

Стехиография и химические методы фазового анализа многоэлементных многофазовых веществ и материалов

В.В.Малахов, И.Г.Васильева

*Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5, факс (383)330–8056*

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3, факс (383)330–9489

Рассмотрены проблемы и достижения в области определения фазового состава твердых многоэлементных многофазовых неорганических веществ. Обсуждены вопросы теории, методологии и практического применения двух химических методов фазового анализа — избирательного растворения и безэталонного стехиографического метода дифференцирующего растворения. Показаны уникальные возможности стехиографии и метода дифференцирующего растворения, позволяющие преодолевать многие ограничения и трудности, характерные для современных физических методов фазового анализа. Приведены примеры применения метода дифференцирующего растворения для фазового анализа разнообразных веществ и функциональных материалов.

Библиография — 146 ссылок.

Оглавление

I. Введение	370
II. Метод избирательного растворения	371
III. Стехиография и стехиографические методы	373
IV. Метод дифференцирующего растворения	373
V. Техника и методология дифференцирующего растворения	377
VI. Метод дифференцирующего растворения в анализе веществ и материалов	383
VII. Заключение	389

I. Введение

Определение фазового состава твердых многоэлементных многофазовых неорганических веществ — одна из трудно решаемых и мало разработанных проблем аналитической химии.¹ Ее эффективное решение имеет первостепенное значение для различных разделов науки и практики — физики,

В.В.Малахов. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник аналитической лаборатории ИК СО РАН. Телефон: (383)330–8160, e-mail: malakhov@catalysis.nsk.su

И.Г.Васильева. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза и роста кристаллов соединений редкоземельных металлов ИНХ СО РАН.

Телефон: (383)330–8465, e-mail: kamarz@che.nsk.su

Область научных интересов авторов: аналитическая химия, материаловедение, химическая термодинамика.

химии, материаловедения, геохимии, минералогии, технологии полезных ископаемых и металлургии, экологии и многих других. В аналитической химии и особенно в рентгенографии термин «фазовый анализ» традиционно используют в узком смысле, подразумевая такой анализ, результатом которого являются данные о фазовом составе твердых неорганических веществ. Такие вещества могут представлять собой смеси твердых фаз индивидуальных химических элементов, их соединений постоянного и переменного состава, а также твердые растворы. Однако объектами химического анализа являются смеси не только твердых, но и жидких, и газообразных фаз. Для определения компонентного состава жидких растворов, например экстракционных систем, атмосферного воздуха, природных вод или нефтяных фракций, необходим анализ или индивидуальных фаз, или их смесей. В состав этих фаз могут входить как молекулы индивидуальных соединений, так и их различные фрагменты и макрообразования.

Трудности фазового анализа твердых веществ обусловлены рядом объективных причин.² Во-первых, вещества с ионной, ковалентной и металлической химическими связями,

Дата поступления 5 июля 2007 г.

исключая молекулярные кристаллы, невозможно диспергировать до уровня «формульных единиц». Поэтому разделять приходится не смеси атомов, молекул, ионов, как в случае жидких и газообразных веществ, а твердые кристаллические и/или аморфные макроагрегаты. Селективность такого разделения с помощью физических и химических методов невысока.

Во-вторых, существует огромное разнообразие фаз постоянного и переменного состава, различающихся макро- и микроструктурой (морфологией, дисперсностью, пористостью, природой межфазных поверхностей) и элементарным составом, включая элементы-примеси. Основные физические и химические свойства таких объектов являются переменными, поэтому трудно или невозможно приготовить адекватные этим фазам образцы сравнения,[†] т.е. образцы веществ с точно установленными значениями параметров, характеризующих их состав, структуру и свойства. Образцы сравнения (или эталоны) имеют важное значение: только с их использованием возможен количественный фазовый анализ, а также пополнение дифрактометрических и спектральных баз данных, составляющих фундамент современных структурных исследований.

В-третьих, существуют пространственно неоднородные фазы переменного состава, часто находящиеся в высокодисперсном или аморфном состоянии. Состав таких фаз не может быть представлен единой стехиометрической формулой, и для них невозможно приготовить образцы сравнения. Особые трудности связаны с возможным присутствием в многофазовых образцах новых, еще не известных фаз.

В общем случае фазовый анализ сложных твердых смесей включает три основные стадии: разделение смесей на индивидуальные фазы; идентификацию фаз по их стехиометрическим формулам и кристаллической структуре; определение количественного содержания каждой из фаз в смеси.^{2–5} Выделяют две группы методов разделения фаз: неразрушающие (методы механического разделения смесей в магнитном, электрическом, гравитационном полях и флотация) и разрушающие (методы, основанные на различиях в химической, электро- и термохимической активности индивидуальных фаз).^{4,6,7} Состав и количество фаз удается определять при высокой селективности их извлечения из смесей. Но зависимость реакционной способности твердых фаз от их структуры ограничивает аналитические возможности разрушающих методов. При разработке таких методов преобладает эмпирический подход, базирующийся на тщательном подборе условий для каждой конкретной системы.

Доминирующая роль структурных физических методов идентификации фаз (в основном дифракционных и спектроскопических^{8–10}) неоспорима, что подтверждается множеством публикаций. Но их очевидные ограничения стали восприниматься как само собой разумеющиеся. Так, фазовый анализ сложных многоэлементных объектов с неизвестным фазовым составом часто невозможен из-за невысокой селективности физических методов. Затруднена идентификация аморфных, пространственно неоднородных фаз пере-

менного состава и малых фаз.[‡] Трудности приготовления образцов сравнения практически исключают возможность количественного фазового анализа: в публикациях обычно приводят рентгенограммы и спектры, характеризующие фазовый состав веществ на качественном уровне. Как правило, фазовый анализ сложных систем выполняют комплексом взаимодополняющих методов, при этом усложняется процесс идентификации, так как необходимы сложное оборудование и квалифицированные специалисты разного профиля.

В данном обзоре обобщены достижения в области использования химических методов фазового анализа: известного метода избирательного растворения (ИР) и относительно нового стехиографического метода дифференцирующего растворения (ДР). Рассмотрены наиболее важные аспекты их теории, методологии, а также применения на практике. Показано, что уникальные возможности стехиографии и метода ДР позволяют преодолевать многие ограничения и трудности, характерные для современных физических методов фазового анализа.

II. Метод избирательного растворения

Метод избирательного растворения — наиболее распространенный химический метод фазового анализа. В его становление и развитие значительный вклад внесли российские аналитики Доливо-Добровольский и Клименко,¹¹ Филиппова¹² и другие.^{13–16} Большинство публикаций по этой тематике относится к 1950–1960-м годам, затем их число стало уменьшаться. Спад интереса к методу ИР связан с его ограниченными возможностями — во многих случаях с помощью этого метода нельзя получить правильные и, что не менее важно, быстрые ответы на вопросы о фазовом составе новых твердых веществ.

Сущность метода ИР заключается в том, что при действии на твердый объект анализа специально подобранных избирательных растворителей в каждом случае количественно растворяют и в образовавшемся растворе определяют одну из форм химического элемента, в то время как его другие формы остаются в нерастворимом осадке. Форма элемента характеризует его принадлежность к той или иной твердой фазе постоянного или переменного состава.

Избирательными в методе ИР являются неполярные растворители для молекулярных кристаллов и полярные растворители для ионных кристаллов. Но чаще применяют растворители, необратимо взаимодействующие с растворяемым веществом, в таком случае в раствор переходят продукты этого взаимодействия, а не исходные твердые вещества.¹⁷ Кроме природы растворителей следует также учитывать условия, обеспечивающие селективность растворения: состав, концентрацию и температуру растворителя, состав атмосферы над раствором, фракционный состав дис-

[†] В аналитической химии обычно используют термин «образцы сравнения», а в рентгенографии, РФА, ИК-спектроскопии, методе ЯМР, масс-спектрометрии и в других методах образцы сравнения обычно продолжают называть «эталоны» (перевод на русский язык французского слова *étalon* — образец для сравнения). Конечно, при этом не имеют в виду первичные эталоны, хранящиеся «за семью замками».

[‡] В фазовом анализе область определения низких концентраций фаз возникает много раньше, чем в элементном анализе область следовых количеств. Например, наиболее распространенным методом РФА часто уже не удается определять фазы при их содержании около 5–10 мас.%. Такие количества трудно назвать следовыми, чем и обусловлено введение термина «малые фазы». Границы этой области достаточно размыты. Нижняя граница — $n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-3}$ мас.% — соответствует чувствительности химических методов (см. ниже), а верхняя — от десятых долей до нескольких процентов — чувствительности физических методов.

персных частиц анализируемой пробы, гидродинамические условия растворения и продолжительность этого процесса.^{3, 12, 15}

В качестве показателя растворимости твердых фаз (точнее, форм химических элементов) в методе ИР используют величину α_{ij} — степень растворения определяемой формы элемента при строго заданных условиях

$$\alpha_{ij} = \frac{m_{ij}}{m_i},$$

где m_{ij} — масса i -ой формы определяемого элемента в j -ом растворителе; m_i — масса i -ой формы определяемого элемента в навеске пробы.

На каждом этапе анализа многофазового объекта следует учитывать сорастворяющиеся формы, т.е. иные формы одного элемента, в той или иной степени переходящие в избирательный растворитель одновременно с определяемой формой. В этом случае характеристика селективности растворения i -ой формы элемента (S_{ij}) зависит от степени растворения определяемой и сорастворяющихся форм в j -ом растворителе и от их относительного содержания в объекте анализа.¹⁸ Для первой формы и первого растворителя уравнение характеристики селективности S_{11} имеет вид

$$S_{11} = \alpha_{11} + \sum \beta_{i1} \alpha_{i1},$$

где

$$\beta_{i1} = \frac{m_i}{m_1}$$

— относительное (по отношению к первой определяемой форме) содержание в навеске сорастворяющихся форм. Условия селективного растворения считаются допустимыми, если $S_{11} = 1 \pm \Delta S_{11}$ при суммарной доле фаз, сорастворяющихся вместе с первой определяемой фазой, $\Delta S_{11} \leq 0.1$, а лучшими, если $S_{11} \approx 1$.

Феноменологические положения метода ИР важны с методологической точки зрения, поскольку позволяют с единых позиций рассматривать многообразие как объектов анализа, так и избирательных растворителей, а также реакций при растворении. Но вопросы избирательности растворения связаны с реакционной способностью веществ, с термодинамикой и кинетикой гетерогенных процессов. Эти процессы играют большую роль не только в аналитической, но и в неорганической химии и химической технологии.^{19–22}

При создании теории избирательного растворения необходимо, во-первых, выработать систему критериев оценки достоверности и правильности результатов фазового анализа многоэлементных многофазовых веществ; во-вторых, количественно оценить пределы изменения условий избирательного растворения фаз при заданном уровне правильности (уровне систематической погрешности) конечных результатов. К сожалению, попытки разработать подобную теорию не привели к существенным результатам.^{3, 12, 16, 23, 24} Этому не способствовал характерный для 1950–1960-х годов относительно невысокий уровень знаний о реальной (искаженной различными дефектами) структуре твердых фаз, их реакционной способности и кинетике растворения. Но было понятно, что результаты расчетов процессов избирательного растворения отягощены систематическими ошибками как из-за недорастворения определяемых форм элементов, так и сорастворения других форм тех же элементов. Постулировали, что степень растворения каждой из фаз (форм эле-

мента) в фиксированных условиях избирательного растворения остается постоянной и не зависит от количества этой фазы, и можно вводить соответствующие поправки в результаты анализа. При этом не учитывали, что вариации реальной макро- и микроструктуры твердых веществ вносили основной неконтролируемый вклад в систематические ошибки, в величину степени растворения форм элементов (и фаз), непредсказуемо меняя скорости растворения.

Действительно, величина α_{ij} является функцией ряда независимых переменных, характеризующих не только состав растворителя и условия растворения, но и природу самого объекта анализа — его химический состав, реальную кристаллическую (тип и концентрация дефектов) или аморфную структуру отдельных фаз. Необходимо также учитывать характеристики макроструктуры как отдельных фаз, так и объекта в целом — гранулометрический состав, морфологию, пористость, удельную поверхность. Ситуация осложняется тем, что исходные значения этих характеристик могут существенно изменяться при растворении, так как в этом процессе непрерывно происходит обновление реакционной поверхности фаз, включая появление различных граней кристаллов, меняется гранулометрический состав, проявляются эффекты, обусловленные взаимным экранированием и капсулированием фаз в их сростках. Например, контакт легко растворяющихся фаз с растворителем может наступать лишь после перехода в раствор трудно растворяющихся фаз, если первые капсулированы в сростках со вторыми. Перечисленные факторы существенно влияют на регистрируемую скорость растворения фаз. Как правило, временной профиль соответствующих кинетических зависимостей почти всегда характеризуется хаотическим появлением экстремумов и индукционных периодов. Примеры, демонстрирующие зависимость скорости растворения оксидных фаз железа, меди и молибдена от характеристик их реальной структуры и условий приготовления, приведены на рис. 1 и 2.²⁵

Несмотря на то что популярность метода ИР снизилась, его продолжают использовать. Предпочтительные для ИР объекты анализа — твердые вещества с малыми вариациями структуры. Обычно это однотипные пробы, отличающиеся лишь количественным содержанием определяемых фаз.²⁶ Метод ИР используют при анализе многоэлементных многофазовых объектов, когда применение структурных физических методов ограничено из-за их недостаточной селективности. Метод ИР мало подходит для анализа пористых, а

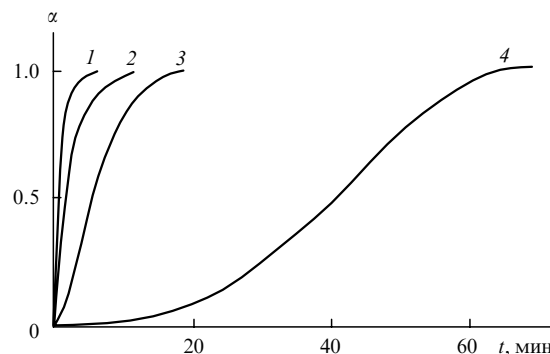


Рис. 1. Кинетические кривые растворения образцов α -Fe₂O₃ (4 М HCl, 40°C) с удельной поверхностью 170 (1), 62 (2), 39 (3) и 17 м²·г⁻¹ (4) (см.²⁵).

α — степень растворения.

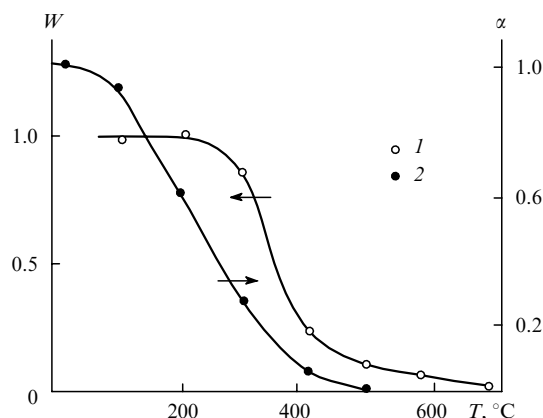


Рис. 2. Зависимости относительной удельной скорости растворения ($W = W_i/W_{i\max}$) CuO в 0.25 M HCl при 20°C (1) и степени растворения MoO_3 в H_2O при 100°C в течение 20 мин (2) от температуры прокаливания образцов.²⁵

также аморфных веществ сложного или неизвестного фазового состава, для определения фаз переменного состава, и в тех случаях, когда образцы сравнения фаз не могут быть приготовлены. В соответствии с методиками ИР, включающими разные «мокрые» операции, предполагаются использование ручного труда и высокая квалификация аналитика. Такие методики достаточно громоздки и не поддаются инструментализации.

Из-за сложности теоретического и экспериментального учета влияния перечисленных выше факторов на процессы растворения твердых фаз химии потеряли интерес к их детальному изучению. В современной аналитической химии неорганических веществ растворение рассматривают как стадию подготовки проб к элементному анализу («высвисту» проб), описывая его чисто качественно — полное или неполное, быстрое или медленное, легкое или трудное.

III. Стехиография и стехиографические методы

Концепция стехиографии как системы новых представлений о стехиометрии нестационарных гетеро- и гомофазных процессов переноса вещества появилась в результате длительного поиска эффективных способов решения проблемы определения молекулярного состава смесей, содержащих неизвестные химические соединения.^{25, 27–29} В элементном анализе подобной проблемы давно не существует: все стабильные элементы открыты, их общее число относительно мало и известны методы определения каждого элемента в присутствии остальных. Число же природных химических соединений огромно, и большинство из них еще не открыты. В отличие от известных химических и физических методов молекулярного анализа стехиография предоставляет уникальную возможность проводить как качественный, так и количественный молекулярный анализ без использования образцов сравнения (эталонов индивидуальных химических соединений), что позволяет определять и неизвестные соединения.

Сущность метода стехиографии заключается в сочетании процессов разделения смесей и определения, например по ходу растворения, стехиометрии элементного состава потока вещества. На основе этого сочетания можно разрабатывать принципиально новые методы анализа, а также трансформи-

ровать классические методы разделения в безэталонные методы определения молекулярного состава. Такие методы базируются на анализе стехиограмм — функций изменения во времени отношений скоростей массопереноса химических элементов. Скорости массопереноса в гетеро- или гомофазных системах должны иметь размерность моль·(единица времени)^{–1}. Если в потоке присутствует единственное соединение, отношения скоростей переноса каждого двух элементов из состава этого соединения сохраняют во времени постоянные значения, которые соответствуют стехиометрическим коэффициентам, связывающим эти элементы в простейшей формуле соединения. Появляется возможность идентификации химических соединений по их первейшему признаку — стехиометрии элементного состава.

Условие нестационарного характера гетеро- и гомофазных процессов переноса для стехиографических методов является обязательным. Стационарные процессы характеризуются постоянством скорости переноса вещества. Поэтому при переносе не индивидуальных соединений, а их смесей, стехиограммы будут сохранять постоянные значения, но отличные от тех, которые относятся к индивидуальному соединению. В нестационарных же условиях при переносе смесей соединений соответствующие стехиограммы, напротив, будут переменными. Это следует из закономерностей кинетики нестационарных процессов.

Вид стехиограмм — критерий идентификации и, соответственно, результатов молекулярного анализа — определяется закономерностями кинетики процессов разделения смесей и будет специально рассмотрен ниже. Условие нестационарности (перенос вещества с переменной скоростью) проявляется во всех аналитических сигналах в виде пиков — на хроматограммах, вольтамперных и электромиграционных кривых, масс-спектрограммах и т.д.

Идея учета в процессах растворения или десорбции массовых соотношений элементов для определения состава соединений не нова.^{30–33} Но в ранних, эпизодически появлявшихся работах были рассмотрены лишь частные примеры, и соответствующий подход к химическому анализу не получил какого-либо обобщения и развития. Вместе с тем следует отметить, что успешное завершение стехиографических исследований зависит от удачного сочетания классических химических процессов разделения смесей, возможностей современных многоэлементных методов химического анализа и вычислительной техники. Приоритетными объектами для стехиографии стали смеси твердых неорганических фаз, для анализа которых был разработан метод дифференцирующего растворения.²⁷ Позже подобный подход был использован в ионной хроматографии.^{34, 35}

IV. Метод дифференцирующего растворения

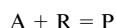
Метод ДР позволяет определять стехиометрический состав и количество фаз в твердых многоэлементных многофазовых объектах без выделения фаз в чистом виде. При использовании метода ДР, в отличие от ИР, не требуются ни предварительные сведения о фазовом составе анализируемых объектов, ни образцы сравнения. В этом смысле ДР является безэталонным методом, поскольку калибровку измерительных приборов проводят не по образцам сравнения фаз, а по стандартным растворам элементов, входящих в состав объекта анализа.

В основе метода ДР лежат физико-химические закономерности, которые определяют ход процессов последовательного растворения индивидуальных фаз из их смесей в

специально создаваемом динамическом режиме и изменение стехиометрии растворения в ходе таких процессов.

1. Динамический режим химических реакций

При нестационарной кинетике реализуется множество режимов химических реакций. Следует выделить динамический режим, при котором открываются принципиально новые возможности решения задач химического анализа и синтеза.²⁵ При таком режиме в реакции



исходная концентрация компонента R избыточна и со временем возрастает, например линейно или экспоненциально, несмотря на то что при этом часть R расходуется на взаимодействие с компонентом A. Например, чтобы растворить смесь оксидов в таком режиме, по ходу процесса искусственно увеличивают концентрацию водного раствора сильной кислоты, взятого в большом избытке.

С повышением концентрации активного компонента растворителя (c_R), например протонов, возрастает его химический потенциал μ , поскольку

$$\mu = \mu_0 + RT \ln c_R.$$

В этих условиях различные твердые фазы смеси растворяются последовательно по мере достижения отвечающих им значений μ . Однако при растворении твердые фазы разрушаются и возможна регистрация не скорости их растворения в целом, а только отдельных элементов или некоторых фрагментов этих фаз, например относительно сложных ионов. Поэтому в общем случае, исключая фазы индивидуальных элементов, возникает задача реконструкции кинетических кривых растворения элементов в кинетические кривые растворения фаз, образующих анализируемое вещество. Для решения этой задачи было введено представление о стехиометрии процессов растворения твердых веществ.^{27, 28} Отметим, что существует аналогия между динамическим режимом растворения и вольтамперометрией, в частности инверсионной: кинетические кривые растворения элементов (рис. 3), а соответственно, и фаз, подобны вольтамперограммам.

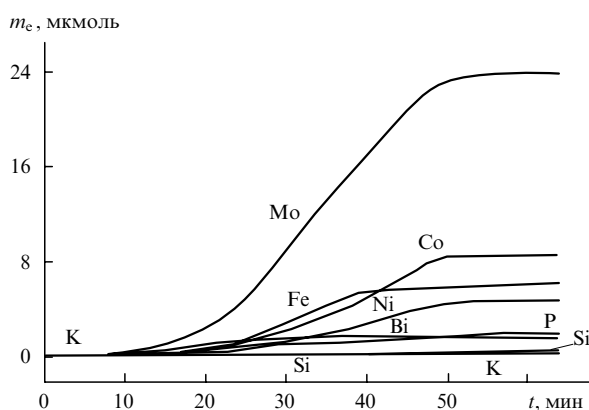


Рис. 3. Кинетические кривые растворения элементов (m_e — масса элемента), входящих в состав образца многокомпонентного катализатора селективного окисления. Содержание элементов в образце, мас. %: Bi — 6.75, Co — 8.32, Ni — 4.49, Fe — 5.27, K — 0.04, P — 0.57, Mo — 38.2. Изменение условий: от H_2O (pH 2), 20°C к 4 М HCl, 60°C.

2. Стехиометрия растворения и стехиограммы

Стехиометрия растворения (S) — отношение количеств каждого из двух элементов, переходящих в данный момент времени из многоэлементной твердой фазы в раствор, т.е. величина S равна отношению скоростей растворения элементов, входящих в состав растворяющихся фаз (количества элементов должны быть выражены в молях). Для данной смеси общее число функций изменения стехиометрии растворения во времени ($S_i(t)$) — стехиограмм — равно числу парных сочетаний (без учета порядка элементов в этих сочетаниях) химических элементов (z), входящих в ее состав,

$$C_z^{(2)} = \frac{z!}{2(z-2)!}.$$

Фундаментальными свойствами стехиограмм индивидуальных фаз постоянного состава являются соответствие их значений стехиометрическим коэффициентам, связывающим каждые два элемента в формуле фазы и инвариантность зависимости $S_i(t)$ к условиям процесса растворения. Последнее означает, что, в отличие от изменяющихся кинетических кривых растворения элементов, вид стехиограмм фаз одного стехиометрического состава не зависит от характеристик дисперсности и вариаций реальной структуры фаз, условий растворения (состава, концентрации и температуры растворителей), а также от гидродинамических условий процесса. Так, стехиограмма образца NaCl с любой структурой при растворении в любом растворителе и в любых условиях сохраняет постоянное значение: $S_{Na:Cl}(t) = 1$. Кинетические кривые растворения Ba и Cu и стехиограмма Cu:Ba, полученные при анализе кристалла $YBa_2Cu_3O_8$, представлены на рис. 4. Растворение этого кристалла в динамическом режиме сопровождалось выделением кислорода, растущие и отрывающиеся пузырьки которого экранировали часть реакционной поверхности кристалла. Поэтому на кинетических кривых возникали осцилляции, но стехиограмма не изменялась — $S_{Cu:Ba}(t)$ равна отношению стехиометрических коэффициентов Cu и Ba в формуле $YBa_2Cu_3O_8$.

Подчеркнем, что принцип инвариантности стехиометрии растворения относится именно к индивидуальным фазам. При одновременном растворении фаз из многоэлементного многофазового вещества вид стехиограмм может меняться (и существенно) при изменении условий ДР.

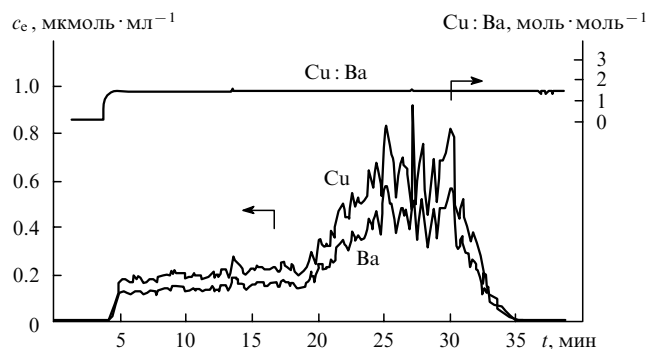


Рис. 4. Кинетические кривые растворения меди и бария, а также стехиограмма Cu:Ba кристалла сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_8$. Здесь и далее c_e — концентрация элемента. Изменение условий: от H_2O , 20°C к 3 М HCl, 50°C.

Принцип инвариантности стехиометрии растворения в общем-то тривиален, поскольку стехиометрия фазы постоянного состава не зависит от количества этой фазы и условий ее существования. Но важными и неожиданными являются следствия приложения этого принципа к анализу смесей фаз. Во-первых, открывается возможность широко варьировать параметры динамического режима при поиске условий последовательного растворения фаз, и, во-вторых, можно однозначно определять степени разделения фаз при их растворении. С помощью закономерностей, определяющих вид функций $S_i(t)$, по результатам ДР можно находить стехиометрические формулы и проводить количественное определение фаз без использования соответствующих образцов сравнения. Эти закономерности были выявлены при математическом моделировании процессов ДР и многократно подтверждены экспериментально.

3. Моделирование процессов дифференцирующего растворения

При исследовании процессов ДР использовали модели смесей твердых фаз постоянного и/или переменного состава, а также процессов их растворения в динамическом режиме.^{5,35,36} Разработанная компьютерная программа позволяла моделировать твердые вещества в виде смесей от 2 до 10 элементов в тех или иных стехиометрических соотношениях. Были заданы параметры кинетических уравнений растворения каждой из фаз (константа скорости, энергия активации, порядок реакции) и функции изменения во времени концентрации и температуры растворителя в заданных пределах. В итоге получали кинетические зависимости растворения элементов фаз, которые можно было трансформировать в стехиограммы, реконструировать различным образом, рассчитывать стехиометрические формулы фаз и их количественное содержание.

4. Смесей фаз постоянного состава

Расчеты для смеси двух фаз постоянного состава $A_2B_3 + AB_3$ проводили в рамках классической модели сокращающейся сферы по соответствующему кинетическому уравнению для i -ой фазы ($i = 1, 2$)

$$\alpha_i = 1 - \left(1 - \frac{k_i}{r_i} \tau\right)^3, \quad (1)$$

в котором α_i — степень растворения сферической частицы i -ой фазы за время τ , r_i — исходный радиус частицы, k_i — константа скорости растворения для этой фазы

$$k_i = k_i^{(0)} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) c^{n_i},$$

где E_i — энергия активации, c — концентрация, n_i — порядок реакции.

Стехиограмма $S_{B:A}$ и дифференциальные кинетические кривые растворения элементов А и В фаз A_2B_3 и AB_3 представлены на рис. 5, а на рис. 6 показаны реконструированные кинетические зависимости растворения этих фаз для случая, когда соответствующие реакции растворения различались только порядком: $n_1 = 1$ и $n_2 = 2$. Видно, что во время растворения только первой фазы ($t_{01} - t_{02}$) стехиограмма

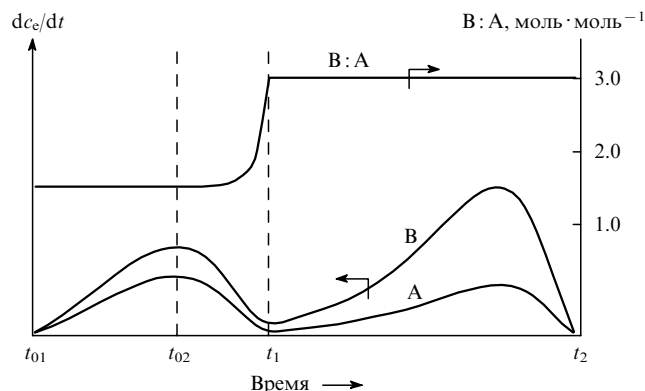


Рис. 5. Кинетические кривые растворения элементов А и В и стехиограмма В : А для модели смеси фаз $A_2B_3 + AB_3$.

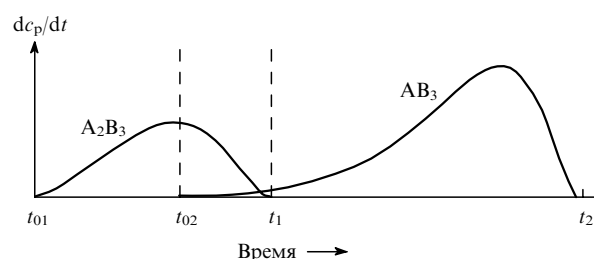


Рис. 6. Кинетические кривые растворения фаз A_2B_3 и AB_3 , реконструированные из зависимостей, представленных на рис. 5. Здесь и далее c_p — концентрация фазы.

сохраняет постоянное значение $S_{B:A}(t) = 1.5$; во время растворения только второй фазы ($t_1 - t_2$) стехиограмма $S_{B:A}(t) = 3$; в период одновременного растворения обеих фаз ($t_{02} - t_1$) стехиограмма $S_{B:A}(t) \neq \text{const}$.

В общем случае²⁷ при совместном растворении двух фаз AB_{c_1} и AB_{c_2} молярное отношение элементов $S_{B:A} = dB/dA$ в момент времени t будет

$$\frac{dB}{dA} = \frac{c_1 \beta \xi + c_2}{\beta \xi + 1}, \quad (2)$$

где c_1 и c_2 — стехиометрические коэффициенты; $\beta = A_1 : A_2$, A_1 и A_2 — числа молей элемента А в составе фаз AB_{c_1} и AB_{c_2} соответственно; $\xi = (d\alpha_1/dt) : (d\alpha_2/dt)$, $d\alpha_1/dt$ и $d\alpha_2/dt$ — скорости растворения фаз AB_{c_1} и AB_{c_2} .

Невозможно *a priori* строго описать кинетику растворения реальной смеси фаз без знания констант скоростей, порядков реакций, энергий активации процессов растворения каждой из фаз смеси, величины реагирующей поверхности фаз и закономерности ее изменения при растворении. Поэтому для реальных веществ вид функции $\xi(t)$ в уравнении (2) непредсказуем, но обязательным свойством этой функции является изменение ее профиля со временем. Для модели двух сокращающихся сфер с одинаковым радиусом и при $k_1 \neq k_2$ (k_1 и k_2 — константы скорости для первой и второй фаз), функция $\xi(t)$ будет

$$\xi(t) = \frac{6k_1^2 - 6k_1^3 t}{6k_2^2 - 6k_2^3 t} \neq \text{const}. \quad (3)$$

График этой дробно-линейной функции — гипербола. При одновременном растворении различных фаз переменная будет и функция $S(t)$, доказательства этого приведены в работе²⁸.

Таким образом, профиль стехиограмм смеси фаз постоянного состава определяют две основные закономерности.

1. В периоды растворения индивидуальных многоэлементных фаз постоянного состава молярные отношения каждого двух элементов, входящих в состав фаз, S_i сохраняют постоянные значения во времени, равные отношениям между стехиометрическими коэффициентами элементов в эмпирических формулах фаз.

2. В периоды одновременного растворения двух или большего числа многоэлементных фаз молярные отношения между каждыми двумя элементами, входящими в состав только одной из фаз смеси, сохраняют постоянные значения во времени, равные отношениям между стехиометрическими коэффициентами этих элементов в эмпирических формулах соответствующих фаз, а все остальные молярные отношения являются переменными.

Когда найдены стехиометрические формулы фаз, можно определить и их количества, даже если разделение фаз, как в рассматриваемом примере, не было полным (см. рис. 6). Правила подобных стехиографических расчетов изложены ниже.

5. Смеси фаз переменного состава

Используя общие принципы метода ДР, можно надежно интерпретировать результаты анализа сложных смесей фаз постоянного и переменного составов, а также твердых растворов, но при условии постоянной пространственной концентрации их компонентов. Такое состояние характерно для насыщенных твердых растворов, а до насыщения — для равновесного состояния системы в целом. Однако при послойном растворении пространственно неоднородных фаз переменного состава соответствующие стехиограммы будут не постоянными, а переменными. Поэтому невозможно определить, какому из следующих двух случаев соответствуют переменные участки стехиограмм: 1 — растворению смеси фаз; 2 — растворению единственной фазы переменного состава с неоднородной пространственной концентрацией компонентов. Ясно, что в случае 1 отсутствует эффект разделения фаз, а в случае 2 задача фазового анализа должна считаться решенной. При этом вид стехиограмм будет отражать качественный и количественный характер пространственной неоднородности состава такой фазы.

Решение непростой задачи идентификации пространственно неоднородных фаз было найдено при аффинном преобразовании кинетических кривых растворения элементов и стехиограмм.⁵ Суть такого преобразования заключается в следующем. Две или большее число навесок анализируемого вещества необходимо растворить в разных условиях динамического режима. При изменении условий растворения меняются и скорости растворения фаз. Вследствие этого кинетические зависимости и стехиограммы как функции времени растворения будут различными для разных условий и в случае 1, и в случае 2. Однако преобразование стехиограмм как функций времени к профилю стехиограмм как функции степени растворения анализируемого вещества приведет к принципиально разным результатам. Для случая 1 преобразованные стехиограммы будут отличаться одна от другой, а для случая 2 преобразованные стехиограммы будут

одинаковыми. Отметим, что в гетерогенной химической кинетике аффинные преобразования кинетических зависимостей используют для доказательства неизменности механизма (последовательности стадий) химических реакций при изменении условий их проведения.²⁰

6. Моделирование процессов растворения пространственно неоднородных фаз переменного состава типа $AB_{1-x}C_x$

Доказательства правомочности аффинных преобразований получены при математическом моделировании процессов ДР. Были рассмотрены свойства двух моделей пространственно неоднородных фаз: состав одной фазы относился к области гомогенности на диаграмме состояния, а другой — к твердому раствору замещения.⁵ Модели отражали процессы растворения фаз переменного состава. При этом кинетические кривые растворения были монотонными и непрерывными, а профили стехиограмм — переменными. Оба эти семейства временных зависимостей отличались друг от друга при изменении условий растворения. Но при аффинном преобразовании только профили стехиограмм $B:A$, $C:A$ и $B:C$ оставались неизменными, а профили кинетических кривых растворения различались (рис. 7).

Объяснить этот важный эффект можно таким образом. Изменение условий растворения приводит к изменению скорости послойного растворения, например фазы $AB_{1-x}C_x$.

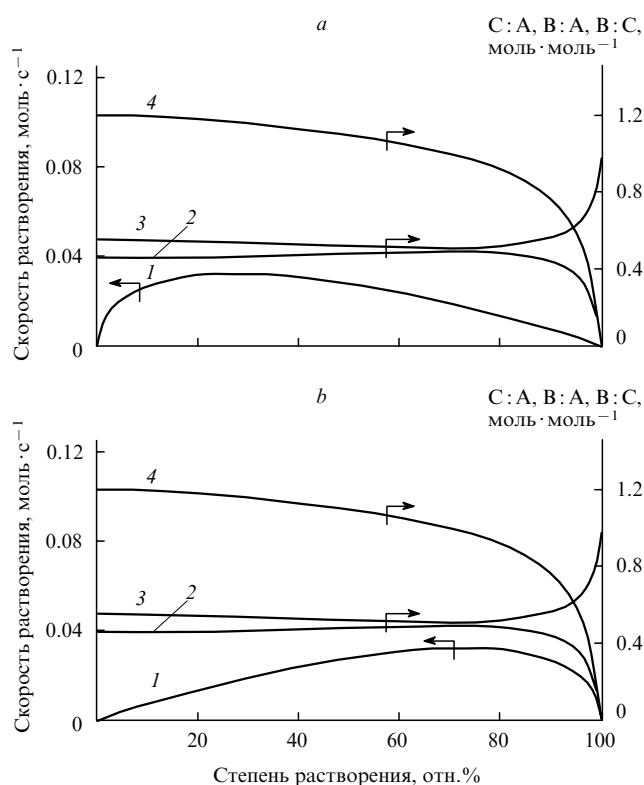


Рис. 7. Кинетические кривые ДР (1) и стехиограммы $C:A$ (2), $B:A$ (3) и $B:C$ (4) после их аффинных преобразований в зависимости от степени растворения пространственно неоднородной фазы твердого раствора замещения $AB_{1-x}C_x$ при $Z = 0.001$ (a) и 1000 (b).⁵ Z — параметр, определяющий скорость изменения концентрации растворителя.

Однако при изменении этих условий слои пространственно неоднородной фазы переменного состава переходят в раствор хотя и с различными скоростями, но в одной и той же последовательности, этим и обусловлена неизменность вида стехиограмм в координатах отношение скоростей массопереноса химических элементов – степень растворения фазы.

Иной результат наблюдается при аффинных преобразованиях кинетических зависимостей в случае одновременного растворения фаз постоянного состава. Профили всех зависимостей отличаются друг от друга, поскольку изменение условий ДР для смеси фаз постоянного состава приводит к изменению селективности их разделения. Следовательно, изменяется профиль участков стехиограмм, соответствующих периоду совместного растворения фаз. Этот случай будет рассмотрен ниже.

V. Техника и методология дифференцирующего растворения

1. Стехиограф

Эффективность метода ДР связана с использованием высокоточных высокочувствительных методов элементного анализа и ЭВМ, так как число элементарных расчетных операций вещества, состоящего даже из 3–5 элементов, превышает 10^6 . Около 15 лет назад в Институте катализа СО РАН был создан прибор, коренным образом изменивший возможности метода ДР.^{37, 38} Этот прибор, названный стехиографом (рис. 8), успешно функционирует до настоящего времени.

Схема стехиографа (рис. 9) включает емкости 1, 2 с компонентами растворителя (например, с водой и раствором концентрированной HCl); перистальтические насосы 4 и 5, подающие компоненты растворителя по капиллярам в смеситель 6 с различной скоростью; электронное устройство 3, регулирующее скорости потоков по заданной программе и обеспечивающее объединенный поток растворителя из смесителя 6 в реактор 7 с объемной постоянной скоростью $\sim 2 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ и непрерывно возрастающей концентрацией



Рис. 8. Первый лабораторный стехиограф.

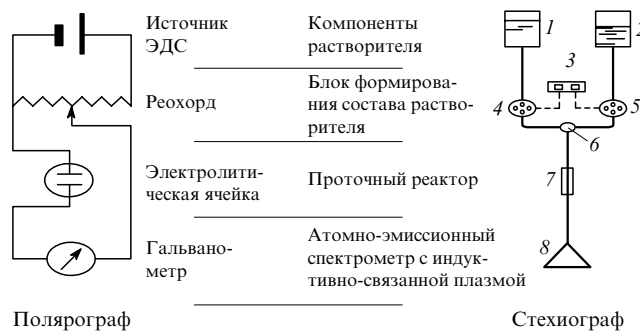


Рис. 9. Схемы стехиографа и полярографа (пояснения см. в тексте).

растворителя. В реакторе происходит растворение навески, и образующийся раствор направляется в детектор-анализатор 8. В качестве последнего обычно применяют атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), работающий в комплекте с полихроматором. Работа всей системы регулируется и контролируется с помощью ЭВМ.

Детектор-анализатор позволяет одновременно определять в образующемся растворе почти все элементы в требуемом сочетании с чувствительностью на уровне $10^{-3} \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$, погрешностью 1–5% и с периодичностью $\sim 1 \text{ с}$. Фактически ведется непрерывная запись кинетических кривых растворения, что позволяет выявлять тонкие эффекты в ходе этого процесса.

Разработан пакет программ для ЭВМ, управляющих ходом дифференцирующего растворения и позволяющих проводить необходимые расчеты. Промежуточную информацию получают в виде кинетических кривых растворения элементов в ненормированном и нормированном виде, в интегральной и дифференциальной форме, а также в виде стехиограмм. Конечная информация выдается в табличном виде и в виде кинетических кривых растворения фаз.

Метрологические показатели методик фазового анализа в основном зависят от применяемого детектора-анализатора элементного состава. При использовании АЭС-ИСП с погрешностью определения концентрации элементов $\leq 5\%$ погрешность определения стехиометрических коэффициентов в эмпирических формулах и количественного содержания фаз не превышает 10%. С такой же погрешностью определяют эмпирические формулы соединений при использовании систем газовый хроматограф – атомно-силовой спектрометр.³⁹

Схема стехиографа подобна классической схеме полярографа Гейровского (Нобелевская премия по химии 1959 г.). В стехиографе емкости с компонентами растворителя соответствуют источнику напряжения, электронное устройство, регулирующее во времени состав растворителя, — реохорду, реактор — электролитической ячейке, а АЭС-ИСП — гальванометру. Но в отличие от полярографа, регистрирующего единственную вольтамперную зависимость, стехиограф регистрирует «ток» всех элементов растворяемого вещества, определяемых детектором-анализатором. При этом объем получаемой информации оказывается много большим, а информативность результатов более значимой.

2. Физико-химические аспекты процессов растворения твердых фаз

Ниже рассмотрены некоторые особенности процессов растворения, важные как для проведения ДР, так и для интерпретации результатов этого метода.

При растворении твердых веществ в проточном динамическом режиме в большом избытке растворителя в системе твердая фаза – растворитель реализуются условия, далекие от равновесных. Большинство процессов ДР являются необратимыми, поскольку в раствор переходят продукты химического взаимодействия, а не исходные твердые вещества.

Для ДР предпочтительно использовать процессы растворения в кинетической области, когда их скорость определяется только химической природой и кристаллической структурой фаз и не зависит от диффузионных факторов. Реализация процессов растворения в диффузионной или кинетической области зависит от степени измельчения анализируемых проб. При размере частиц твердой фазы < 40 мкм процессы ДР, как правило, проходят в кинетической области, и их скорость не зависит ни от размеров частиц, ни от гидродинамических условий.^{25, 38, 40}

Во многих случаях до начала растворения матриц с помощью метода ДР можно определять состав их поверхностных слоев. В частности, это относится и к продуктам процессов ионного обмена, затрагивающим только поверхность твердых матриц. На рис. 10 приведены результаты ДР-анализа продукта сорбционной очистки электролитических стоков, полученного с использованием сорбента на основе сапропеля. Эти результаты получены путем одновременной регистрации кинетики десорбции каждого из элементов в режиме ДР, несмотря на то что селективность их разделения (за исключением натрия) была невысокой.

Растворение однородных матриц сопровождается полным разрушением структуры твердых фаз. Растворение может проходить конгруэнтно и инконгруэнтно.⁴¹ Конгруэнтное растворение — это следствие быстро протекающих сопряженных элементарных реакций компонентов растворителя с атомами элементарной ячейки твердой фазы. В результате такого макропроцесса в раствор перейдут все

атомы ячейки, так как должна быть обеспечена электронейтральность еще не растворившегося остатка. Соответственно, в образующемся растворе стехиометрические соотношения элементов равны таковым в исходной твердой фазе. Заметим, что условие одновременности растворения компонентов фаз лежит в основе концепции произведения растворимости малорастворимых веществ. Экспериментально факт сопряженного перехода в раствор атомов твердой фазы подтверждается равенством токов перехода анионов и катионов в электрохимических реакциях растворения.⁴² Общим правилом является то, что для термодинамически разрешенных реакций выгоднее именно сопряженный процесс разрыва связей в реагирующих веществах. При таком механизме обеспечивается компенсация энергии, затрачиваемой на разрыв старых связей, энергией, освобождающейся при образовании новых связей.⁴³

Инконгруэнтное растворение твердых фаз может осложнять ДР-анализ. Однако при исследовании фаз, предрасположенных к инконгруэнтному растворению, экспериментально установлено, что оба процесса — инконгруэнтный и конгруэнтный — проходят параллельно и с разной скоростью. В мягких условиях с большей скоростью проходит инконгруэнтный процесс, а в жестких — конгруэнтный, что позволяет переводить инконгруэнтные процессы растворения фаз в конгруэнтные. Так, растворение минералов со слоистой структурой (например, хризоколлы $\text{Cu}_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2(\text{OH})_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) в 1 М НСl инконгруэнтное с преимущественным растворением меди. Растворение этого минерала в растворе HF (1 : 5) конгруэнтное с переходом в раствор меди и кремния в соотношении 8 : 8 в соответствии со стехиометрией минерала. При растворении металлического сплава Ni—Al в NaOH только алюминий переходит в раствор, никель же остается в виде порошкообразного металла (никель Ренея). Растворение этого сплава в 1.2 М НСl протекает конгруэнтно, и оба металла переходят в раствор в том же соотношении, что и в твердом сплаве.⁴⁴

Хорошо известен и факт зависимости скорости растворения кристаллов от вклада их различных граней в общую реакционную поверхность. Эти зависимости детально изучены при исследовании травления полупроводников. Они проявляются и в процессах ДР, особенно четко при растворении механически неразделимых сростков фаз; в этом случае происходит обновление реакционной поверхности.^{17, 45, 46}

3. Разделительная способность процессов дифференцирующего растворения

Модели ДР, рассмотренные в предыдущих разделах, основаны на простейших уравнениях, не учитывающих многих факторов, влияющих на разделительную способность реальных процессов растворения. В целом разделительную способность ДР целесообразно характеризовать селективностью и эффективностью, как это принято в хроматографии.⁴⁴

Селективность разделения смесей зависит от термодинамических факторов, определяющих возможность растворения фаз в тех или иных растворителях при данной температуре. (Здесь уместно вспомнить старое правило: подобное растворяется в подобном.) Характеристикой селективности ДР следовало бы считать разность химических потенциалов ($\Delta\mu$) каждых двух соседних фаз между максимумами скоростей растворения на кинетических кривых (в дифференциальной форме). Однако в настоящее время не ясно, каким обра-

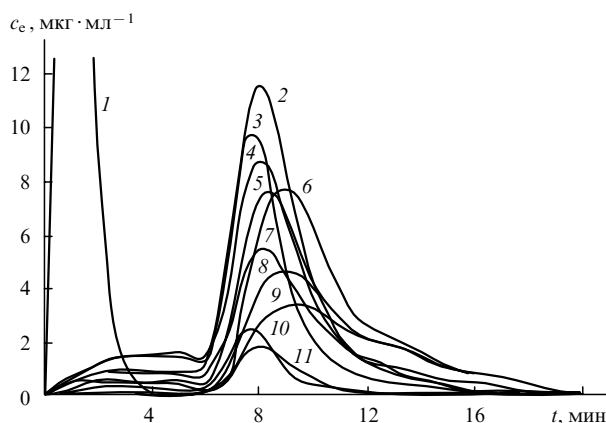


Рис. 10. Кинетические кривые растворения элементов, входящих в состав продукта сорбционной очистки электролитических стоков (сорбент на основе сапропеля).

1 — Na, 2 — Ni, 3 — Mg, 4 — Co, 5 — Cr, 6 — Fe, 7 — Cu, 8 — Mn, 9 — Zn, 10 — Ca, 11 — Al. Изменение условий: от HNO_3 , pH 4 к 2 М HNO_3 , 20°C.

зом и относительно потенциала какой системы измерять изменения химического потенциала в системе твердое вещество–растворитель, и вообще возможно ли это. В такой ситуации селективность приходится характеризовать величиной Δt — разностью между временами максимумов скоростей растворения последующей (t_{i+1}) и предыдущей (t_i) фаз

$$\Delta t = t_{i+1} - t_i.$$

Селективность непрерывных процессов оценивают по соотношению скоростей параллельно протекающих реакций.⁴³ В этом случае временной профиль стехиограмм характеризует разделительную способность ДР. Признаком селективного растворения фаз смеси является постоянный профиль участков стехиограмм фаз постоянного состава и пространственно однородных фаз переменного состава. В случае пространственно неоднородных фаз переменного состава судить о селективности ДР можно по виду их стехиограмм с учетом критерия аффинности.

Селективность ДР можно характеризовать степенью соразстворения фаз (A_{21}).³⁶ Соответствующее уравнение модели сокращающихся сфер для смеси двух фаз $AB_{c_1} + AB_{c_2}$ имеет вид

$$A_{21} = 1 - \left\{ 1 - \frac{r_1}{r_2} \frac{k_2^{(0)}}{k_1^{(0)}} \left[\exp \frac{E_1 - E_2}{RT(\tau_1)} \right] \left[c(\tau_1) \right]^{n_2 - n_1} \right\}^3.$$

Для i -ой фазы ($i = 1, 2$): r_i — исходный радиус частицы, $k_i^{(0)}$ — предэкспоненциальный множитель, E_i — энергия активации, T — температура процесса, c — концентрация растворителя, n_i — порядок реакции, $T(\tau_1)$ и $c(\tau_1)$ — закономерности изменения температуры и концентрации растворителя, τ_1 — время полного растворения фазы 1.

Наиболее важна зависимость степени соразстворения фаз от вида функции $c(\tau)$, т.е. от характера изменения концентрации растворителя во времени.^{35, 36} Вид этой функции может быть произвольным, в частности он может определяться параметром Z в уравнении

$$c(\tau) = kc^Z.$$

Здесь k — константа скорости изменения концентрации растворителя,

$$Z = \frac{dc_0/dt}{dc_\tau/dt},$$

где dc_0/dt — скорость изменения концентрации растворителя в начальный момент времени, а dc_τ/dt — то же в момент полного растворения смеси двух фаз. При $Z < 1$ происходит относительно быстрый рост концентрации растворителя в начальный период растворения, а далее — медленный. При $Z > 1$ обратная закономерность. При $Z = 1$ концентрация растворителя возрастает линейно. Результаты моделирования процесса разделения смеси фаз A_2B_3 и AB_3 при значениях $Z = 0.001$, 1 и 1000 представлены на рис. 11. Видно, что изменение вида функции $c(\tau)$ ведет к изменению селективности разделения фаз. Селективность существенно повышается с ростом Z , следовательно, чтобы обеспечить возможность полного растворения предыдущей фазы до начала растворения последующей, условия динамического режима не следует менять слишком быстро.

Для разделения важно, какие элементы, одноименные и/или разноименные, входят в состав фаз. Если число разноименных элементов в фазах $n \geq 2$, то участки стехиограмм разноименных элементов будут линейными в течение всего времени растворения этих фаз. В этом случае без селективного выделения таких фаз из смеси можно определить их стехиометрию и количество. Если подобные фазы образованы одно- и разноименными элементами, то стехиометрию можно определить лишь для разноименных элементов. Полиморфные модификации — α -, β -, γ -фазы — растворяются в различных условиях динамического режима ДР и могут быть идентифицированы разными способами, подобно тому, как идентифицируют изомеры органических соединений при их хроматографическом разделении. Точно так же можно определять фазы одинакового состава, но различающиеся, например, степенью дефектности структуры.

Эффективность ДР зависит от кинетических факторов и факторов, связанных с макроструктурой смесей фаз, — эффектов экранирования (фазы в открытых порах матрицы) и капсулирования (фазы в закрытых порах матрицы), — препятствующих контакту фаз с растворителем. Эффективность ДР определяется также процессами переноса вещества в проточной системе стехиографа, влияющими на форму и степень размывания кинетических кривых растворения фаз. Результирующая скорость проточного динамического

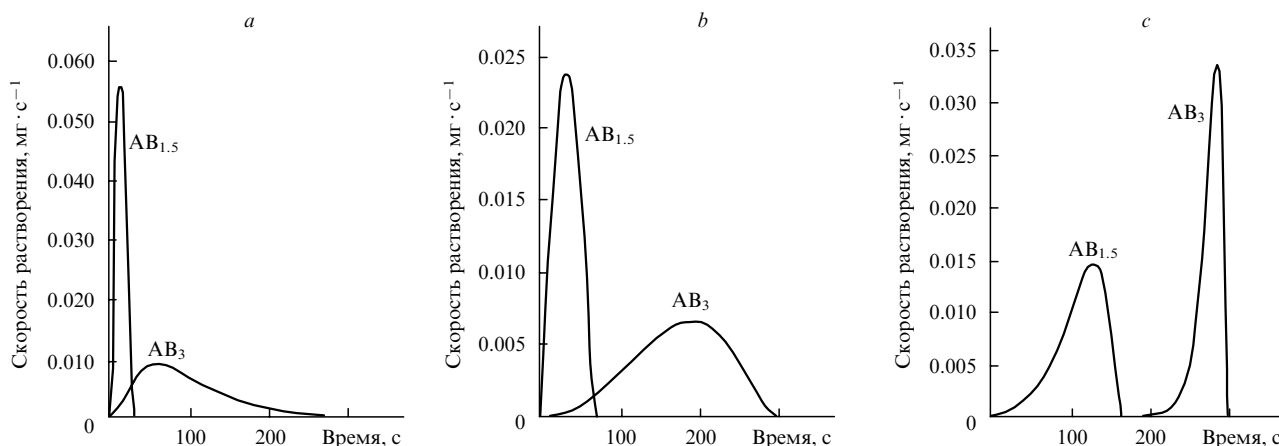


Рис. 11. Результаты моделирования процессов разделения смеси фаз A_2B_3 и AB_3 . $Z = 0.001$ (a), 1 (b) и 1000 (c).³⁵

режима ДР зависит от скорости всех процессов, происходящих в стехиографе. Если объемная скорость потока растворителя постоянна (условие применения АЭС-ИСП), то его линейная скорость переменна на разных участках капиллярной системы и в реакторе. Скорости изменения концентраций активных компонентов и температуры потока могут быть постоянными или переменными, это зависит от природы и содержания фаз в смеси. Скорость выноса раствора компонентов фаз из реактора переменная, так как переменными, а главное, непредсказуемыми являются скорости растворения отдельных фаз смеси. Этот процесс моделировали с помощью колбы экспоненциального разбавления Ловелока.⁴⁷ Заметим, что в капиллярной системе стехиографа, как и в жидкостных хроматографах, а также в системах для проточного анализа, способствовать размыванию кинетических кривых могут также конвекция и диффузия.

Эффект экранирования/капсулирования фаз проявляется по-разному в зависимости от того, какая из фаз растворяется в условиях ДР раньше и какая позже. Контакт растворителя с легко растворяющейся фазой, капсулированной трудно растворяющейся, наступает лишь после растворения последней, т.е. при более жестких условиях ДР; естественно первая фаза растворяется с более высокой скоростью.

Существуют и другие причины размывания кинетических кривых растворения фаз, например непрерывно меняющийся гранулометрический состав, обновление реакционной поверхности, проявление эффекта грани кристаллов. В этом случае кинетические зависимости ДР не являются плавными, этим они отличаются от вольтамперограмм или хроматограмм. Однако если такие зависимости отражают процесс растворения одной фазы постоянного состава, то профили соответствующих стехиограмм будут постоянными. На рис. 12 представлены стехиограммы и фрагменты семейства кинетических кривых растворения элементов мономинеральной фракции микроклина. В дифференцирующий растворитель был введен стронций, отсутствовавший в составе анализируемой фракции. В динамическом режиме ДР концентрация стронция линейно возрастала. Поэтому наблюдаемые флуктуации скоростей растворения элементов при постоянстве стехиограмм следует связать с изменением реальной структуры фракции при ее растворении, но не с возможными инструментальными эффектами. В то же время для фаз, образованных однородными частицами, например для нано-

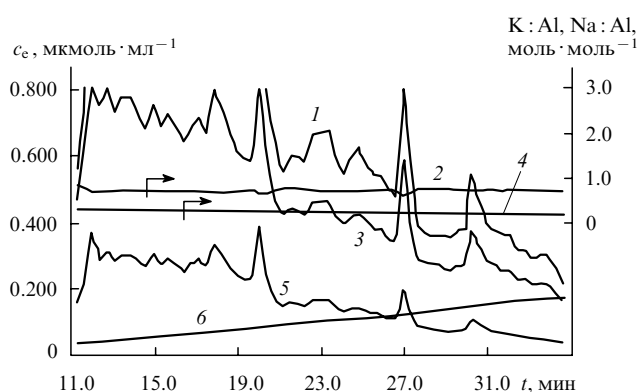


Рис. 12. Стехиограммы и фрагменты семейства кинетических кривых растворения элементов, входящих в состав мономинеральной фракции микроклина.
1 — Al, 2 — K : Al, 3 — K, 4 — Na : Al, 5 — Na, 6 — Sr.

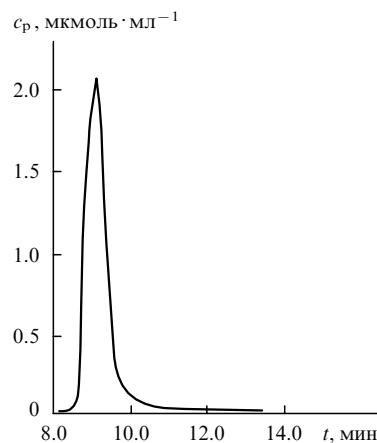


Рис. 13. Растворение фазы серебра, входящего в состав катализатора Ag/Al₂O₃.⁴⁸

частиц серебра в катализаторе Ag/Al₂O₃, кинетические кривые растворения имеют вид узких плавных пиков (рис. 13).⁴⁸

В большинстве случаев вариации макро- и микроструктуры твердых веществ не мешают проведению ДР-анализа. С помощью метода ДР можно решать, казалось бы, неразрешимые задачи фазового анализа многоэлементных многофазовых веществ, так как можно быстро подобрать параметры динамического режима ДР, адекватные реальной структуре каждой из разделяемых фаз.

4. Условия динамического режима дифференцирующего растворения

При формировании условий динамического режима ДР следует опираться на арсенал знаний о способах растворения неорганических веществ, накопленных в аналитической химии. Состав растворителя выбирают исходя из химико-аналитических свойств элементов пробы, задав некоторые пределы изменения во времени его концентрации и температуры. С учетом отклика системы на эти условия их варьируют так, чтобы стехиограммы максимально состояли из линейных участков. При этом необходимо исключить потери элементов, переходящих в раствор в результате образования нерастворимых или летучих соединений. Нужно следить за тем, чтобы варьирование условий ДР не ухудшало метрологических характеристик результатов анализа. Некоторые ограничения связаны с конструктивными и функциональными характеристиками стехиографа, стойкостью его систем к воздействию агрессивных растворителей, с возможностью реализовать требуемые температурные режимы, а также с ассортиментом химических элементов, определяемых детектором-анализатором.

Диапазон скоростей растворения твердых фаз достаточно широк, и время их полного растворения может меняться от нескольких секунд до часов. Слишком высокие или очень медленные скорости растворения затрудняют регистрацию процесса, и для их изменения в нужном направлении обычно используют программирование температурного режима. Высокодисперсные водорастворимые фазы растворяют при температурах, близких к 0°C, а труднорастворимые фазы (шпинели, силикаты) — при температурах ~300°C в расплавах концентрированных кислот. Используемые в практике ДР растворители и температуры перехода от мягких условий динамического режима растворения к жестким приведены

Таблица 1. Условия динамического режима ДР для различных веществ.

Твердые фазы	Растворители	Температура, °C
<i>Жесткие условия</i>		
Труднорастворимые шпинели Силикаты Алюмосиликаты Цеолиты	$H_2SO_4 + H_3PO_4 + HClO_4$ $\uparrow$ $H_2SO_4 + HF$ $\uparrow$ $HCl + HF$	~ 300 $\uparrow$ $60-75$ (водные растворы)
Труднорастворимые оксиды	$HCl + HNO_3$ $\uparrow$ HCl, H_2SO_4, HNO_3 $\uparrow$ H_2O	$\sim 0-20$
Сульфиды Свободные элементы, металлы	NH_4OH $\uparrow$ H_2O	
Оксиды (основные, кислотные)		
Гидроксиды Нерастворимые соли Водорастворимые соли		
<i>Мягкие условия</i>		

в табл. 1.^{48,49} Растворение начинают с водных растворов при рН 2, предотвращая тем самым нежелательные эффекты гидролиза, сорбции или ионного обмена. Далее состав растворителей меняют в сторону увеличения кислотных, основных или окислительно-восстановительных свойств компонентов в изотермическом или в программируемом температурном режиме. Концентрацию растворителя и температуру изменяют по линейному или экспоненциальному закону. Однако оптимальные параметры растворения конкретных объектов все-таки подбирают эмпирически. Решающую роль в оптимизации условий ДР сыграл новый способ стехиографического титрования.⁵⁰

5. Стехиографическое титрование

Титрование проводят с целью определения количества известного вещества. При стехиографическом титровании количественно определяют известные и неизвестные фазы. Процесс титрования заключается в согласовании скоростей изменения параметров динамического режима с наблюдаемыми скоростями растворения элементов вещества. При этом следят не за изменением, например, окраски индикатора, а за изменением скорости растворения элементов — кинетические кривые в режиме реального времени выводят на экран монитора.³⁵ Согласование скоростей проводят непосредственно по ходу растворения, руководствуясь двумя правилами.

1. Если растворение протекает медленно или прекращается, то следует чаще и в большей степени увеличивать концентрацию растворителя и/или повышать температуру.

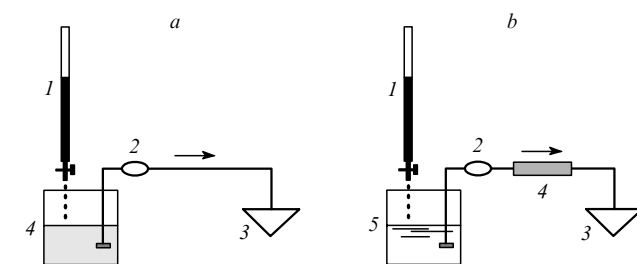
2. Если растворение хотя бы одного элемента (т.е. минимального числа элементов в фазе) протекает со значимой скоростью, изменения концентрации и температуры растворителя следует уменьшить или полностью прекратить.

Аналогами стехиографического титрования являются градиентное элюирование и температурное программирование в хроматографии, электролиз при постоянном потенциале в количественном анализе, Q-режим в термографии. Стехиографическое титрование существенно отличается от обычного титрования: нет необходимости учитывать расход титранта (дифференцирующего растворителя) и знать соотношения, в которых реагируют растворитель и твердые фазы, не нужно использовать реакции, проходящие с высокой скоростью. Это возможно по одной простой причине: при стехиографическом титровании количественно регистрируют продукты взаимодействия титранта и титруемого вещества, т.е. элементы, переходящие в раствор.

С помощью стехиографического титрования можно эффективно реализовать условия повышения селективности динамических ДР-процессов. Его важнейшее преимущество заключается в возможности чрезвычайно легко, очень часто в единственном эксперименте, оптимизировать процесс последовательного растворения фаз, для которых не известны ни элементный состав и стехиометрия, ни их число и количество, ни реальная структура, ни скорости растворения. Уникальные возможности этой новой процедуры основаны на инвариантности стехиометрии растворения индивидуальных фаз к изменению параметров динамического режима растворения. Практически стехиографическое титрование заключается в регулировании скорости работы перистальтических насосов стехиографа с помощью электронного устройства, в результате которого происходят необходимые изменения состава, концентрации и температуры растворителей непосредственно при растворении вещества. Навеску пробы помещают в проточный реактор стехиографа и, руководствуясь сформулированными выше правилами, проводят титрование. Условия растворения меняют от мягких к жестким, обеспечивая в итоге полное растворение навески.

6. Стационарный и проточный режимы дифференцирующего растворения

Фазовый анализ методом ДР можно проводить в стационарном и проточном режимах растворения с использованием соответствующих реакторов, в которых находятся макро- или микронавески анализируемых веществ (рис. 14). Реактор стационарного типа представляет собой емкость, заполненную растворителем, взятым в большом избытке по отношению к массе растворяемой навески. При стационарном режиме получают кинетические кривые растворения элементов в интегральной форме, а при проточном — в дифференциальной.

**Рис. 14.** Схемы стационарного (a) и проточного (b) реакторов стехиографа.⁶⁰

1 — бюретка, 2 — насос, 3 — детектор-анализатор АЭС-ИСП, 4 — реактор, 5 — смеситель компонентов растворителя.

Каждый режим имеет свои достоинства и недостатки. При стационарном режиме можно использовать большие навески (что особенно важно для процедур концентрирования и препаративного выделения фаз из смесей), а также проводить растворение в жестких условиях. Однако при большом объеме растворителя растворы на начальных стадиях получаются чрезмерно разбавленными, и трудно точно фиксировать изменение объема растворителя при одновременном отборе из реактора проб и вводе в него дополнительных компонентов.

Преимущества проточного режима состоят в возможности более гибкого управления ходом процесса, повышении точности и чувствительности анализа, минимизации расхода растворителя, сведения к минимуму эффектов взаимодействия перешедших в раствор компонентов с нерастворившимся остатком.

7. Концентрирование и определение малых фаз

Во многих случаях возникает необходимость определения малых фаз в составе сложных веществ. Известно, что методом РФА обычно обнаруживаются фазы при их содержании 5–10 мас.%. Метод ДР более эффективен в решении таких задач, поскольку его чувствительность на один–два порядка выше, чем у РФА.⁴⁴ Кроме того, с помощью ДР можно проводить предварительное концентрирование малых фаз. Последующий анализ выделенного концентрата можно проводить как методом ДР, так и методами РФА,^{44, 51–54} ЯМР,⁵⁵ а также электронной микроскопии.^{53, 56}

8. Расчеты в методе дифференцирующего растворения и метрологическая оценка их результатов

Исходную информацию для ДР-анализа составляют данные об изменении во времени как условий процесса ДР, так и концентраций определяемых элементов в образующемся растворе. Объем такой информации достаточно велик. Например, при определении фазовой принадлежности 17 элементов в атмосферном аэрозоле необходимо рассмотреть 153 зависимости, в числе которых 17 кинетических кривых растворения элементов и 136 стехиограмм. Поэтому обработку результатов проводят на ЭВМ с соблюдением определенной очередности и правил расчетов.

Содержание элементов в многоэлементных и многофазовых веществах может различаться на порядки, в связи с этим элементы целесообразно разделить на основные и малые. В первую очередь следует рассматривать ДР-зависимости основных элементов и выделить фрагменты образуемых ими фаз. Далее нужно построить новые семейства стехиограмм, характеризующих скорости растворения малых элементов и уже выделенных фрагментов основных фаз. Линейные участки этих стехиограмм будут свидетельствовать о принадлежности малых элементов к фрагментам основных фаз. ДР-Зависимости малых элементов необходимо рассматривать отдельно для выявления микрофаз, в состав которых могут входить и малые количества основных элементов.

Порядок расчетов и оценка результатов дифференцирующего растворения включают три стадии. Первая — обработка первичной информации и построение кинетических кривых растворения элементов анализируемой пробы. Вторая — стехиографические расчеты, в результате которых определяют простейшие эмпирические формулы фаз и получают данные об их количестве в пробе. Эмпирические формулы фаз будут фрагментарными, если в их составе

содержатся элементы, не определяемые детектором-анализатором АЭС-ИСП, — кислород, водород, углерод, азот и др. Фрагментарные формулы простого или сложного соединения отличаются от традиционных формул индексом 1.³⁸ Так, фрагментарной формулой $MgCr_2O_4$ является Mg_1Cr_2 , а оксиды двух- или трехвалентного железа и металлическое железо будут иметь одинаковые фрагментарные формулы — Fe_1 . Фрагментарность формул связана с ограничениями используемого детектора-анализатора. По мере развития методов определения элементов в различных формах, совместимых с системой стехиографа, такие ограничения могут быть преодолены. На третьей стадии результаты стехиографических расчетов соотносят с условиями динамического режима растворения и делают выводы о возможных путях повышения степени разделения фаз, а также об условиях оптимизации процесса разделения с целью его ускорения, повышения точности, выполнения микроанализа, концентрирования микрофаз или их препаративного выделения.

Ниже приведен пример стехиографических расчетов для смеси фаз $AB_{c_1} + AB_{c_2}$ (или $F_1 + F_2$). Исходными являются две группы данных.

1. A и B — число молей элементов A и B , переходящих в раствор в каждый момент времени при полном растворении навески пробы. Эти данные извлекают из кинетических кривых растворения элементов A и B .

2. c_1 и c_2 — стехиометрические коэффициенты в формулах фаз. Эти коэффициенты определяют по линейным участкам стехиограмм $S_{B:A}$.

Расчеты не представляют затруднений, если в процессе ДР фазы разделяются полностью. Используют кинетические кривые растворения элементов и стехиограммы. На стехиограммах выделяют участки, отвечающие условию $S_i(t) = \text{const}$, а на кинетических кривых — соответствующие им участки. По величине S_i на стехиограммах находят стехиометрические формулы фаз, а на кинетических кривых — содержание каждой из фаз, суммируя количества составляющих их элементов.

Если полного разделения двух фаз не достигнуто, то для участков кинетических кривых совместного растворения элементов A и B задача сводится к нахождению величин A_{F_1} и B_{F_1} , а также A_{F_2} и B_{F_2} , т.е. чисел молей элементов A и B в составе каждой из двух фаз AB_{c_1} и AB_{c_2} . Учитывая, что A и B , c_1 и c_2 известны, а $B_{F_1} = c_1 A_{F_1}$ и $B_{F_2} = c_2 A_{F_2}$, для каждой точки кинетических кривых растворения элементов решают систему двух уравнений с двумя неизвестными — A_{F_1} и A_{F_2} :

$$A = A_{F_1} + A_{F_2},$$

$$B = c_1 A_{F_1} + c_2 A_{F_2}.$$

Число молей каждой из фаз F_1 и F_2 будет

$$F_1 = A_{F_1},$$

$$F_2 = A_{F_2}.$$

Кинетические кривые растворения элементов могут быть реконструированы в кривые растворения фаз, площади под которыми соответствуют содержанию фаз в смеси.

При стационарном режиме ДР кинетические кривые растворения элементов регистрируют в интегральной форме, поэтому в любой момент времени S_i равна тангенсу угла наклона линейных участков параметрических зависимостей (параметр — время), связывающих растворение каждого двух химических элементов, количество которых должно быть

выражено в молях. Линейные участки этих зависимостей отвечают растворению индивидуальных фаз, а нелинейные участки — совместному растворению. Отметим, что программное обеспечение ЭВМ позволяет решать и существенно более сложные задачи, чем в приведенном выше примере.^{5, 57}

Специфика оценки метрологических характеристик методики и результатов ДР заключается в следующем: определяют стехиометрический состав и количество фаз в смесях неизвестного состава; часто невозможен статистический подход к оценке результатов из-за малого количества исходной пробы. В силу этого точность результатов ДР-анализа обеспечивается главным образом высокими метрологическими характеристиками метода элементного анализа растворов и правильностью составления балансовой матрицы итоговых результатов.^{58, 59} Матрица наряду с валовым содержанием элементов содержит данные и об их распределении между обнаруженными фазами.

Один из способов проверки достоверности результатов ДР — их сравнение с данными структурных методов — РФА, ИК-, КР-, ЯМР-спектроскопии и спектроскопии ядерного гамма-резонанса. При сравнении чаще приходилось констатировать согласованность результатов только на качественном уровне, поскольку в отличие от ДР результаты физических методов почти никогда не были количественными.

9. Основные ограничения метода дифференцирующего растворения

Можно выделить следующие факторы, ограничивающие возможности метода ДР при фазовом анализе:

- специфичность химической природы и реальной структуры веществ, обуславливающая либо очень быстрое, либо очень медленное растворение фаз;
- взаимодействие твердых веществ с растворителями, приводящее к образованию осадков и/или газообразных продуктов, а также инконгруэнтное растворение;
- ограниченные возможности детектора стехиографа, с помощью которого нельзя определять О, Н, N и некоторые другие элементы.

VI. Метод дифференцирующего растворения в анализе веществ и материалов

К настоящему времени накоплен большой фактический материал о применении метода ДР на практике. Его широкому использованию способствовали создание стехиографа, разработка способа стехиографического титрования, уникальная возможность выполнять фазовый анализ без образцов сравнения фаз, а также отсутствие необходимости в проведении каких-либо специальных операций (полировки, вакуумирования, юстировки и т.п.) и особых требований к объектам и условиям анализа. Накоплено много эмпирических сведений о корреляциях между видом кинетических кривых растворения и видом стехиограмм разных веществ, с одной стороны, и их составом и структурой — с другой. Области применения метода ДР разнообразны. С его помощью исследуют катализаторы, материалы высоких технологий, природные минералы, минеральное сырье и продукты его переработки, объекты окружающей среды, археологические находки. Эти вещества могут находиться в виде дисперсных порошков, керамик, кристаллов, тонких пленок и наноразмерных систем. Не менее значимы результаты применения метода ДР в операциях препаративного разделения смесей фаз и при

физико-химических исследованиях твердофазных превращений. Этим вопросам посвящен ряд обзорных и обобщающих статей (см. 2, 25, 28, 29, 35, 38, 48, 60).

1. Функциональные материалы

Метод ДР способствовал развитию методологии химического исследования высокотехнологичных материалов. С его помощью получают информацию об их фазовом составе и пространственной неоднородности. Вследствие высокой чувствительности метода можно анализировать навески массой в несколько микрограммов. При этом метод ДР, не подменяя традиционные способы диагностики, позволяет получать новые данные о природе и степени несовершенства состава и общей структуры материалов.

В исследованиях использовали две методики — полное растворение образцов в динамическом режиме ДР и частичное (послойное) растворение с остановкой процесса в заданный момент времени. Извлеченный из реактора остаток изучали структурными методами,^{53, 54, 56, 61, 62} анализировали фигуры травления на поверхности монокристаллов⁶³ или исследовали их физические и химические свойства.⁵⁵ В результате корреляции состав — свойство могли быть отнесены не ко всему объему образца, а к его определенной части.^{61, 63, 64}

а. Катализаторы

Метод ДР уже более 20 лет используют для фазового анализа гетерогенных катализаторов и их носителей. Исследованы сотни различных образцов, в состав которых в целом входило более 60 элементов. Метод оказался эффективным при изучении закономерностей формирования фазового состава катализаторов на различных стадиях их приготовления и эксплуатации, а также для установления природы взаимодействия активных компонентов и носителей катализаторов. По результатам этих исследований опубликовано свыше 30 статей, в том числе обзоры^{38, 48, 60}. Заметим, что метод ДР изначально и был разработан для анализа гетерогенных катализаторов, отличающихся сложным многоэлементным, часто непрогнозируемым, составом, а также присутствием кристаллических, аморфных и высокодисперсных фаз. Эти обстоятельства затрудняли или делали невозможным определение фазового состава таких объектов с помощью традиционных дифракционных и спектроскопических методов.

При исследовании закономерностей формирования состава и структуры оксидных катализаторов получены новые данные о фазовом составе соосажденных гидроксидов Fe(III) — Mg(II) и гидроксидов Al(III) — Co(II) как промежуточных продуктов синтеза.^{53, 65} Изучены динамика структурных превращений при восстановлении алюмината меди⁶⁶ и характер процессов восстановления — реокисления оксидных медьсодержащих катализаторов — хромита меди⁶⁷ и медно-цинкового гидросиликата.⁶⁸ Изучены процессы фазообразования оксидных ванадий-титановых катализаторов.⁶⁹ Установлена природа активного компонента катализатора в виде водной суспензии оксида Fe(III), используемого для разложения пероксида водорода в щелочных средах.⁷⁰ Методом ДР определен фазовый состав алюмо-медно-хромовых катализаторов полного окисления⁷¹ и железооксидных блочных катализаторов для сжигания топлив.^{72, 73} Исследован фазовый состав восьмикомпонентного молибденового катализатора, нанесенного на SiO₂, содержащего (мас.%): 38.2 Мо,

Таблица 2. Результаты фазового анализа методами РФА и ДР смеси оксидов $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$, подвергнутой механохимической активации и последующей термообработке при 900°C .

Номер образ-ца	Расчетная формула	Формулы фаз по дан-ным РФА	ДР	
			формулы фаз	доля, мас. %
1	LaFeO_3	LaFeO_3	LaFeO_3	87.4
		La_2O_3	La_2O_3	1.56
		Fe_2O_3	Fe_2O_3	11.0
2	$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$	$(\text{La,Ca})\text{FeO}_3$	$\text{La}_{1.0}\text{Ca}_{0.11}\text{FeO}_3$	72.5
		La_2O_3	La_2O_3	16.0
		Fe_2O_3	Fe_2O_3	5.5
		—	CaO	1.1
		—	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	4.9
3	$\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{FeO}_{2.6}$	$(\text{La,Ca})\text{FeO}_3$	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.34}\text{FeO}_3$	32.9
		La_2O_3	La_2O_3	4.0
		Fe_2O_3	Fe_2O_3	3.1
		—	CaO	2.2
		$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	57.8

6.75 Bi, 5.27 Fe, 8.32 Co, 4.49 Ni, 0.04 K, 0.57 P. Впервые получены данные об элементном составе, стехиометрии и количественном содержании фаз сложных молибдатов, обнаружены эффекты модифицирования молибдатов кобальта, никеля и железа другими элементами.⁵⁷ Были исследованы свежеприготовленные, активированные в восстановительной среде, а также отработанные и реокисленные образцы этих катализаторов.

Определены составы образцов высокопроцентного (по содержанию никеля) Ni—Al-катализатора разложения метана на разных стадиях их приготовления.⁷⁴ Это были смешанные аморфизованные осадки гидроксидов никеля и алюминия, высушенные при 120°C , прокаленные при 350°C и восстановленные водородом при 550°C . Изучен фазовый состав бинарных фосфор-молибденовой⁵⁵ и ванадий-титановой^{55, 75} оксидных систем — катализаторов окислительного аммонолиза метилпиридина.

Метод ДР применен при исследовании реальной структуры, физико-химических и каталитических свойств, а также природы активных компонентов катализаторов на основе перовскитов: $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$,⁷⁶ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$,⁷⁷ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$,⁷⁸ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$,⁷⁹ где $0 \leq x, y \leq 1$, в том числе полученных с использованием механохимической активации.^{80–82} Для катализаторов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$, используемых в реакциях глубокого окисления, методом РФА было найдено, что с изменением x образуется ряд твердых растворов кальция в перовските. Методом ДР определены стехиометрия и количество каждого состава из области твердого раствора, обнаружены примеси фаз непрореагировавших исходных оксидов лантана, кальция и железа (табл. 2).

6. Гетерополисоединения

Метод ДР используют при изучении процессов синтеза твердых фаз гетерополисоединений, применяемых в качестве катализаторов различных реакций. Идентифицированы продукты взаимодействия $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ и Ti(IV) ,^{83, 84} изучены процессы комплексообразования Fe(III) с гетерополианионами $\text{As(III)}-\text{W(VI)}$,⁸⁵ а также Pd(II) , Cu(II) , Fe(III) и V(V) с $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ (см.⁸⁶). Изучены равновесие образования лаку-

нарных гетерополивольфраматов As(III) ,⁸⁷ а также взаимодействие молибдофосфатов с солями Pd(II) в водном растворе.⁸⁸

в. Высокотемпературные сверхпроводники

По времени создание стехиографа^{37, 38} совпало с пиком интереса к исследованиям высокотемпературной сверхпроводимости. Выполнено много работ с использованием метода ДР: проводили определение основных и примесных фаз в продуктах синтеза, получали количественные данные о стехиометрии сверхпроводящих фаз, изучали процессы допирования сверхпроводников, деградацию их свойств, выявляли особенности строения столбчатых,⁵⁶ ламельных,⁸⁹ и стопочных структур.⁹⁰ В большинстве случаев удалось установить причины химической неоднородности высокотемпературных сверхпроводников и отнести их либо к технологическим факторам (неравновесное состояние, взаимодействие с фоновыми примесями), либо к природе самого материала.⁹¹ Часто в образцах удавалось обнаруживать дефекты, которые не были выявлены структурными методами.

Определенные успехи достигнуты при установлении стехиометрии основных фаз в присутствии примесных фаз, состоящих из тех же элементов, для образцов систем $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$,^{58, 59, 92, 93} $\text{Gd}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ (см.⁹⁴) и $\text{Tm}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$.⁶² Эти объекты в виде керамик и кристаллов, синтезированные различными способами, по данным РФА в большинстве случаев квалифицировали как монофазовые. В ряде образцов системы $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ методом ДР обнаружена катионная нестехиометрия иттрия, что вначале было воспринято скептически, но позже при детальном исследовании этой системы нашло подтверждение.⁹⁵

Серия исследований гетерофазных сверхпроводящих образцов системы $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$, допированных серебром^{96, 97} и иодом,⁹⁸ показала возможность образования, например, дефицитной по меди фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y$.

Уникальные результаты получены при анализе методом ДР тонких пленок сверхпроводящих фаз Y123 , нанесенных на подложки из сапфира, титаната стронция и кремния.^{99, 100} Показано, что обнаруживаемая валовая стехиометрия пленок не гарантирует их монофазности. Результаты ДР-анализа гетерофазной пленки толщиной $\sim 600 \text{ \AA}$, в которой наряду с основной фазой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ обнаружены микроколичества примесных фаз, представлены на рис. 15.²⁹

Метод ДР оказался эффективен при исследовании гетеродиффузионных процессов в системе пленка — подложка для системы Y123 —сапфир. Установлено, что значительный поток алюминия из подложки к поверхности пленки вероятен лишь в случае поликристаллических пленок и отсутствует, если пленки строго стехиометрического состава и монокристаллические.¹⁰⁰ Результаты ДР-анализа имели важное значение для получения качественных и пространственно однородных пленок Y123 на сапфире с высокими функциональными свойствами ($T_c = 89 \text{ K}$, ширина температурного перехода вещества пленки в сверхпроводящее состояние составляет 1 K , плотность тока — $0.6 \cdot 10^7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$). Таким образом удалось развеять бытовавшее в начале 1990-х годов мнение о деградации сверхпроводящих свойств данных пленок за счет диффузии алюминия в сверхпроводящую фазу.

С помощью метода ДР детально изучен процесс формирования фазы Y123 в пленках, осаждаемых на различные подложки при температурах от 25 до 800°C методом лазерной абляции. Образование аморфной фазы Y123 обнаружено уже при 100°C , и далее с повышением температуры она

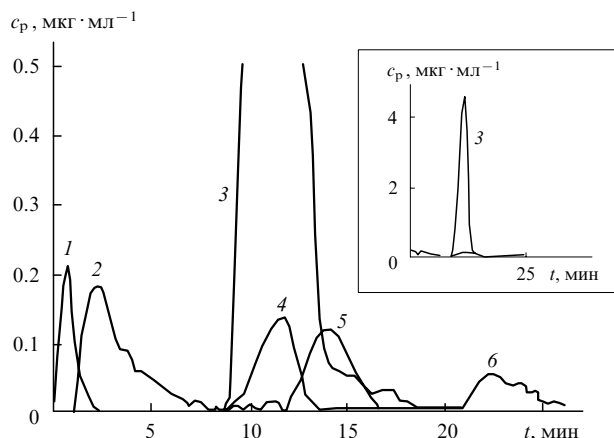


Рис. 15. Кинетические кривые растворения фаз тонкой ($\sim 600 \text{ \AA}$) сверхпроводящей пленки Y123.²⁹ Изменение условий: от H_2O к HCl (1 : 10), 20°C . Фазовый состав пленки (в скобках указано содержание фазы в мкг): 1 — BaO (0.54), 2 — Ba_2CuO_x (1.37), 3 — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (28.2), 4 — Y_2O_3 (0.95), 5 — BaO (0.90), 6 — CuO (0.64).

постепенно переходит из аморфного (не обнаруживаемого методом РФА) в кристаллическое состояние. Температура начала кристаллизации этой фазы составляет 500°C , но монокристаллической она становится лишь при 775°C . Обнаружение в пленках методом ДР аморфной фазы Y123 дало основание предположить, что она образуется из оксидных кластеров — полимерных образований состава $(\text{MO})_n$ ($M = \text{Y, Ba, Cu}$; $n = 1-13$); позже это было подтверждено прямыми масс-спектральными исследованиями.¹⁰¹

Метод ДР использован для определения фазового состава сверхпроводников системы Bi-Sr-Ca-Cu-O , в том числе с добавками Al, Ag, Pb, Ba и Nd .^{90, 102-104} Опубликованы результаты детального исследования с помощью этого метода реальной стехиометрии кристаллических образцов данной системы, полученных различными способами.^{90, 91}

г. Материалы со специфическими магнитными и электрическими свойствами

Причины размытости магнитного фазового перехода структурно низкоразмерной фазы[§] LiCuVO_4 долгое время оставались неясными и были предметом дискуссий.^{105, 106} При исследовании этой фазы методом ДР определены тип и концентрация дефектов медной магнитной подрешетки. В комбинации с другими методами было показано, что магнитные свойства соединений $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_{1+y}\text{VO}_{4-z}$ сложным образом связаны с дефицитом лития и кислорода при избытке ионов меди, размещенных в Li -подрешетке.^{107, 108} В отличие от кристаллов для порошкообразных образцов $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_{1+y}\text{VO}_{4-z}$ (x, y и z изменяются от 0.1 до 0.3) наряду с нестехиометрией и разупорядочением основной причиной размытости магнитного фазового перехода является пространственная фазовая и химическая неоднородность (рис. 16).

§ Свойства такой фазы определяются одно- или двумерными фрагментами ее трехмерной структуры.

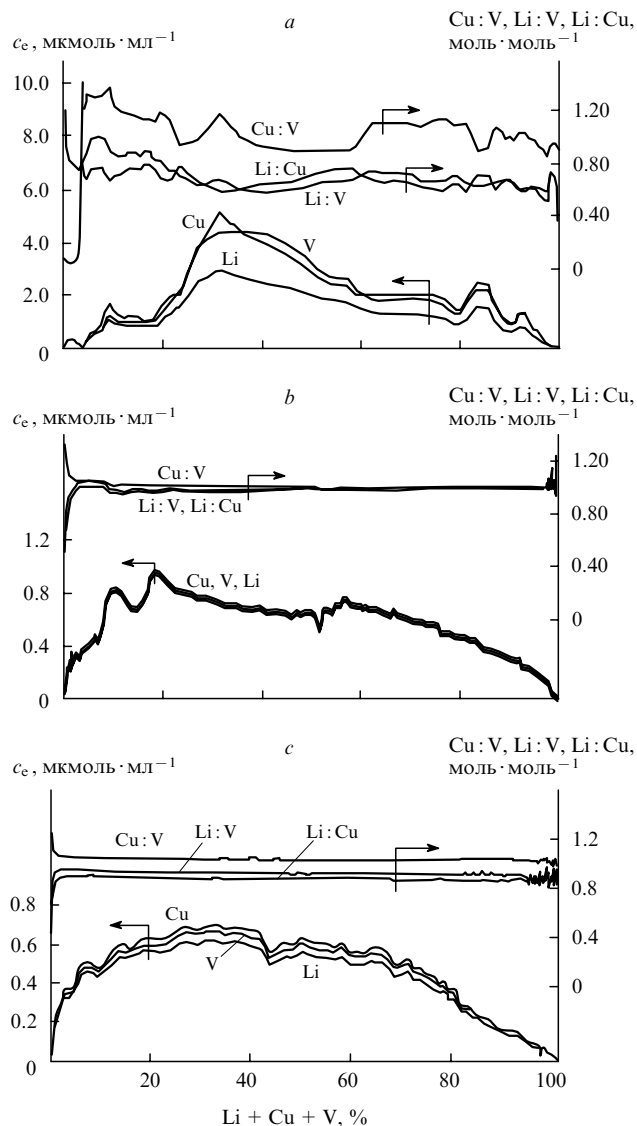


Рис. 16. Кинетические кривые растворения элементов и стехиограммы образцов системы Li-Cu-V-O .¹⁰⁷ Изменение условий: от H_2O к HCl (1 : 10), 20°C . *a* — порошкообразная фаза $\text{Li}_{0.72 \pm 0.23}\text{Cu}_{1.07 \pm 0.25}\text{V}_{1.00}$, *b* — кристалл $\text{Li}_{0.99 \pm 0.03}\text{Cu}_{1.00 \pm 0.01}\text{V}_{1.00}$, *c* — кристалл $\text{Li}_{0.93 \pm 0.02}\text{Cu}_{1.05 \pm 0.01}\text{V}_{1.00}$.

Методом ДР с использованием концентрирования определен состав наночастиц феррита марганца и установлено их низкое содержание в объеме боратных стекол. Эти стекла перспективны в качестве материалов для устройств памяти с высокой плотностью записи информации.¹⁰⁹ Показано,^{53, 110, 111} что наночастицы представляют собой смесь фаз переменного состава с общей формулой $\text{Mn}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$, где $0 \leq x \leq 1$. С изменением состава частиц менялась их реальная структура, обусловленная микронапряжениями второго рода и дефектами упаковки, что было установлено методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновской дифракции на синхротронном излучении. Получены зависимости, связывающие величину намагничивания стекол с размером кристаллитов, характером их упаковки и взаимной ориентацией в наночастицах.

При изучении электрических свойств кристаллических образцов валового состава $\text{Fe}_{0.29}\text{Mn}_{0.71}\text{S}$ методом ДР определена стехиометрия этих объектов и на микроуровне обнаружены примесные фазы.¹¹²

д. Оптические материалы

При исследовании методом ДР кристаллов LiInS_2 и LiInSe_2 (см.^{89, 113, 114}) — перспективных материалов для нелинейной оптики — были установлены нестехиометрия и катионная разупорядоченность, а также гетерофазность ряда образцов. Природа обнаруженных несовершенств подтверждена результатами изучения оптических свойств этих дефектных кристаллов.⁸⁹ В итоге были даны рекомендации по устранению причин, приводящих к снижению их механической прочности, прозрачности и изменению цвета.^{113, 114} Результаты исследования пространственной неоднородности порошков LiInS_2 ,⁸⁹ $\text{Na}_2\text{S}/\text{Ce}_2\text{S}_3$ (красный неорганический пигмент нового поколения)⁶³ и дисульфидов редкоземельных элементов^{115, 116} методом ДР показали сильную дефектность поверхностных слоев зерен порошков. Так, завышенная концентрация сульфида натрия в поверхностных слоях $\text{Na}_2\text{S}/\text{Ce}_2\text{S}_3$ приводит к изменению цвета пигмента, избыток сульфида лития делает нестабильными на воздухе порошки LiInS_2 , а избыточная концентрация приповерхностной серы в дисульфидах РЗЭ существенно влияет на полупроводниковые свойства.

е. Люминофоры

В работах^{56, 117, 118} продемонстрирована эффективность метода ДР в обнаружении неравновесных пересыщенных твердых растворов в поверхностных слоях пленок $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ и $\text{Eu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, синтезированных методом CVD (рис. 17). Для системы $\text{ZnS}-\text{EuS}$ с помощью ДР получены данные о низкой (≤ 0.05 ат.%) растворимости EuS в ZnS , показана специфичность формирования фазы EuS в матрице ZnS . Специфичность обусловлена образованием в определенных условиях напыления низкоразмерных кластеров EuS , покрытых органической «шубой» из продуктов разложения лигандов летучих комплексов металлов, что исключило возможность слияния кластеров. Методом РФА не обнаруживается присутствия фазы EuS до тех пор, пока в иных условиях синтеза слияние кластеров не станет более предпочтительным процессом, чем их взаимодействие с газо-

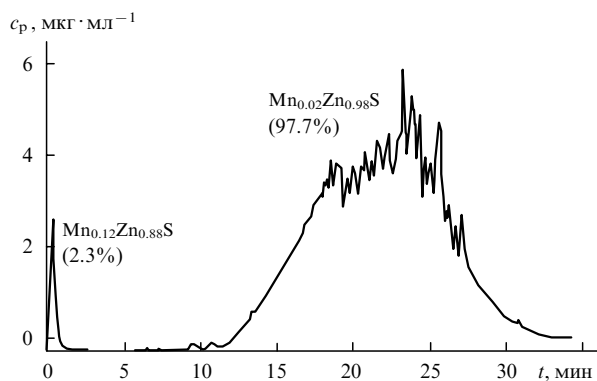


Рис. 17. Фазовый состав неравновесных пересыщенных твердых растворов в тонкой пленке $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$.⁶⁰

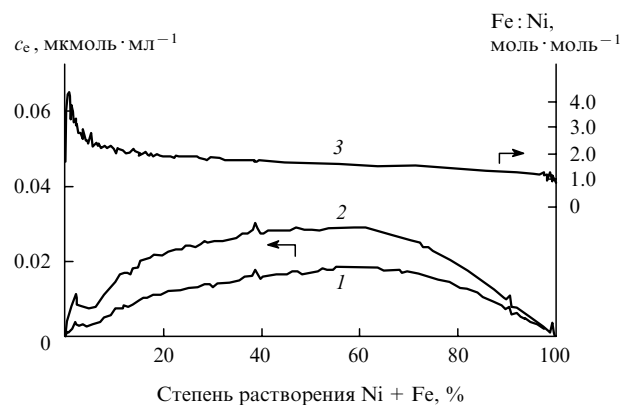


Рис. 18. Кинетические кривые ДР Ni (1), Fe (2) и стехиограмма Fe:Ni (3) образца пространственно неоднородной гетерометаллической фазы $\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.¹¹⁹ Условия ДР: HCl , pH 2, 35°C .

образным органическим продуктом. Полученная информация была использована для выбора условий синтеза однородных пленок $\text{Eu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ и для выяснения механизма CVD-процесса.

ж. Термохромные материалы

Гетерометаллические твердые фазы $\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (NH_2trz — 4-амино-1,2,4-триазол, $\text{M} = \text{Fe(II)}$ и Ni(II)) обладают термохромным эффектом: их розовый цвет при нагревании меняется на белый. Интенсивность данного эффекта зависит от значения x . Результаты ДР-анализа образца $\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Htrz — 1,2,4-триазол) приведены на рис. 18. Общее соотношение Fe:Ni в этом соединении, по данным валового элементного анализа, соответствует приведенной формуле. Вместе с тем Fe:Ni-стехиограмма свидетельствует об образовании одной пространственно неоднородной фазы переменного состава, в которой x меняется в широких пределах.^{119, 120}

з. Нанодисперсные композитные сорбенты

Метод ДР использован для определения фазового состава композитных сорбентов диоксида углерода¹²¹ и воды.^{122–124} Такие сорбенты готовят диспергированием неорганических солей (сульфатов, хлоридов и бромидов щелочных и щелочноземельных металлов) в поры матриц — мезо- и микропористого силикагеля, γ -оксида алюминия, пористых углеродных материалов. На формирование свойств сорбентов влияют как диспергирование их компонентов до наноразмеров, так и физико-химическое взаимодействие между компонентами. Активные компоненты таких сорбентов, как правило, являются аморфными. Методом ДР определен фазовый состав сорбентов и идентифицированы продукты взаимодействия солей с поверхностью носителей. Например, в образцах сорбентов сульфата магния на мезо- и микропористых силикагелях кроме фазы сульфата магния обнаружен магний, адсорбированный на поверхности силикагеля (скорее всего, это результат ионного обмена с протонированной поверхностью силикагеля). Аналогичные поверхностные формы активных компонентов обнаружены и в образцах сорбентов, содержащих сульфат меди и хлорид кальция.

Заметим, что подобные данные с помощью структурных методов получить не удалось.

и. Материалы для топливных элементов

Методом ДР исследована кинетика растворения гидросульфата цезия, входящего в состав композитов с высокой протонной проводимостью в области температур 100–250°C, перспективных материалов для топливных элементов. Выявлены особенности растворения этой соли из композитов разного состава и дисперсности.¹²⁵

к. Продукты механохимического синтеза и механохимической активации

Продукты механохимического синтеза часто характеризуются неизвестным фазовым составом, дефектной кристаллической или аморфной структурой. Для таких веществ применение дифракционных и спектроскопических методов фазового анализа часто оказывается малоэффективным. С помощью метода ДР решены многие задачи, возникавшие при исследовании продуктов механохимического синтеза в 20 различных системах.^{126, 127}

На примере образцов катализаторов глубокого окисления — перовскитов ряда $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$ ($x = 0-1.0$) — проведено сравнение результатов фазового анализа продуктов механохимического синтеза методами РФА и ДР (см. табл. 2).⁷⁶ Видно, что метод ДР, в отличие от РФА, дает информацию о точной стехиометрии и количественном содержании фаз в этих продуктах даже при их низком содержании.

С использованием метода ДР исследованы активированные образцы системы Fe—Si, образующиеся при синтезе силицидов железа. Это пример анализа аморфных веществ, количественные данные о фазовом составе которых были получены на разных стадиях их механохимической активации и последующего прокаливания (табл. 3).¹²⁸ Установлена последовательность реакций образования силицида FeSi_2 . Метод ДР применяли также для анализа продуктов механохимической активации системы Fe—Si с малой добавкой Со.¹²⁹ Установлен качественный и количественный состав продуктов, в том числе и твердого раствора $\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.09}\text{Si}_2$. В работе¹³⁰ приведены данные о фазовом составе серии образцов катализаторов системы Cu—Zn—O, приготовленных методами механохимии. С помощью ДР впервые был изучен процесс образования фаз при мягком механохимическом синтезе титаната кальция.¹³¹ В продуктах синтеза идентифицированы и количественно определены кристаллические и аморфные фазы $\text{CaTi}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и CaTiO_3 , а также активная форма TiO_2 .

Таблица 3. Фазовый состав образцов системы Fe—Si после механохимической активации и отжига (мас. %).

Фазы	Время активации, температура		
	15 мин, 20°C	35 мин, 20°C	35 мин, отжиг при 900°C
Si	22.7	20.6	9.6
Fe	1.2	1.2	—
$\text{FeSi}_{0.17}$	38.3	—	—
FeSi	35.6	13.4	—
FeSi_2	—	64.8	90.4

2. Минералы, руды, продукты их переработки, атмосферные аэрозоли

а. Минералы

В исследованиях минералов метод ДР впервые был применен для анализа образцов глины,²⁵ а позже для изучения состава мономинеральных фракций биотита, оливина, пироксена, микроклина и мусковита,^{61, 132} а также вивианита с изоморфными элементами¹³³ и белой взвеси речной воды.^{134, 135} Было установлено, что основу мономинеральных фракций микроклина и мусковита, согласно минералогическому анализу, составляют сандин $(\text{K}, \text{Na})_1\text{Al}_1\text{Si}_3$ и глауконит $\text{K}(\text{FeAlMg})_2[\text{AlSi}_3]$. Общие вопросы и особенности анализа минералов методом ДР обсуждены в работах^{60, 136}.

С помощью метода ДР получены новые данные о фазовом составе ванадиевых шлаков металлургического производства Нижне-Тагильского комбината.⁶⁰ В одной из проб обнаружены и количественно определены фаза постоянного состава Ca_2SiO_x (6.24%) и две фазы переменного состава — $\text{Ca}_1\text{V}_{0.18}\text{Si}_{0.21}\text{O}_x$ (44.7%) и $\text{Fe}_1\text{Mg}_{0.43}\text{Ti}_{0.083}\text{Cr}_{0.019}\text{Mn}_{0.19}\text{V}_{0.029}$ (41.1%). Такие результаты не могли быть получены другими методами фазового анализа, включая РФА, который применяли для этих продуктов параллельно с методом ДР.

б. Атмосферные аэрозоли

Атмосферные аэрозоли — наиболее трудные объекты для фазового анализа любыми методами. Обычно это непредсказуемые образования, которые отличаются неоднородностью элементного и фазового состава и присутствуют в малых количествах. Все это ограничивает применение для их фазового анализа дифракционных и спектроскопических методов.[¶]

С помощью метода ДР удалось получить уникальную информацию об элементном и фазовом составе аэрозолей.^{138–141} В пробе аэрозоля, отобранного на фильтр в одном из районов Новосибирска, методом ДР определено содержание 15 элементов: Na, K, Mg, Cu, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Si, S, Fe, Co и Ni. Специфика анализа состояла в том, что при работе в проточном режиме стехиографа растворение как основных, так и примесных элементов микрофаз аэрозоля проходило в минимальном объеме растворителя, что позволило на 1–2 порядка снизить предел обнаружения всех элементов. В работе¹⁴⁰ в интегральной форме приведены исходные кинетические кривые растворения элементов, входящих в состав пробы аэрозоля, которые характеризуют степень растворения каждого элемента. Такая форма позволяет в одном масштабе представить соответствующие зависимости для всех элементов, абсолютное содержание которых в аэрозоле различается на 3–4 порядка. Кинетические кривые растворения фаз, реконструированные из этих зависимостей, приведены в дифференциальной форме.

Метод ДР позволяет получать и другую неординарную информацию о химическом составе аэрозолей. Например, данные, представленные в табл. 4, характеризуют относительное содержание четырех щелочноземельных элементов в трех фазах с преобладающим содержанием кальция и в двух

¶ Однако отметим, что в работе¹³⁷ продемонстрированы большие возможности оже-спектроскопии при изучении состава поверхностных слоев аэрозолей.

Таблица 4. Соотношение содержаний (в молях) щелочноземельных элементов в фазах аэрозоля.

Номер фазы	Фазы	Ca : Mg : Sr : Ba
1	Водорастворимые	1 : 0.11 : 0.00027 : 0.00032
2	Карбонат кальция	1 : 0.078 : 0.00078 : 0.0010
3	Сульфат кальция	1 : 0.063 : 0.00019 : 0.0013
4	Силикаты	1 : 2.44 : 0.0027 : 0.0033

силикатных фазах с преобладающим содержанием магния. Видно, что относительное содержание всех этих элементов в фазах существенно различается. Подобные данные могут иметь значение при идентификации источников происхождения аэрозолей.

3. Археологические находки

Метод ДР был использован для определения состава разных археологических находок в Горном Алтае.^{133–135} В двух захоронениях, возраст которых составляет ~2500 лет, на поясах погребенных пазырыкцев — женщины и мужчины — обнаружены мешочки с неизвестными порошками. Методом ДР установлена стехиометрическая формула синего порошка из захоронения женщины — $(\text{Fe}_{0.96}\text{Mg}_{0.03}\text{Mn}_{0.001})_3(\text{PO}_4)_2$. Она отвечает составу минерала вивианита, который женщины Горного Алтая еще в IV веке до н.э. использовали в качестве косметического средства — синего красителя (в мешочке вивианит находился вместе с металлическим зеркальцем). Впервые этот минерал был описан английским минералогом Вивиани в 1817 г., в настоящее время его применяют при производстве краски и удобрений.¹⁴²

В мешочке с порошком из мужского погребения, по данным ДР, преобладал силикат с фрагментарной формулой Al_1Si_2 . Такой фрагмент характерен для различных минералов, но, вероятнее всего, это пирофиллит $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})$ — аналог талька.^{134, 135} Те же результаты получены при анализе загрязнений ткани одежды мужчины из другого погребения. Если это также пирофиллит, он мог добываться из одного и того же месторождения и использоваться древними наездниками аналогично тальку — в качестве присыпки.

Метод ДР широко использовали для идентификации неорганических компонентов при исследовании уникальных образцов археологического текстиля из замерзших могил Горного Алтая (V–II вв. до н.э.).^{134, 135} Заметим, что провести фазовый анализ древних тканей методом РФА не представлялось возможным из-за сложного многоэлементного состава неорганического вещества тканей, его низкого содержания (доли процента) и малой массы самого анализируемого материала (несколько миллиграммов). В общей сложности был проведен элементный анализ свыше 100 различных фрагментов древнего текстиля — предметов быта и одежды пазырыкцев. Это были рубахи, штаны, юбки, шубы, пояса, войлок, ковры, тесьма, шнурки, веревки, колчаны, предметы конской упряжи. Методом ДР также проанализированы 7 стандартных образцов современных тканей, окрашенных по древним рецептам. Протравное крашение известно с незапамятных времен. Веществами протрав служат оксидные и гидроксидные соединения алюминия, кальция, олова и некоторых других элементов. Результаты ДР-анализа подтвердили присутствие в стандартных образцах основных компонентов протрав в виде индивидуальных соединений алюминия, кальция, калия, хрома. В археологических тканях обнаружено присутствие силикатов, элементный состав которых весьма близок к составу белой

взвеси воды реки Ак-Алаха, протекающей в районе проживания древних пазырыкцев. Эта взвесь, представляющая собой смесь диспергированных и гидратированных силикатных и алюмосиликатных минералов, могла служить при крашении естественной протравой.

4. Метод дифференцирующего растворения в изучении твердофазной кинетики

Качество и количество сведений о кинетике превращений в многоэлементных системах

$$\text{твердое} + \text{твердое} = \text{твердое}$$

не идет ни в какое сравнение с подобными данными, получаемыми, например, методами хроматографии или масс-спектрометрии для жидких и газообразных систем. Основная причина малой изученности твердофазной кинетики — отсутствие адекватных методов количественного определения фазового состава как сложных исходных твердых веществ, так и продуктов их твердофазных превращений, особенно содержащих неизвестные фазы, фазы переменного состава и аморфные фазы. Поэтому применение метода ДР для решения задач такого рода представляется весьма перспективным.

Впервые с помощью ДР была изучена кинетика образования фаз при мягком механохимическом синтезе титаната кальция из гидроксида кальция и гидратированного диоксида титана.¹³¹ В системе с исходным молярным соотношением $\text{Ca}(\text{OH})_2 : \text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ в начальный период образуется фаза CaTi_4O_9 , а процесс образования основной фазы CaTiO_3 характеризуется индукционным периодом. Значит, образование двух этих фаз протекает по независимым маршрутам. К началу формирования фазы CaTiO_3 в системе накапливается активная форма TiO_2 , на конечном этапе синтеза в эту форму переходят остатки непрореагировавшего диоксида титана. Появление индукционного периода в процессе образования фазы CaTiO_3 можно объяснить необходимостью накопления в системе активной формы TiO_2 .

Методом ДР изучено формирование фаз в системе $\text{Mo}-\text{V}-\text{Nb}-\text{O}$.^{143, 144} В последнее время получены уникальные результаты при подобном исследовании системы $\text{Mo}-\text{Te}-\text{V}-\text{Nb}-\text{O}$.¹⁴⁵ В этой сложной многоэлементной многофазовой системе, содержащей аморфные пространственно неоднородные фазы переменного состава, удалось

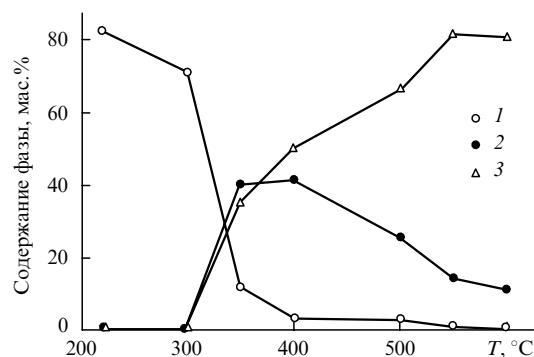


Рис. 19. Кинетические зависимости процессов образования и распада фаз 1–3 в системе $\text{Mo}-\text{Te}-\text{V}-\text{Nb}-\text{O}$, полученные при программировании температуры во времени. Состав фаз 1–3 приведен в табл. 5.¹⁴⁵

Таблица 5. Формирование фазового состава в системе Mo—Te—V—Nb—O.¹⁴⁵

T, °C	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 3
20	MoV _{0.21} Te _{0.22} Nb _{0.06}	—	—
25	MoV _{0.27} Te _{0.15} Nb _{0.03}	—	—
220	MoV _{0.13} Te _{0.10}	—	MoV _{0.11} Te _{0.02} Nb _x
300	MoV _{0.13} Te _{0.13}	MoV _{0.20} Te _{0.25}	MoV _{0.19} Te _{0.02} Nb _{0.12}
350	MoV _{0.14} Te _{0.07}	MoV _{0.43} Te _{0.43}	MoV _{0.20} Te _{0.04} Nb _{0.13}
400	MoV _{0.14} Te _{0.05}	MoV _{0.35} Te _{0.28}	MoV _{0.25} Te _{0.05} Nb _{0.13}
500	MoV _{0.14} Te _{0.04}	MoV _{0.28} Te _{0.30}	MoV _{0.27} Te _{0.08} Nb _{0.12}

количественно охарактеризовать сложные процессы образования и распада фаз, проходящие как при программировании, так и без программирования температуры. На рис. 19 представлены данные, характеризующие кинетику этих процессов, а в табл. 5 — данные об изменениях в этой системе стехиометрии фаз переменного состава.

VII. Заключение

Приведенные в обзоре сведения свидетельствуют о том, что трудности определения фазового состава многоэлементных многофазовых объектов обусловлены сложными химическим составом и реальной макро- и микроструктурой анализируемых веществ. Эти трудности характерны как для структурных физических, так и для химических методов фазового анализа. Возможности физических методов при определении аморфных фаз, фаз переменного состава, в том числе пространственно неоднородных, а также малых фаз ограничены. Сложность приготовления эталонных образцов (или их отсутствие) затрудняют анализ веществ с неизвестным фазовым составом и практически исключают для физических методов возможность количественного фазового анализа. Для химических методов, включая наиболее распространенный метод избирательного растворения, характерны те же ограничения. Интерпретация результатов избирательного растворения осложняется или становится невозможной, если характеристики состава и структуры отдельных фаз в реальных объектах существенно отличаются от тех же характеристик эталонных образцов.

В отличие от быстрых инструментальных физических методов, «мокрый» метод избирательного растворения не поддается инструментализации. В итоге фактическая монополия физических методов привела не только к неприятно громоздких и «неторопливых» химических методов, но и к потере интереса самих химиков-аналитиков к проблемам фазового анализа. Например, в учебниках по аналитической химии отсутствуют сведения о теоретических аспектах и методах определения в твердых многофазовых смесях как стехиометрического состава, так и количественного содержания каждой из фаз. И ведь это не какие-то частные вопросы и задачи, а громадная по объему и разнообразию объектов область неорганического анализа.

Ситуация в области фазового анализа сложных веществ принципиально изменилась с появлением стехиографического метода ДР. Многолетняя практика показала, что этот метод — единственный безэталонный метод количественного определения фазового состава многоэлементных и многофазовых веществ. Он имеет существенное преимущество перед эталонными дифракционными и спектроскопическими

методами при качественном и количественном анализе веществ неизвестного фазового состава, при определении аморфных модификаций фаз, фаз переменного состава, а также при фазовом микроанализе. Учитывая уникальные возможности метода ДР, его стали широко использовать для обнаружения и объяснения природы пространственной химической неоднородности образцов разной сложности и размерности. Не менее значимы результаты применения этого метода в операциях препаративного разделения смесей фаз и при физико-химических исследованиях твердофазных превращений. Имеются все основания характеризовать быстрый инструментальный высокочувствительный количественный метод ДР как полномасштабный метод, удовлетворяющий критерию «проба — результат анализа», с собственными теорией, методологией, приборами, терминологией, с обширной многообразной и актуальной областью применения.

Важно, что стехиографический подход в молекулярном анализе не ограничен динамическими процессами растворения. Существует принципиальная возможность реализовать такой подход в других методах разделения, используемых в аналитической химии, как это уже сделано, например, в ионной хроматостехиографии.

Хотелось бы сказать и о следующем. Чуть более 200 лет назад в истории химии произошло выдающееся событие: в 1793 г. немецкий химик И.В.Рихтер сформулировал закон эквивалентов — первый количественный закон химии. Рихтер был одним из первых химиков, применявших в своих исследованиях математику. Хотя в то время уже в полной мере было развито интегральное исчисление, Рихтер во Введении к своей знаменитой книге «*Anfangsgrunde der Stochyometrie oder Messkunst chemischer Elementen*» объяснял химикам: «Если одно число прибавляется к другому, то между ними следует поместить знак «+» (который называется плюсом), если же мы хотим произвести вычитание, то между ними ставится знак «—» (который называется минусом)». Историки с добрым чувством замечают, что, возможно, Рихтер слишком строго судил о математических познаниях химиков того времени, но не исключено, что они действительно нуждались в подобных инструкциях.¹⁴⁶ Может быть, и по этой причине открытие Рихтера не получило признания его современников и относительно долгое время (~20 лет) оставалось незамеченным. Однако Рихтер был прозорлив, привлекая внимание химиков к двум действиям арифметики, ибо скоро стехиометрические расчеты стали играть в химии ту же роль, что сложение и вычитание в математике.

В настоящее время положения стехиометрии считаются настолько важными, ясными и завершенными, что уже в школе с них начинают изучение азов химии. И трудно представить, что в этой области можно получить что-то новое. С открытием в 1925 г. рения — последнего из стабильных элементов в Периодической системе — романтика поиска новых элементов покинула химиков-аналитиков. Мир же химических соединений неисчерпаем. Можно надеяться (перефразируя Рихтера), что стехиография как «искусство измерения химических соединений» поможет химикам в познании этого мира.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-32236) и Отделения химии и наук о материалах РАН (проект № 5.2.2).

Литература

1. Ю.А.Золотов. *Аналитическая химия: проблемы и достижения*. Наука, Москва, 1992
2. В.В.Малахов. *Журн. аналит. химии*, **52**, 790 (1997)
3. Б.С.Христофоров. *Избирательные растворители в вещественном анализе*. СО АН СССР, Новосибирск, 1964
4. Ю.А.Клячко, О.Д.Ларина. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **25**, 681 (1980)
5. В.В.Малахов, А.А.Власов, Л.С.Довлитова. *Журн. аналит. химии*, **59**, 1126 (2004)
6. Х.З.Брайнина. *Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз*. Химия, Москва, 1972
7. О.А.Сонгина, В.А.Захаров. В кн. *Вольтамперометрия органических и неорганических соединений*. Наука, Москва, 1985
8. Л.В.Вилков, Ю.А.Пентин. *Физические методы исследования в химии*. Высшая школа, Москва, 1987
9. И.М.Жарский, Г.И.Новиков. *Физические методы исследования в неорганической химии*. Высшая школа, Москва, 1988
10. Ю.Д.Третьяков. *Успехи химии*, **72**, 731 (2003)
11. В.В.Доливо-Добровольский, Ю.В.Клименко. *Рациональный анализ руд*. Металлургиздат, Свердловск; Москва, 1947
12. Н.А.Филиппова. *Фазовый анализ руд и продуктов их переработки*. Химия, Москва, 1975
13. Б.С.Христофоров, Е.Д.Глотко. *Вещественный анализ продуктов свинцового производства*. СО АН СССР, Новосибирск, 1963
14. М.Н.Федорова, К.С.Криводубская, Г.Н.Осокина, Т.И.Костоусова. *Фазовый химический анализ руд черных металлов и продуктов их переработки*. Недра, Москва, 1972
15. R.S.Young. *Chemical Phase Analysis*. Griffin and Co., London; High Wycombe, 1974
16. Н.Н.Масленицкий, М.Н.Федорова, Р.С.Мильнер, Н.В.Будникова. *Химический фазовый анализ алюминиевого сырья и неметаллических полезных ископаемых*. Недра, Москва, 1983
17. Б.Ирвинг. *Травление полупроводников*. Мир, Москва, 1965
18. V.V.Malachov. *Tagung Festkörperanalytik. Bd. 1. Technische Hochschule, Karl-Marx-Stadt*, 1979
19. Б.Дельмон. *Кинетика гетерогенных реакций*. Мир, Москва, 1972
20. П.Барре. *Кинетика гетерогенных процессов*. Мир, Москва, 1976
21. Г.А.Аксельруд, М.А.Альтшулер. *Введение в капиллярно-химическую технологию*. Химия, Москва, 1983
22. Е.М.Вигдорчик, А.Б.Шейн. *Математическое моделирование непрерывных процессов растворения*. Химия, Ленинград, 1971
23. В.В.Доливо-Добровольский. *Зап. Ленингр. горн. ин-та*, **42**, 3 (1963)
24. Х.К.Оспанов. *Физико-химические основы избирательного растворения минералов*. Недра, Москва, 1993
25. В.В.Малахов. *Завод. лаборатория*, **56**, 1 (1990)
26. Г.В.Остроумов, Г.А.Сидоренко, Л.Н.Любимова. *Журн. аналит. химии*, **43**, 360 (1988)
27. В.В.Малахов. *Докл. АН СССР*, **290**, 1152 (1986)
28. В.В.Малахов. *Журн. аналит. химии*, **44**, 1177 (1989)
29. В.В.Малахов. *Журн. аналит. химии*, **49**, 349 (1994)
30. В.В.Доливо-Добровольский. *Научн.-техн. информ. бюл. ин-та механообр.*, (5), 11 (1956)
31. Н.А.Руднев, И.В.Мелихов, А.М.Тузова. *Журн. аналит. химии*, **28**, 635 (1973)
32. И.В.Мелихов, М.С.Меркулов. *Сокристаллизация*. Химия, Москва, 1975
33. Д.В.Тарасова, В.А.Дзисько, Л.Г.Каракиев, В.В.Малахов, Л.С.Мелехова, Ф.И.Бондаревская, В.Г.Шинкаренко. *Кинетика и катализ*, **13**, 207 (1972)
34. В.В.Малахов, А.А.Власов, Н.Н.Болдырева, Л.С.Довлитова. В кн. *VI Конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2000»*. (Тезисы докладов). Ин-т катализа СО РАН, Новосибирск, 2000. С. 21
35. В.В.Малахов. *Журн. аналит. химии*, **57**, 1029 (2002)
36. A.A.Vlasov, V.V.Malakhov. In *Proceedings of the International Congress on Analytical Chemistry. Vol. 1*. Moscow, 1997. B-12
37. Пат. 2075338 РФ; *Бюл. изобрет.*, (8), 136 (1997)
38. В.В.Малахов, А.А.Власов. *Кинетика и катализ*, **36**, 503 (1995)
39. Р.Баффингтон. *Применение атомно-эмиссионной спектроскопии в высокочастотном разряде для газовой хроматографии*. Мир, Москва, 1994
40. Г.Лукс. *Экспериментальные методы в неорганической химии*. Мир, Москва, 1965
41. П.Эткинс. *Физическая химия*. Мир, Москва, 1980
42. И.Г.Горичев, Н.А.Киприянов. *Журн. физ. химии*, **55**, 2734 (1981)
43. Г.К.Боресков. *Гетерогенный катализ*. Наука, Москва, 1986
44. В.В.Малахов. В кн. *Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии. Материалы II Международного симпозиума*. Краснодар, 2005. С. 56
45. В.В.Малахов, А.А.Власов, И.Г.Васильева, Л.С.Довлитова. В кн. *Актуальные проблемы аналитической химии. Т. 1. (Тезисы докладов Всероссийской конференции)*. Москва, 2002. С. 23
46. С.М.Репинский, С.Ф.Девятова, О.И.Семенова, Л.Л.Свешникова. В кн. *Проблемы физической химии поверхности полупроводников*. Наука, Новосибирск, 1978. С. 87
47. Д.А.Вяхирев, А.Ф.Шушунова. *Руководство по газовой хроматографии*. Высшая школа, Москва, 1975. С. 275
48. V.V.Malakhov. *J. Mol. Catal., A*, **158**, 143 (2000)
49. V.V.Malakhov, A.A.Vlasov, N.N.Boldireva, L.S.Dovlitova. In *Proceedings of the International Congress on Analytical Chemistry. Vol. 1*. Moscow, 1997. P. 24
50. Пат. 2056635 РФ; *Бюл. изобрет.*, (8), 261 (1996)
51. В.В.Малахов. В кн. *Разделение и концентрирование в аналитической химии. Материалы международного симпозиума*. Краснодар, 2002. С. 15
52. В.В.Малахов, Н.Н.Болдырева, А.А.Власов. *Журн. аналит. химии*, **47**, 484 (1992)
53. И.Г.Васильева, Л.С.Довлитова, В.И.Зайковский, В.В.Малахов, И.С.Эдельман, А.С.Степанов, К.С.Александров. *Докл. АН*, **401**, 349 (2005)
54. О.П.Криворучко, Е.К.Дуплищева, В.В.Малахов, Н.Н.Болдырева, С.М.Парамзин, Л.М.Плясова. *Кинетика и катализ*, **31**, 431 (1990)
55. В.М.Бондарева, Т.В.Андрушкевич, О.Б.Лапина, В.В.Малахов, Л.С.Довлитова, А.А.Власов. *Кинетика и катализ*, **41**, 736 (2000)
56. I.G.Vasilyeva, E.N.Ivanova, A.A.Vlasov, V.V.Malakhov. *Mater. Res. Bull.*, **38**, 409 (2003)
57. В.В.Малахов, А.А.Власов, Н.Н.Болдырева, Л.С.Довлитова, Л.М.Плясова, Т.В.Андрушкевич, Т.Г.Кузнецова. *Кинетика и катализ*, **37**, 457 (1996)
58. И.Г.Васильева, Н.Н.Болдырева, О.В.Потапова, В.В.Малахов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (1), 38 (1990)
59. И.Г.Васильева, Л.П.Козеева, В.В.Малахов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (1), 45 (1990)
60. V.V.Malakhov. *Eurasian Chem. Technol. J.*, **3**, 141 (2001)
61. В.В.Малахов, Л.Л.Петров, А.А.Власов, Л.С.Довлитова. В кн. *Второй международный сибирский геоаналитический семинар «Intersibgeochim 2001»*. (Тезисы докладов). Иркутск, 2001. С. 57
62. И.Г.Васильева. *Вестн. Казах. нац. ун-та им. Аль-Фараби*, (3), 23 (2003)
63. I.Vasilyeva, V.Malakhov. In *Proceedings of the 8th European Confer on Solid State Chemistry*. Oslo, 2001. P. 029

64. I.G.Vasilyeva, B.M.Ayupov, A.A.Vlasov, V.V.Malakhov, P.Macaudiere, P.Maestro. *J. Alloys Compd.*, **268**, 72 (1998)
65. Е.А.Тарабан, В.В.Малахов, О.П.Криворучко, Л.М.Плясова, Н.Н.Болдырева. *Журн. неорг. химии*, **36**, 875 (1991)
66. Л.М.Плясова, Т.М.Юрьева, И.Ю.Молина, Т.А.Кригер, А.М.Балагуров, Л.П.Давыдова, В.И.Зайковский, Г.Н.Кустова, В.В.Малахов, Л.С.Довлитова. *Кинетика и катализ*, **41**, 472 (2000)
67. Л.М.Плясова, И.Ю.Молина, Т.А.Кригер, Л.П.Давыдова, В.В.Малахов, Л.С.Довлитова, Т.М.Юрьева. *Кинетика и катализ*, **42**, 139 (2001)
68. T.M.Yurieva, T.P.Minuykova, G.N.Kustova, L.M.Plyasova, T.A.Krieger, M.P.Demeshkina, V.I.Zaikovskii, V.V.Malakhov, L.S.Dovlitova. *Mater. Res. Innovations*, **5**, 74 (2001)
69. Г.А.Зенковец, Г.Н.Крюкова, С.В.Цыбуля, Е.М.Алькаева, Т.В.Андрушкевич, О.Б.Лапина, Е.Б.Бургина, Л.С.Довлитова, В.В.Малахов, Г.С.Литвак. *Кинетика и катализ*, **41**, 628 (2000)
70. А.А.Лысова, А.О.Кузьмин, В.Н.Пармон. *Кинетика и катализ*, **44**, 95 (2003)
71. З.Р.Исмаилов, Д.А.Арендарский, О.А.Кириченко, Г.Б.Баранник, Э.М.Мороз, В.А.Ушаков, В.В.Малахов, Н.Н.Болдырева. *Кинетика и катализ*, **30**, 918 (1989)
72. В.А.Сазонов, Н.А.Прокудина, З.Р.Исмаилов, Н.Н.Болдырева. *Журн. прикл. химии*, **70**, 94 (1997)
73. N.A.Prokudina, V.A.Sazonov, Z.R.Ismagilov, N.N.Boldyreva. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **60**, 251 (1997)
74. О.В.Гончарова, Л.Б.Авдеева, В.Б.Фенелонов, Л.М.Плясова, В.В.Малахов, Г.С.Литвак, А.А.Власов. *Кинетика и катализ*, **36**, 293 (1995)
75. В.М.Бондарева, Т.В.Андрушкевич, Н.Н.Чумаченко, Р.И.Максимовская, Л.М.Плясова, В.В.Малахов, Л.С.Довлитова, Е.Б.Бургина, Г.С.Литвак. *Кинетика и катализ*, **41**, 245 (2000)
76. Л.А.Исупова, С.В.Цыбуля, Г.Н.Крюкова, Г.М.Аликина, Н.Н.Болдырева, А.А.Власов, О.И.Снегуренко, В.П.Иванов, В.Н.Коломийчук, В.А.Садыков. *Кинетика и катализ*, **43**, 140 (2002)
77. L.S.Isupova, S.V.Tsybulya, G.N.Kryukova, G.M.Alikina, N.N.Boldyreva, I.S.Yakovleva, V.P.Ivanov, V.A.Sadykov. *Solid State Ionics*, **141–142**, 417 (2001)
78. L.S.Isupova, G.M.Alikina, S.V.Tsybulya, N.N.Boldyreva, G.N.Kryukova, I.S.Yakovleva, V.A.Sadykov. *Int. J. Inorg. Mater.*, **3**, 559 (2001)
79. I.S.Yakovleva, L.S.Isupova, S.V.Tsybulya, A.V.Chernysh, N.N.Boldyreva, G.M.Alikina, V.A.Sadykov. *J. Mater. Sci.*, **39**, 5517 (2004)
80. Л.А.Исупова, И.С.Яковлева, С.В.Цыбуля, Г.Н.Крюкова, Н.Н.Болдырева, Г.М.Аликина, В.А.Рогов, А.А.Власов, В.А.Садыков. *Химия в интересах устойчивого развития*, **10**, 77 (2002)
81. L.S.Isupova, G.M.Alikina, S.V.Tsybulya, F.N.Salanov, N.N.Boldyreva, E.S.Rusina, I.A.Ovsyannirova, V.A.Rogov, R.V.Bunina, V.A.Sadykov. *Catal. Today*, **75**, 305 (2002)
82. L.S.Isupova, Yu.Yu.Tanashev, I.V.Kharina, E.M.Moroz, G.S.Litvak, N.N.Boldyreva, E.A.Paukshtis, E.B.Burgina, A.A.Budneva, A.N.Shmakov, N.A.Rudina, V.Yu.Kruglyakov, V.N.Parmon. *Chem. Eng. J.*, **107**, 163 (2005)
83. L.G.Detusheva, M.A.Fedotov, L.I.Kuznetsova, A.A.Vlasov, V.A.Likhoblov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **59**, 367 (1996)
84. Л.Г.Детушева, М.А.Федотов, Л.И.Кузнецова, А.А.Власов, В.А.Лихолобов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 914 (1997)
85. Л.Г.Детушева, Л.И.Кузнецова, В.А.Лихолобов, А.А.Власов, Н.Н.Болдырева, С.Г.Порываев, В.В.Малахов. *Коорд. химия*, **25**, 611 (1999)
86. Л.Г.Детушева, Л.И.Кузнецова, М.А.Федотов, В.А.Лихолобов, Л.С.Довлитова, А.А.Власов, В.В.Малахов. *Коорд. химия*, **27**, 890 (2001)
87. Л.Г.Детушева, Л.И.Кузнецова, Л.С.Довлитова, В.А.Лихолобов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 354 (2003)
88. Л.Г.Детушева, Л.И.Кузнецова, М.А.Федотов, Л.С.Довлитова, А.А.Власов, В.А.Лихолобов, В.В.Малахов. *Журн. неорг. химии*, **48**, 1835 (2003)
89. L.Isaenko, I.Vasilyeva, A.Yelisseyev, S.Lobanov, V.Malakhov, L.Dovlitova. *J. Cryst. Growth*, **218**, 313 (2000)
90. I.Vasilyeva, V.Malakhov, L.Dovlitova, H.Bach. *Mater. Res. Bull.*, **34**, 81 (1999)
91. Л.Г.Козеева, И.Г.Васильева, В.П.Шабурова, А.Я.Рояк, Н.А.Подберезская, С.А.Громилов. *Завод. лаборатория*, **56**, 28 (1990)
92. Л.П.Козеева, М.Ю.Каменева, Н.В.Подберезская, И.Г.Васильева, Н.В.Куратьева, Д.Ю.Наумов, В.А.Надолинный, В.Е.Федоров. *Журн. структ. химии*, **45**, 268 (2004)
93. I.Vasilyeva, A.Vlasov, V.Malakhov. In *Proceedings of the IVth International Workshop on Chemistry and Technology of High Temperature Superconductors*. Moscow, 1995. P. 92
94. I.G.Vasilyeva. In *Proceedings of the International Symposium*. Krakow, 1994. P. 120
95. Т.Н.Кольцова, Г.Д.Нипан. *Журн. неорг. химии*, **41**, 1944 (1996)
96. Н.Ф.Захарчук, И.Г.Васильева. В кн. *Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников. Т. 3. Материалы I Межгосударственной конференции*. Харьков, 1993. С. 57
97. B.A.Kolesov, N.F.Zakharchuk, I.G.Vasilyeva, L.I.Yudanova, L.P.Koseeva, S.A.Gromilov, M.A.Starikov. *Solid State Commun.*, **84**, 645 (1992)
98. A.P.Nemudry, B.B.Bokhonov, S.S.Shatskaya, V.V.Boldyrev, I.G.Vasilyeva, N.F.Zakharchuk. *Physica C (Amsterdam)*, **211**, 366 (1993)
99. И.Г.Васильева, А.А.Власов, Я.И.Гибнер, В.В.Малахов. *Докл. АН*, **324**, 596 (1992)
100. I.G.Vasilyeva, A.A.Vlasov, V.V.Malakhov, M.R.Predtechensky. *Thin Solid Films*, **292**, 85 (1997)
101. A.V.Bulgakov, M.R.Predtechensky, A.P.Mayorov. *Appl. Surf. Sci.*, **96–98**, 159 (1996)
102. И.Г.Васильева, Б.В.Редди, Н.Н.Болдырева, И.Н.Куропятник, А.И.Романенко, В.В.Малахов. *Сверхпроводимость: физика, химия, технология*, **3**, 2608 (1990)
103. B.V.Reddi, I.G.Vasilyeva, A.I.Romanenko, V.V.Malakhov. *Bull. Mater. Sci.*, **14**, 291 (1991)
104. I.Vasilyeva, J.Zhu, T.Shilkina, Ya.Gibner, T.Kuropyatnik, S.Gromilov, V.Malakhov. *Mater. Res. Bull.*, **26**, 255 (1991)
105. A.N.Vasil'ev. *JETP Lett.*, **69**, 876 (1999)
106. A.N.Vasil'ev. *Physica B: Condens. Matter*, **284–288**, 1619 (2002)
107. A.V.Prokofiev, I.G.Vasilyeva, V.N.Ikorskiy, V.V.Malakhov, I.P.Asanov, W.Assmus. *J. Solid State Chem.*, **177**, 3131 (2004)
108. A.V.Prokofiev, I.G.Vasilyeva, W.Assmus. *J. Cryst. Growth*, **275**, 2031 (2005)
109. B.Jeyadevan, K.Tothji, K.Makatsuka, A.Narayanasamy. *J. Magn. Magn. Mater.*, **217**, 99 (2000)
110. И.Г.Васильева. В кн. *Труды 10-го Международного Симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов»*. Т. 1. Ростов-на-Дону, 2007. С. 103
111. I.G.Vasilyeva, D.A.Sychev, V.V.Malakhov. In *Digest Reports of the XVIth International Synchrotron Radiation Conference*. Novosibirsk, 2006. P. 36
112. J.B.Romanova, L.I.Ryabinkina, N.V.Volkov, G.A.Petrakovsky, V.V.Sokolov, I.G.Vasilyeva. *Phys. Met. Metallogr.*, **99**, 573 (2005)
113. L.Isaenko, I.Vasilyeva, S.Lobanov, A.Yelisseyev. *J. Cryst. Growth*, **275**, 217 (2005)
114. I.G.Vasilyeva. *J. Alloys Compd.*, **323–324**, 34 (2001)
115. I.G.Vasilyeva. In *Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol. 32*. Elsevier, Amsterdam; London; New York; Oxford; Paris; Shannon; Tokyo, 2001. P. 573
116. И.Г.Васильева. *Журн. физ. химии*, **80**, 2068 (2006)

117. V.G.Bessergenev, E.N.Ivanova, Yu.A.Kovalevskaya, S.A.Gromilov, V.N.Kirichenko, S.M.Zemskova, I.G.Vasilieva. *Mater. Res. Bull.*, **30**, 1393 (1995)
118. V.G.Bessergenev, E.N.Ivanova, Yu.A.Kovalevskaya, I.G.Vasilieva, V.L.Varand, S.M.Zemskova, S.V.Larionov, B.A.Kolesov, B.M.Ayupov, V.A.Logvinenko. *Mater. Res. Bull.*, **32**, 1403 (1997)
119. О.В.Шакирова, Ю.Г.Шведенков, Д.Ю.Наумов, Н.Ф.Бейзель, Л.А.Шелудякова, Л.С.Довлитова, В.В.Малахов, Л.Г.Лавренова. *Журн. структ. химии*, **43**, 649 (2002)
120. О.Г.Шакирова, Л.Г.Лавренова, Ю.Г.Шведенков, В.А.Варнек, Н.Ф.Бейзель, О.С.Аристов, Л.С.Довлитова, В.В.Малахов. В кн. *XX Международная Чугаевская конференция по координационной химии*. Ростов-на-Дону, 2001. С. 493
121. А.Г.Окунев, В.Е.Шаронов, А.В.Губарь, И.Г.Данилова, Е.А.Паукштис, Э.М.Мороз, Т.А.Кригер, В.В.Малахов, Ю.И.Аристов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 343 (2003)
122. Л.Г.Гордеева, С.И.Глазнев, В.В.Малахов, Ю.И.Аристов. *Журн. физ. химии*, **77**, 2048 (2003)
123. L.G.Gordeeva, I.S.Glaznev, E.V.Savchenko, V.V.Malakhov, Yu.I.Aristov. *J. Colloid Interface Sci.*, **301**, 685 (2006)
124. Л.Г.Гордеева, А.В.Губарь, Л.М.Плясова, В.В.Малахов, Ю.И.Аристов. *Кинетика и катализ*, **46**, 780 (2005)
125. В.Г.Пономарева, Г.В.Лаврова, В.В.Малахов, Л.С.Довлитова. *Неорг. матер.*, **42**, 1223 (2006)
126. V.V.Malakhov, L.S.Dovlitova, A.A.Vlasov, N.N.Boldireva. In *Proceedings of the Vth International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying*. Novosibirsk, 2006. P. 88
127. В.В.Малахов, Л.С.Довлитова, А.А.Власов, Н.Н.Болдырева. *Химия в интересах устойчивого развития*, **15**, 117 (2007)
128. G.V.Golubkova, O.I.Lomovsky, A.A.Vlasov, L.S.Dovlitova, E.Y.Belyev, V.V.Malakhov. *J. Alloys Compd.*, **1–2**, 131 (2000)
129. G.V.Golubkova, O.I.Lomovsky, Y.S.Kvon, A.A.Vlasov, A.L.Chuvilin. *J. Alloys Compd.*, **351**, 101 (2003)
130. H.L.Castricum, V.V.Malakhov, T.M.Yurieva, H.Bakker, E.K.Poels. In *Proceedings of the Russian-Dutch Workshop. Catalysis For Sustainable Development*. Novosibirsk, 2002. P. 186
131. Н.В.Косова, Е.Г.Аввакумов, В.В.Малахов, Е.Т.Девяткина, Л.С.Довлитова, В.В.Болдырев. *Докл. АН*, **356**, 350 (1997)
132. V.V.Malakhov, L.L.Petrov, A.A.Vlasov, L.S.Dovlitova. *Spectrochim. Acta, Part B*, **58**, 373 (2003)
133. В.В.Малахов, А.А.Власов, И.А.Овсянникова, Л.М.Плясова, И.Л.Краевская, С.В.Цыбуля, В.Г.Степанов. В кн. *Феномен алтайских мумий*. (Под ред. А.П.Деревянко, В.И.Молодина). Ин-т археологии и этнографии СО РАН, Новосибирск, 2000. С. 162
134. В.В.Малахов, А.А.Власов, И.Л.Краевская, Л.С.Довлитова. В кн. *Костюм и текстиль пазырыкцев Алтая (IV–III вв. до н.э.)*. ИНФОЛИО, Новосибирск, 2005. С. 198
135. Н.В.Полосьмак, Л.П.Кундо, Г.Г.Балакина, В.И.Маматюк, В.Г.Васильев, Е.В.Карпова, В.В.Малахов, А.А.Власов, И.Л.Краевская, Л.С.Довлитова, Е.А.Королюк, Е.Г.Царева. *Текстиль из замерзших могил Горного Алтая IV–III вв. до н.э. Опыт междисциплинарного исследования*. Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2006
136. I.G.Vasilyeva, V.V.Malakhov. In *Book of Abstracts of the XVth International Conference X-Ray Diffraction and Crystal Chemistry of Minerals*. Sankt-Petersburg, 2003. P. 56
137. В.П.Иванов, С.Н.Трухан, Д.И.Кочубей, К.П.Куценогий, В.И.Макаров. *Химия в интересах устойчивого развития*, **14**, 449 (2006)
138. В.В.Малахов, А.А.Власов, Н.Н.Болдырева, Л.С.Довлитова, С.Г.Пушкин. *Химия в интересах устойчивого развития*, **3**, 253 (1995)
139. V.N.Parmon. *Colloids Surf., A*, **151**, 351 (1999)
140. В.В.Малахов, А.А.Власов, Л.С.Довлитова. *Химия в интересах устойчивого развития*, **10**, 643 (2002)
141. В.В.Малахов, Л.С.Довлитова, А.А.Власов, Н.Н.Болдырева. В кн. *Анализ объектов окружающей среды. (Тезисы докладов VI Всероссийской конференции)*. Самара, 2006. С. 145
142. А.А.Годовиков. *Минералогия*. Недра, Москва, 1975
143. V.M.Bondareva, T.V.Andrushkevich, G.I.Aleshina, R.I.Maksimovskaya, L.M.Plyasova, L.S.Dovlitova, E.B.Burgina. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **88**, 183 (2006)
144. V.M.Bondareva, T.V.Andrushkevich, G.I.Aleshina, L.M.Plyasova, L.S.Dovlitova, O.B.Lapina, D.F.Khabibulin, A.A.Vlasov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **87**, 377 (2006)
145. T.V.Andrushkevich, G.Ya.Popova, G.I.Aleshina, L.M.Plyasova, Y.A.Chesalov, V.V.Malakhov, L.S.Dovlitova, M.L.Khratov. В кн. *Механизмы каталитических реакций. Т. 2. (Тезисы докладов VII Российской конференции)*. Санкт-Петербург, 2006. С. 7
146. Ф.Сабадвари, А.Робинсон. *История аналитической химии*. Мир, Москва, 1984

STOICHIOMETRY AND CHEMICAL METHODS OF PHASE ANALYSIS OF MULTIELEMENT MULTIPHASE COMPOUNDS AND MATERIALS

V.V.Malakhov, I.G.Vasilyeva

G.K.Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

5, Prosp. Acad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330–8056

A.V.Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

3, Prosp. Acad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330–9489

The problems and achievements in the determination of the phase composition of solid multielement multiphase inorganic compounds are considered. The problems of theory, methodology and practical use of two chemical methods of phase analysis, selective dissolution and standard-free stoichiographic dissolution are discussed. The unique potential of stoichiography and differentiating dissolution method, which allows one to overcome many limitations and difficulties typical of modern phase analysis techniques, are demonstrated. Examples of using differentiating dissolution for the phase analysis of diverse compounds and functional materials are given.

Bibliography — 146 references.

Received 5th July 2007