кристаллизации и, попадая в высокотемпературную зону, переходить в изотропное состояние с существенно меньшей вязкостью (рис. 12).

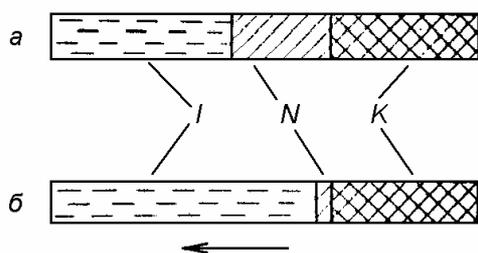


Рис. 12. Схема процессов обычной направленной кристаллизации (а) и ЦНК (б) жидкого кристалла. I – изотропный расплав; N – мезофаза; K – кристалл; стрелка показывает направление вектора ускорения центробежного поля.

Сказанное подтверждают результаты очистки нематического жидкого кристалла из класса ароматических сложных эфиров – 4-н.-бутилоксибензил-4'-н.-гексилоксибензоата – от примеси 4-н.-гексилоксибензойной кислоты, используемой при его синтезе. Начальная массовая доля примеси составила 2.75 %, длина образца – 50 мм, диаметр – 6 мм, центробежное ускорение – 700 единиц ускорения силы тяжести. Распределение примеси по длине образца при различных скоростях ЦНК (f) представлено на рис.13. При степени кристаллизации $g=0$ эффективные коэффициенты распределения исследуемой примеси оказались равными 0.02, 0.09, 0.68 и 0.96 для значений f, равных 5, 10, 15 и 20 мм/ч соответственно. При минимальной скорости кристаллизации массовая доля основного вещества в начальном участке слитка возросла до 99.88 %, тогда как после обычной зонной плавки с 14-ю проходами зоны чистота подобного жидкого кристалла с 97.7 % увеличилась всего до 98.6 %.

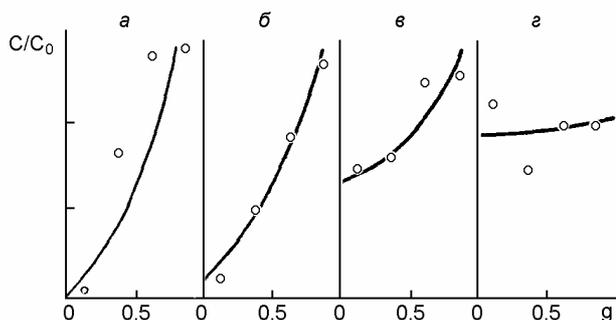


Рис. 13. Распределение 4-н.-гексилоксибензойной кислоты по длине образца 4-н.-бутилоксифенил-4'-н.-гексилбензоата при ЦНК со скоростью 5 (а), 10 (б), 15 (в) и 20 (г) мм/ч. *g* – степень кристаллизации вещества.

15% относительно NaI:Tl, энергетическое разрешение (для α -частиц с энергией 5.5 МэВ) – 12%, время затухания – 3 мкс. Выбор матрицы для таких детекторов обусловлен большим сечением захвата тепловых нейтронов по реакции ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$ (массовая доля ${}^6\text{Li}$ в естественной смеси изотопов составляет 7.3 %). По сравнению с известным сцинтиллятором – монокристаллическим германатом висмута – спектр радиолоуминесценции стёкол $\text{LiPO}_3:\text{Bi}$ сдвинут в красную область (рис. 15). Как видно из данных табл.9, предложенный сцинтиллятор для детектирования тепловых нейтронов по относительному световыходу и времени затухания превосходит известный из литературы $\text{LiF}:\text{W}$, а по энергетическому разрешению – $\text{ZnS}:\text{Ag}$. Преимуществами $\text{LiPO}_3:\text{Bi}$ по сравнению с монокристаллами NaI:Tl и LiI:Eu является простота изготовления стекловидного детектора и его малая гигроскопичность.

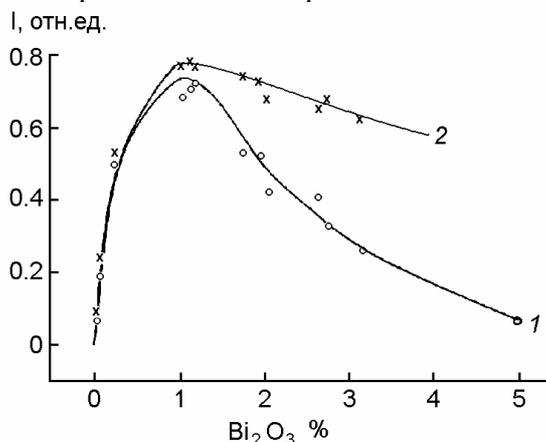


Рис. 14. Световыход как функция содержания Bi_2O_3 (массовая доля, %) в стёклах $\text{LiPO}_3:\text{Bi}$ при облучении α -частицами (1), нейтронами и электронами (2).

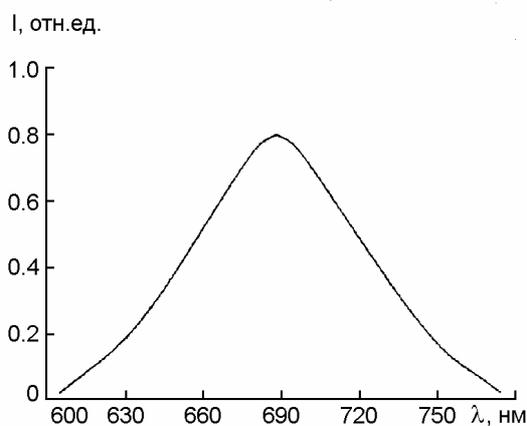


Рис. 15. Спектр радиолоуминесценции стекла $\text{LiPO}_3:\text{Bi}$.

Таблица 9. Характеристики некоторых сцинтилляторов для детектирования тепловых нейтронов

Материал	Относительный световыход, %	Энергетическое разрешение, %	Время затухания, мкс
NaI:Tl (монокристалл)	100	5	0.25
LiI:Eu (монокристалл)	35	5...10	1
LiF:W (монокристалл)	3	15	50
ZnS:Ag (порошок)	200	>100	>10
$\text{LiPO}_3:\text{Bi}$ (стекло)	15	12	3

Стёкла на основе метафосфата лития, легированные РЗЭ, оказались перспективными фотолюминесцентными материалами [49]. Массовая доля РЗЭ в синтезированных стёклах составляла 1%. Все полученные стёкла были прозрачными, образцы с добавками Pr, Nd и Ho имели соответственно жёлто-зелёную, голубую и розовую окраску, остальные стёкла были неокрашенными. В табл.10 представлены условия синтеза этих стёкол и наиболее интенсивные линии их люминесценции, которую возбуждали при комнатной температуре, используя длину волны 325 нм HeCd-лазера. Для получения стёкол с максимальными содержаниями европия, церия и тербия в низших степенях окисления использовали тигли из стеклоуглерода (СУ), атмосферу аргона и добавки восстановителя – сахара.

Появление в спектрах люминесценции линий вблизи 420-440 нм свидетельствовало о присутствии в образцах Eu(II), линии 595, 620 нм были обусловлены наличием в стёклах Eu(III); люминесценция Eu(II) была существенно выше, чем Eu(III). Ещё заметнее оказалась разница в люминесценции Ce(IV) и Ce(III): линия 660 нм, соответствующая Ce(IV), была во много раз слабее линий 380, 390 нм, соответствующих Ce(III). А Tb(IV) в стёклах вообще не люминесцировал, люминесценция образцов, содержавших тербий, была обусловлена восстановлением части этого элемента до трёхвалентного состояния. Наибольшую интенсивность люминесценции имели образцы, легированные трёхвалентным диспрозием (575 нм) и трёхвалентным церием (390 нм).

В стёклах на основе метафосфата лития удалось синтезировать кластеры CdS [50]. Установлен характерный длинноволновый сдвиг спектров поглощения образцов этих стёкол при увеличении времени их температурного отжига (рис. 16). В образцах с малым содержанием CdS по изменению формы длинноволнового края полосы поглощения (рис.17) устанавливался момент зарождения коллективных электронных состояний в кластерах CdS.

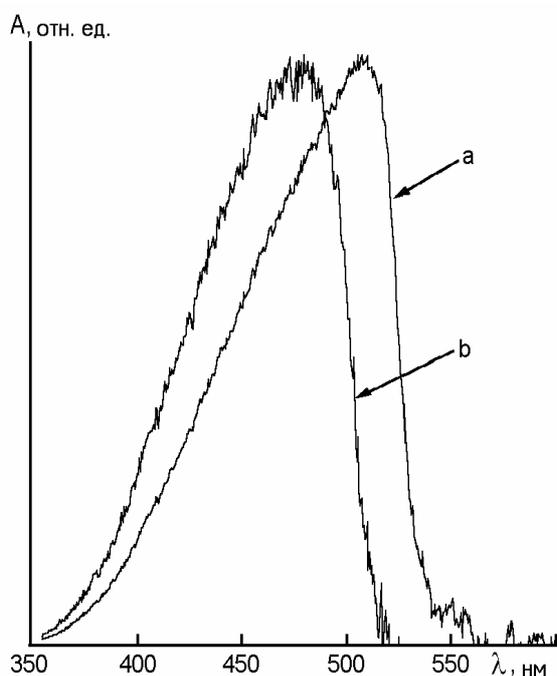


Рис. 16. Спектры поглощения образцов стёкол LiPO_3 , содержащих наночастицы CdS и отожженных при 350°C в течение 5 мин (а, максимум поглощения 507 нм) и 2 мин (б, максимум поглощения 483 нм). Начальная массовая доля CdS – 1.25 %.

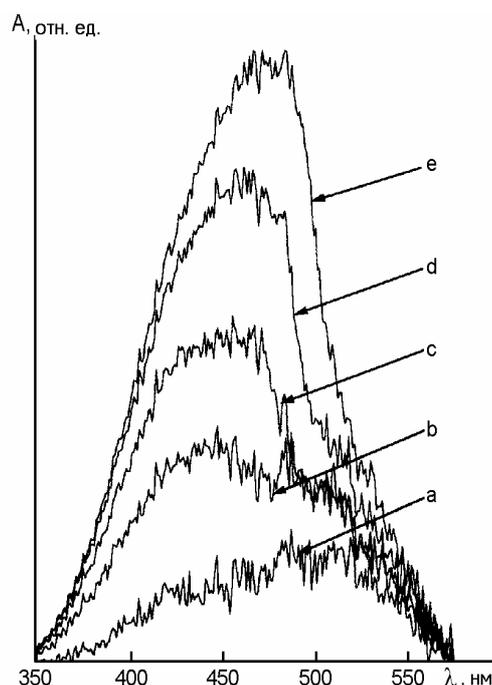


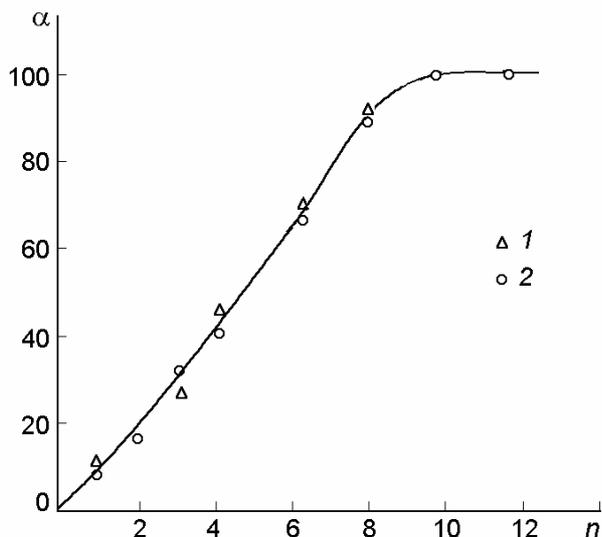
Рис. 17. Спектры поглощения образцов стёкол LiPO_3 , содержащих наночастицы CdS и отожженных при 350°C в течение 2 мин (а), 10 мин (б), 15 мин (с), 20 мин (д), 25 мин (е). Начальная массовая доля CdS – 0.25 %, максимумы поглощения (нм) равны, соответственно, 529, 445, 455, 470 и 487.

Таблица 10. Условия синтеза и наиболее интенсивные линии люминесценции стёкол LiPO_3 , легированных РЗЭ

Легировующая добавка	Условия синтеза	Длина волны, нм	Интенсивность, люминесценции, отн. единицы
—	Воздух, Pt тигель	428	1.2
Pr_2O_3	Воздух, Pt тигель	428	2.1
Nd_2O_3	Воздух, Pt тигель	428	3.3
Sm_2O_3	Воздух, Pt тигель	428 600	3.0 0.1
Gd_2O_3	Воздух, Pt тигель	428	2.1
Dy_2O_3	Воздух, Pt тигель	480 575	90 320
Ho_2O_3	Воздух, Pt тигель	428	2.4
Er_2O_3	Воздух, Pt тигель	428	3.9
Tm_2O_3	Воздух, Pt тигель	428	5.7
Yb_2O_3	Воздух, Pt тигель	428	2.4
Lu_2O_3	Воздух, Pt тигель	428	2.4
Eu_2O_3	Воздух, Pt тигель	620 595	1.8 0.75
$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Воздух, Pt тигель	620 595	1.6 0.7
EuCl_2	Воздух, Pt тигель	620 595 430	1.7 0.7 1.3
EuCl_2	Воздух, СУ тигель, сахар	620 595 450	1.2 0.3 5.1
EuCl_2	Аргон, СУ тигель	620 595 440	4.0 1.0 9.0
CeO_2	Воздух, Pt тигель	660	0.5
CeCl_3	Воздух, Pt тигель	380	30
CeCl_3	Воздух, СУ тигель, сахар	390	100
CeCl_3	Аргон, СУ тигель	380	45
Tb_4O_7	Воздух, Pt тигель	550	0.5
Tb_4O_7	Воздух, СУ тигель, сахар	550	2.4
Tb_4O_7	Аргон, СУ тигель	552	3.3

Наконец, химический анализ функциональных материалов в некоторых случаях становится **составной частью технологии** получения материала с заданными свойствами. Примером может служить процесс твёрдофазного синтеза оксидной сверхпроводящей керамики из оксидов тяжёлых металлов (меди, иттрия, свинца, таллия и др.), а также карбонатов щелочноземельных металлов (бария, стронция, кальция). О полноте протекания твёрдофазного синтеза обычно судят по данным рентгенофазового анализа. Оказалось, однако, что проще и надёжней (особенно на заключительной стадии процесса) судить об этом по результатам определения в синтезируемом продукте остаточных количеств карбонатов [20], наличие которых обусловлено неполнотой твёрдофазного синтеза (рис. 18).

Таким образом, при решении фундаментальных и прикладных проблем материаловедения полезны активные эксперименты, в которых на равных участвуют материаловеды и химики-аналитики. Участие в таких экспериментах является одной из важнейших задач, решаемых научной школой в области аналитической химии функциональных материалов, которая сложилась в НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины [51].



Очевидно, подобный подход может использоваться и в других областях науки и техники, нуждающихся в химико-аналитических данных. Для аналитической химии как науки указанное направление исследований представляется весьма перспективным.

Рис. 18. Оценка выхода (α) синтезируемой ВТСП-керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в зависимости от числа циклов термообработки (n) по данным рентгенофазового анализа (1) и по результатам кулонометрического определения остаточных количеств карбонатов (2).

Литература

1. Комарь Н.П. Заводская лаборатория. 1963. Т.29. №9. С.1052-1057; 1966. Т.32. №5. С.641-642.
2. Комарь Н.П. Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технол. 1975. Т.18. №3. С.343-355.
3. Комарь Н.П. Ж. аналит.химии. 1978. Т.33. N11. С. 2277-2279.
4. Комарь Н.П. Доповіди АН УРСР. Хімія. 1978. N2. С139-141.
5. Комарь Н.П., Козаченко О.Г. Ж. аналит. химии. 1978. Т.33. N10. С.2060-2062.
6. Комарь Н.П., Козаченко О.Г. Ж. аналит. химии. 1981. Т.36, N4. С.646-649.
7. Комарь Н.П., Вовк С.И., Васильева Т.В., Рубцов М.И. Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технол. 1982. T25, №7. С.787-789.
8. Doerffel K. Fres. J. Anal. Chem. 1998. V.361. P.393-395.
9. Бугаевский А.А., Бланк А.Б., Кравченко М.С. Вестник Харьк. ун-та. 2000. №477. Химия. Вып. 5(28). С. 54-60.
10. Бланк А.Б. Журн. аналит. химии. 1999. Т.54, №5. С.555- 556.
11. Шараф М.А., Иллмэн Д.Л., Ковальски Б.Р. Хемометрика. Ленинград: химия. 1989. 270с.
12. Bednorts J.G., Müller K.A. Z.Phys. 1986. Bd. B64. P.189-193.
13. Бланк А.Б. Журн. аналит. химии. 1996. Т.51, №3. С.270-271.
14. Панова А.Н., Шахова К.В., Ширан Н.В. Монокристаллы, сцинтилляторы, органические люминофоры. Вып.5, ч.1. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1969. С.293-298.
15. Сумароков С.Ю., Шевцов Н.И., Ткаченко В.Ф., Рамакаева Р.Ф., Коток Л.А., Беликов К.Н., Бланк А.Б. Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1993. Т.6, №1. С.216-218.
16. Панталер Р.П., Лебедь Н.Б. Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1989. Т.2, №10. С.17- 20.
17. Бланк А.Б., Лебедь Н.Б., Панталер Р.П. Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1989. Т.2, №10. С.21-23.
18. Панталер Р.П., Лебедь Н.Б., Квичко Л.А., Миренская И.И., Сумароков С.Ю., Бланк А.Б. Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т.3, №5. С.934-936.
19. Pantaler R.P., Lebed N.B., Blank A.B. Bull. Mater. Sci. 1991. V.14, No.3. P.723-726.
20. Blank A.B., Zolotovitskaya E.S., Pantaler R.P., Pulyaeva I.V., Sumarokov S.Yu., Shevtsov N.I. Functional Materials. 1994. V.1, No.1. P.86-96.

21. Blank A.V., Gayduk O.V., Pantaler R.P., Filippovich I.I. *Functional Materials*. 1996. V.3, No.2. P.211-214.
22. Семиноженко В.П., Нартова З.М., Шевцов Н.И., Бланк А.Б., Афанасиади Л.И., Ицкович Р.Ю., Квичко Л.А. *Журн. аналит. химии*. 1989. Т.44, №2. С.324-327.
23. Миренская И.И., Шевцов Н.И., Бланк А.Б., Нагорная Л.Л., Спольник З.М., Гайдук Л.В. *Журн. аналит. химии*. 1994. Т.49, №5. С. 522-524.
24. Экспериандова Л.П., Бланк А.Б., Кухтина Н.Н., Афанасиади Л.И. *Высокочистые вещества*. 1994. №1. С.134-137.
25. Бабич Г.А., Бланк А.Б., Кисиль Е.П. *Вестник Харьковск. ун-та*. 2001. №532. Химия. Вып.7(30). С.96-102.
26. Кудин А.М., Панова А.Н., Удовиченко Л.В. *Сцинтилляционные материалы*. 1987. Сб. науч. работ №20. Харьков : ВНИИ монокристаллов. С.30-35.
27. Бабич Г.А., Кисиль Е.П., Шахнович М.И. *Укр. хим. журн*. 1994. Т.60, №10. С.701-705.
28. Атрощенко Л.В., Бланк А.Б., Никитина Л.М., Обуховский Я.А., Сало В.И. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*. 1989. Т.25, №8. С.1402-1405
29. Алчингян С.В., Атрощенко Л.В., Бланк А.Б., Никитина Л.М., Обуховский Я.А., Хадеева Н.В. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*. 1991. Т.27, №5. С. 1061-1064.
30. Атрощенко Л.В., Глушкова Л.В., Золотовицкая Э.С., Маковеев В.И., Потапова В.Г., Сало В.И., Трубаева Т.Н., Ходеева Н.В. *Высокочистые вещества*. 1994. №3. С.33 - 36.
31. Атрощенко Л.В., Пуляева И.В., Ковтун Е.Д., Сало В.И., Ходеева Н.В., Даниленко О.Э. *Неорганические материалы*. 1994. Т.30, №1. С.112-114.
32. Сойфер Л.М., Шахнович М.И., Чубенко А.И., Бланк А.Б. // *Журн. прикл. спектроскопии*. 1965. Т.2, №1. С.26-31.
33. Горилецкий В.И., Радкевич А.В., Сойфер Л.М., Сумин В.И., Гудзенко Л.В., Углонова В.В., Эйдельман Л.Г. *Функциональные материалы*. 1994. Т.1, №2. С.142-144.
34. Afanasiadi L.I., Blank A.V., Kvichko L.A., Kotok L.A., Litvinenko Yu.G., Mogilko E.T., Nartova Z.M., Pavlyuk V.A., Pirogov A.S., Sheshina S.G. *Bull. Mater. Sci*. 1991. V.14, No.2. p.335-338.
35. Бланк А.Б., Загоскин В.Т., Литвиненко Ю.Г., Могилко Э.Т., Нартова З.М., Никитина Л.М., Пуляева И.В., Шевцов Н.И. *Проблемы материаловедения. Сб. научн. тр. №25. Харьков: ВНИИ монокристаллов*. 1989. С.56-59.
36. Єгорова Н., Ніжанковський С., Данько А., Стецько С. *Вісник Львівськ. ун-ту. Серія фізична*. 2001. Вип.34. с.200-203.
37. Бланк А.Б., Ильченко О.П., Литвинов Л.А., Пищик В.В., Пуляева И.В., Филиппович Л.И. *Заводская лаборатория*. 1992. Т.58, №8. С.6-9.
38. Blank A.V., Babich G.A., Gershun A.S., Grinyov B.V., Smirnov N.N., Nikulina R.A., Filippovich L.I. *Functional materials*. 1999. V.6, No.4. P.782-785.
39. Кульба Ф.Я., Миронов В.Е. *Журн. неорг. химии*. 1957. Т.2, №12. С.2734- 2740 и 2741-2743; 1958. Т.3, №11. С.2480- 2485; *Химия таллия*. М.: Госхимиздат. 1962. 207с.
40. *Stability Constants. Special Publication*. London: The Chemical Society. 1964 .No. 17. P. 342; 1971. No. 25. P. 221.
41. Бланк А.Б., Чепурная В.Г. *Массовая кристаллизация. Научн.тр., вып.3. М.: ИРЕА*. 1977. С.84-91.
42. Smirnova O.M., Aliseychik V.V., Blank A.V. *Functional Materials*. 1998. V.5, No.1. P.133-135.
43. Бланк А.Б. *Анализ чистых веществ с применением кристаллизационного концентрирования*. М.: Химия. 1986. 184с.
44. Золотовицкая Э.С., Друзенко Т.В., Потапова В.Г., Бланк А.Б. *Журн.аналит. химии*. 1997. Т.52. С. 923-927.
45. Литвинов Л.А., Друзенко Т.В., Потапова В.Г., Бланк А.Б. *Кристаллография*. 2001. Т.46, №2. С.347-349.
46. Чернова, Н.И.Шевцов, А.Б.Бланк, В.А.Молочко, Г.М.Курдюмов // *Журн. прикл. химии*. 1979. Т.52, №8.С.1894-1895.
47. Бланк А.Б., Шевцов Н.И., Миренская И.И., Нартова З.М. *Журн. аналит. химии*. 1990. Т.45, №9. С.1724-1728.

48. Tarasov V.A., Shevtsov N.I., Mirenskaya I.I., Blank A.B.. Nucl. Instrum. & Meth. in Phys. Res. A.1999. V.438. P.577-580.
49. S.Yu.Sumarokov, Wang J.H., Jung S.H., Lee J.M., Choi S.H. Functional materials. 2001. V.8, No. 4. P.764-768.
50. Blank A.B., Boreyko O.V., Grinyov B.V., Lebedenko A.N., Malyukin Yu.V., Shevtsov N.I., Sumarokov S.Yu. Functional Materials. 1999. V.6, No.4. P.683-685.
51. А.Б.Бланк. Журн. аналит. химии. 2002. Т.57, №7. С.773-780.

Поступила в редакцию 10 августа 2004 г.

Kharkov University Bulletin. 2004. №626. Chemical Series. Issue 11(34). A.B.Blank. Analytical chemistry and science on functional materials: from "analytical service" to active experiment.

Peculiarities of the analytical chemistry as a part of chemistry closely connected with metrology and many sections of physics are discussed. Though the applied aspects of the analytical chemistry are important, this field of chemistry is not restricted to the elaboration of analytical techniques and analysis of different objects for other fields of science and industry. Our experience in the field of functional materials proves that the collaboration of analysts and material scientists may result in a new insight into the properties of a material that helps to optimize its parameters. Traditional for analytical chemistry methods of sample preparation and separation may serve as a model in developing technologies of deep purification, in designing new materials and investigating their properties. Finally, in some cases the chemical analysis becomes an essential part of the technology of production of materials with predetermined properties.