

Ю.А. Золотов

**РОССИЙСКИЙ ВКЛАД
В АНАЛИТИЧЕСКУЮ
ХИМИЮ**

Москва

2017

УДК 543
ББК 24.4
3-81

3-81 Ю.А. Золотов

Российский вклад в аналитическую химию

М.: ИП Лысенко А.Д. PRESS-BOOK.RU, 2017. — 190 с.: ил.

ISBN 978-5-9500612-5-7

Российские ученые значительно обогатили аналитическую химию как науку и химический анализ как ее приложение. Обога- тили рядом новых методов, приемов, общих подходов, не говоря уже об огромном числе конкретных методик. В числе новых мето- дов и методических решений – хроматография, электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия, рентгеновская оптика Кума- хова, эффект Шпольского в люминесцентном анализе, важные нова- ции в масс-спектрометрии. Все эти инновации широко используются. Другие оригинальные разработки находятся на пути к мировому при- знанию; это, например, хроматомембранный и стехиографический методы. В российских лабораториях накоплен большой опыт анализа минерального сырья, высокочистых веществ, веществ специального назначения.

Книга представляет интерес для всех, кого интересует развитие науки в стране, для химиков, физиков и других специалистов, связан- ных с химическим анализом, для аспирантов и студентов химических специальностей.

УДК 543
ББК 24.4
3-81

ISBN 978-5-9500612-5-7

© Золотов Юрий Александрович, 2017

Содержание

Предисловие.....	7
Глава 1	
Спектроскопические методы	9
1.1. Общие замечания.....	9
1.2. Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия.....	10
1.3. Люминесцентный анализ	15
1.4. Усовершенствованный двухструйный дуговой плазмотрон и другие работы по атомно-эмиссионному анализу.....	23
1.5. Рентгеновская поликапиллярная оптика.....	25
1.6. Рентгенорадиометрический метод и его использование.....	29
1.7. Другие спектроскопические методы	31
Глава 2	
Масс-спектрометрические и близкие к ним методы.....	39
2.1. Общие замечания	39
2.2. Масс-рефлектрон	40
2.3. Ортогональный ввод непрерывного пучка ионов	45
2.4. Орбитальная ионная ловушка Орбитрэп	45
2.5. Ионизация электрораспылением (метод ЭРИАД).....	48
2.6. Ионно-молекулярные реакции как путь к химической ионизации	51
2.7. Вторично-ионная масс-спектрометрия и бомбардировка быстрыми атомами.....	54
2.8. Фотоионизация при атмосферном давлении.....	56
2.9. Масс-спектрометрия отрицательных ионов, образованных в результате резонансного захвата электронов	59
2.10. В погоне за сверхвысоким разрешением	60
2.11. Спектрометрия приращения ионной подвижности	62
Глава 3	
Хроматографические методы	67
3.1. Общие замечания	67

3.2. Рождение хроматографии.....	68
3.3. Тонкослойная хроматография.....	69
3.4. Развитие газовой хроматографии	72
3.5. Жидкостно-газовая хроматография и хроматомембранные методы.....	81
3.6. Энантиоселективная лигандообменная хроматография	84
3.7. Критическая хроматография полимеров	88
3.8. Поликapиллярные и монолитные хроматографические колонки ..	90
3.9. Противоточная хроматография для неорганического анализа.....	91
3.10. Другие работы в области хроматографии.....	92
Глава 4	
Электрохимические методы.....	99
4.1. Общие замечания	99
4.2. Ионоселективные электроды и электронный язык	100
4.3. Вольтамперометрия, особенно инверсионная.....	103
4.5. Другие достижения в области электрохимических методов	108
Глава 5	
Химические методы анализа	112
5.1. Общие замечания	112
5.2. Некоторые химические реакции	113
5.3. Определение элементов с использованием органических реагентов.....	116
5.4. Развитие титриметрических методов.....	122
5.5. Кинетические методы	123
5.6. Другие химические методы.....	126
Глава 6	
Методы разделения и концентрирования (без хроматографических)	128
6.1. Общие замечания	128
6.2. Методология аналитического концентрирования.....	130
6.3. Жидкость-жидкостная экстракция	132

6.4. Новые сорбенты и их применение для концентрирование	134
6.5. Капиллярный изотахофорез и другие методы.....	138
Глава 7	
Различные методы.....	142
7.1. Общие замечания.....	142
7.2. Стехиографический метод дифференционного растворения	143
7.3. Метод молекулярных ядер конденсации	145
7.4. Тест-методы	148
7.5. Расшифровка структур органических соединений по спектроскопическим данным	149
7.6. Полупроводниковые газовые сенсоры.....	150
7.7. Некоторые другие оригинальные приборы и устройства	152
Глава 8	
Анализ конкретных объектов. Аналитическая химия отдельных аналитов и их групп	155
8.1. Общие замечания	155
8.2. Атомные материалы	155
8.3. Материалы для микроэлектроники и другие высокочистые вещества.....	162
8.4. Редкие элементы, платиновые металлы	165
8.5. Объекты окружающей среды	167
8.6. Другие объекты анализа и аналиты.....	171
8.7. Обеспечение качества химического анализа	171
Глава 9	
Учебники. Журналы. История и методология аналитической химии. Популяризация этой науки	175
9.1. Общие замечания	175
9.2. Учебники и справочники. Серийные издания	176
9.3. Журналы.....	177
9.4. Работы по истории и методологии аналитической химии.....	178
9.5. Пропаганда и популяризация аналитической химии.....	181

Организационный вклад	183
10.1. Общие замечания.....	183
10.2. Работа в международных организациях.....	183
10.3. Работа в международных журналах.....	185
10.4. Организация международных конференций.....	185
10.5. Кадровый вклад	186
10.6. Организация исследований в России	188

Предисловие

Настоящая наука интернациональна, ее достижения – всеобщая ценность, они не знают межгосударственных границ. Конечно, это прежде всего относится к фундаментальной науке, но и в значительной степени к прикладной тоже, во всяком случае пока не появляются препятствия, связанные с военной или коммерческой тайной. Тем не менее любая страна гордится своими успехами в науке и почитают своих выдающихся ученых, особенно первооткрывателей.

С признанием же научного приоритета бывают, как известно, некоторые проблемы. Правда, имеются первооткрыватели, которым достаточно самим знать, что они были первыми, общее признание их не очень интересует. Однако таких исследователей очень немного, в большинстве случаев существует стремление показать и доказать оригинальность своей работы, и вопрос признания приоритета становится существенным. Объективные заключения о том, кто был первым, могут делать историки науки, но они добиваются отнюдь не до всех важных новаций; да и специалистов по истории тех или иных конкретных наук обычно не так уж много; к тому же надо хорошо знать сам предмет, саму науку. Лучше всего происхождение методов, обобщений, идей и т.д. знают самые продвинутые и, как правило, уже немолодые исследователи, работающие в определенной узкой области.

Но это знание касается, с одной стороны, не очень древних достижений, а с другой, история интересует далеко не всех активно работающих ученых, их больше волнуют проблемы переднего края науки, собственная исследовательская работа с её поглощающими всё внимание задачами сегодняшнего дня. И им не до истории, для них она дело десятое.

Однако все-таки необходимо воздавать должное тем, кто этого заслуживает. Кроме того, признание открытий имеет большое значение для коллектива, для региона (учреждения, города, страны),

где работает или работал первооткрыватель, для распределенного научного сообщества, к которому он принадлежит или принадлежал. У членов такого коллектива, сообщества и т.д. появляется естественная гордость, чувство сопричастности к большому делу, рождающееся стремление быть не хуже, а это мощные стимулирующие факторы. Поэтому надо разбираться и оценивать ученых по их заслугам.

В этой книге такая попытка разобраться и оценить сделана в отношении тех, кто развивал и развивает аналитическую химию в России. Книга состоит из десяти глав и охватывает, как кажется, основные методы и направления.

Буду благодарен за сообщения о пропусках, неточностях в фактическом материале, о не вполне правильных оценках, я ведь не являюсь специалистом по всем упомянутым методам и направлениям. Хотел бы также выразить искреннюю благодарность тем коллегам, которые прочли интересующие их главы и высказали свои предложения и критические замечания. Это доктора наук Г.К. Будников, А.Т. Лебедев, И.А. Ревельский, Г.И. Цизин, кандидат химических наук А.И. Каменев. И большое спасибо Ольге Игоревне Поповой и Наталье Владимировне Грачевой за помощь в подготовке рукописи к печати.

Ю.А. Золотов

Глава 1

Спектроскопические методы

1.1. Общие замечания

К спектроскопическим относят методы анализа, основанные на использовании излучений всего электромагнитного спектра – от гамма-лучей до радиоволн. Все эти методы в той или иной степени развивались и развиваются в России, но основополагающий или по крайней мере существенный вклад внесен лишь в некоторые из них.

В области атомно-эмиссионного анализа это усовершенствованный двухструйный дуговой плазмотрон как источник возбуждения спектра, не получивший особенно широкого распространения, но имеющий ряд существенных достоинств для анализа твердых сыпучих проб. Может быть также упомянут так называемый метод просыпки – способ полуколичественного анализа порошков.

В области атомно-абсорбционной спектрометрии – создание Б.В. Львовым электротермического варианта метода; это достижение общеизвестно, приоритет Львова не оспаривается.

В области оптического молекулярного абсорбционного анализа следует отметить вклад в фотометрический элементный анализ; этот вклад заключается в создании, изучении и широком использовании органических аналитических реагентов для фотометрии, главным образом комплексообразующих. Один из наиболее известных реагентов – Арсенazo III (С.Б. Саввин). В этой сфере в 1950-1980 гг. работало много российских аналитиков.

В области люминесцентного анализа существенный вклад сделан С.И. Вавиловым (понятие о квантовом выходе, аналитические методы), Э.В. Шпольским (известный эффект Шпольского),

Е.А. Божевольновым и другими.

В области рентгеновских методов должна быть отмечена рентгеновская оптика М.А. Кумахова (линза Кумахова), ныне используемая в ряде приборов. Эти и некоторые другие достижения подробнее рассмотрены ниже.

Российские аналитики мало занимались и занимаются колебательной спектроскопией и её использованием в химическом анализе. Исключением, пожалуй, является использование инфракрасной спектрометрии в ближней области. Метод применяют для анализа сельскохозяйственной продукции, фармацевтических препаратов и некоторых других объектов. Выпускаются и соответствующие приборы, особенно фирмой «Люмэкс» в Петербурге (серия БИК). Работы по радиоспектроскопии (ЯМР, ЭПР, ЯКР) проводят обычно не аналитики, а другие специалисты, например химики-органики или физико-химики.

В 1940-1970 гг. в Академии наук СССР функционировала Комиссия по спектроскопии, которая многое сделала для развития атомно-эмиссионного и других методов, для их популяризации и практического использования. Комиссию возглавляли Г.С. Ландсберг, С.Л. Мандельштам и другие известные ученые; комиссия имела даже собственную лабораторию, на базе которой впоследствии был создан Институт спектроскопии АН СССР и несколько научных советов. В настоящее время Комиссия по спектроскопическим методам Научного совета РАН по аналитической химии регулярно созывает конференции, посвященные этим методам анализа.

Следует также вспомнить, что метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) открыт Е.К. Завойским в Казани в 1944 г., а рамановскую спектроскопию создали одновременно с К. Раманом, Г.С. Ландсберг и Л.И. Мандельштам (1928 г.).

1.2. Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия

В 1974 г. в Москве Борису Владимировичу Львову была вручена Золотая медаль журнала *Talanta*, для вручения медали в СССР тогда приехал редактор журнала М. Уильямс. Это была первая награда Б.В. Львова как создателя электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии, потом были и другие. Были и приглашения на

конференции с докладами, в университеты с лекциями и т.д. Приоритет Б.В. Львова в разработке атомно-абсорбционного метода с графитовым атомизатором общепризнан.

Об истории создания метода подробно написал сам автор [1].

«Поступив в начале 1955 г. на место младшего научного сотрудника в Государственный институт прикладной химии (ГИПХ) в Ленинграде, я оказался на много лет связанным со спектральным анализом материалов, меченных радиоактивными и стабильными изотопами. Подрабатывая написанием рефератов в Реферативном журнале «Химия», в конце 1955 г. я случайно натолкнулся на статью Уолша [2]. Возможность разработки метода абсолютного анализа, свободного от необходимости применения стандартных образцов состава, о которой упомянул Уолш, показалась мне настолько привлекательной, что я решил посвятить все свободное от основных обязанностей время этой проблеме. Летом 1956 г., воспользовавшись своим отпуском и отсутствием в лаборатории других сотрудников, я провел первые опыты по визуальному наблюдению абсорбции D-линий натрия. Для этого была использована разборная трубка с полым катодом, собранная мною для проведения изотопного анализа, графитовая трубчатая печь, нагреваемая на стенде для фракционной отгонки легколетучих примесей из труднолетучих основ, и призменный монохроматор. Впечатление от постепенного затухания и полного исчезновения ярких линий натрия по мере нагрева печи оказалось столь потрясающим, что определило на многие годы мои научные интересы и во многом мою личную жизнь.

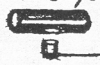
17. 10. 1956г.
 Чтобы избежать выноса пара катиона
 термическом расширении газа от 1800° до 3000°
 (т.е. на $\frac{2}{3}$), необходимо закладывать
 вес-во при разогревании кюветы, но
 как? На угольной подложке 

Рис. 1.1. Запись в рабочей тетради Б.В. Львова, сделанная 17 октября 1956 года о первых экспериментах по электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии.

Реакция сотрудников спектральной лаборатории была далеко не вдохновляющей. Даже известный в стране спектроаналитик Г.И. Кибисов, курировавший на первых шагах мою деятельность в институте, многократно выражал озабоченность по поводу моего рискованного увлечения.

Тем не менее в течение года мне удалось собрать весьма громоздкую лабораторную установку для проведения количественных измерений. Выбор изотермической печи (графитовой кюветы) в качестве атомизатора, как видно из заметок в рабочем журнале (рис. 1.1), был достаточно осознанным. Было нетрудно сообразить, что АА измерение абсолютной величины аналитического сигнала является лишь первым условием абсолютного анализа. Другая проблема заключалась в создании подходящей техники атомизации, способной гарантировать полное испарение пробы, атомизацию и удержание паров в определенном объеме внутри печи (наподобие кюветы в абсорбционной молекулярной спектрофотометрии).

На этой установке (рис. 1.2) удалось продемонстрировать несомненные преимущества графитовой кюветы перед пламенем в чувствительности, охвате определяемых элементов (пламя C_2H_2 / N_2O было еще не известно) и даже в возможности абсолютного анализа. Эти результаты были доложены на Всесоюзном съезде по спектроскопии в октябре 1958 г. в Москве и опубликованы в 1959 г. в Инженерно-физическом журнале [3, 4]. Однако ощутимого интереса к этому методу среди спектроаналитиков не проявилось. За 6 лет (1960-1965 гг.), по данным Института научной информации (ISI, Филадельфия), работы [3, 4] цитировались лишь трижды. Отчасти это объяснялось малой известностью журнала среди спектроаналитиков. Несколько больше (11 раз за 4 года) цитировалась статья [5], опубликованная в 1961 г. в *Spectrochimica Acta*. Тем не менее даже ведущие спектроскописты страны (Прокофьев, Зайдель, Мандельштам, Недлер и др.) были достаточно сдержаны (скорее критичны) в оценке перспектив метода. Лишь через 6 лет после начала исследований мне удалось не без труда защитить кандидатскую диссертацию.

Исследования сдерживало не только отсутствие моральной поддержки со стороны научной общественности, но и то, что в течение 10 лет я был вынужден работать в одиночку, без помощи других сотрудников («инициативная» тема никак не вписывалась в

официальную тематику института). Все приходилось делать самому – от конструирования камер для использования графитовой кюветы до вытачивания расходных графитовых деталей (печей, контактов и электродов). К тому же ГИПХ, связанный с оборонными исследованиями ракетных топлив, был полностью закрыт для посторонних (особенно иностранцев). Сотрудники института под угрозой увольнения или более строгих санкций не имели права выезжать за границу, встречаться или переписываться с иностранцами, публиковаться за рубежом без разрешения министерства и т.д. Это также не способствовало обмену идеями и совершенствованию метода.

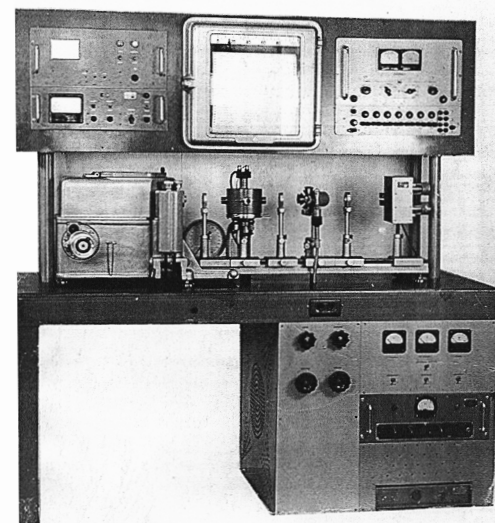


Рис. 1.2. Одно из первых устройств Б.В. Львова, реализующее электротермический вариант атомно-абсорбционной спектрометрии.

Несмотря на это, в течение десятилетних усилий мне удалось существенно усовершенствовать технику и процедуру анализа. Впервые в ААС были применены безэлектродные разрядные лампы для большой группы легколетучих элементов, предложено и использовано покрытие печей пиролизным графитом и повышенное давление аргона в атомизаторе. Дуговой подогрев электрода с пробой был заменен простым омическим, предложен и обоснован метод измерения интегральной абсорбции (площади импульса). Впервые в ЭТ ААС применена автоматическая схема учета неселективных спектральных помех с помощью дейтериевой лампы. Эти

усовершенствования были описаны в цикле статей [5] и в монографии [6], переработанной и переведенной на английский [7], а также воплощены в конструкции лабораторного АА спектрофотометра с графитовой кюветой.

Важной вехой в дальнейшем становлении ЭТ ААС явилась публикация в 1966 г. статья Ганса Массмана [8], работавшего в Институте спектроскопии и прикладной спектроскопии в Дортмунде. Любопытны обстоятельства, способствовавшие появлению его интереса к ЭТ атомизатору (ЭТА). Оказавшись участником Второй мировой войны, он провел несколько послевоенных лет в лагере военнопленных под Москвой, где выучил русский язык. По возвращению в Германию это позволило ему ранее, чем кому-либо другому за рубежом, познакомиться с первыми русскими публикациями автора [4, 5]. Будучи большим прагматиком, нежели его предшественник, Массман существенно упростил конструкцию печи и процедуру анализа, заменив испарение пробы в изотермическую печь с помощью дополнительного электрода на испарение пробы со стенки печи в процессе ее нагрева...»

Львов Борис Владимирович родился 09.07.1931 г. Окончил Ленинградский государственный университет (1955). Доктор физико-математических наук, профессор. Заведовал кафедрой аналитической химии Санкт-Петербургского государственного политехнического университета Петра Великого. Почётный доктор университета Стратклайд (г. Глазго, Великобритания), член редакционных советов ряда международных журналов, работал в ряде комиссий IUPAC. Почетный член Научного совета РАН по аналитической химии (НСАХ). Присуждены награды: Золотая медаль журнала «Talanta» (1974), медаль им. кардинала Леме Католического университета Рио-де-Жанейро (1988), премия Джеймса Уотерса, премия Бунзена-Кирхгофа Германского химического общества, медаль Маркуса Марси Чешского спектроскопического общества, Золотая медаль XXX Международного коллоквиума по спектроскопии, премия НСАХ (рис. 1.3).

Область научных интересов: атомно-абсорбционная спектроскопия. Создатель электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (ЭТААС). Предложена идея атомизации веществ, основанной на полном испарении пробы в миниатюрной графитовой печи, внесено много других технических и мето-

дических усовершенствований, обеспечивших высокую чувствительность и правильность анализа. Развита теория ЭТААС и предложены пути применения метода в фундаментальных исследованиях. Предложен и обоснован новый подход к интерпретации кинетики и механизма реакций разложения, основанный на газификации соединений с одновременной конденсацией труднолетучих продуктов разложения. Предложен газокаталитический механизм восстановления оксидов углеродом. Автор более 300 научных работ, в том числе двух книг.

В первых серийных приборах, реализовавших электротермический вариант атомно-абсорбционной спектрометрии и выпущенных фирмой Perkin Elmer, была использована печь Массмана. Однако матричные эффекты, связанные с применением этой печи, были слишком велики, и через некоторое время Б.В. Львов осуществил усовершенствование – он ввел в электротермический атомизатор небольшую платформу (рис. 1.4), улучшившую условия проведения анализа, его точность и чувствительность [9]. Платформа была использована очень широко под названием «платформа Львова».

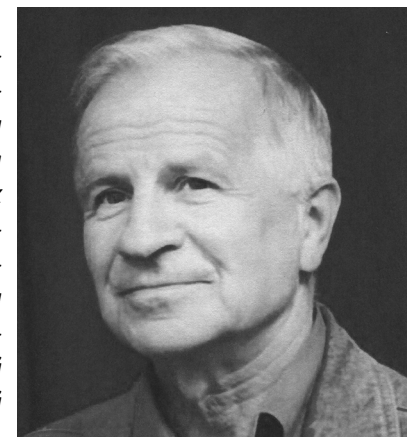


Рис. 1.3. Борис Владимирович Львов (род. 9 июля 1931 г.), создатель электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии. В течение многих лет заведовал кафедрой аналитической химии Петербургского политехнического университета Петра Великого. Наиболее цитируемый российский аналитик.

1.3. Люминесцентный анализ

Основы люминесценции как явления были заложены Дж.Г. Стоксом (1819—1903). Для химического анализа люминесценцию стали активно использовать с середины XX века. В развитии и применении люминесцентного анализа многое сделали физики и химики, работавшие в СССР.

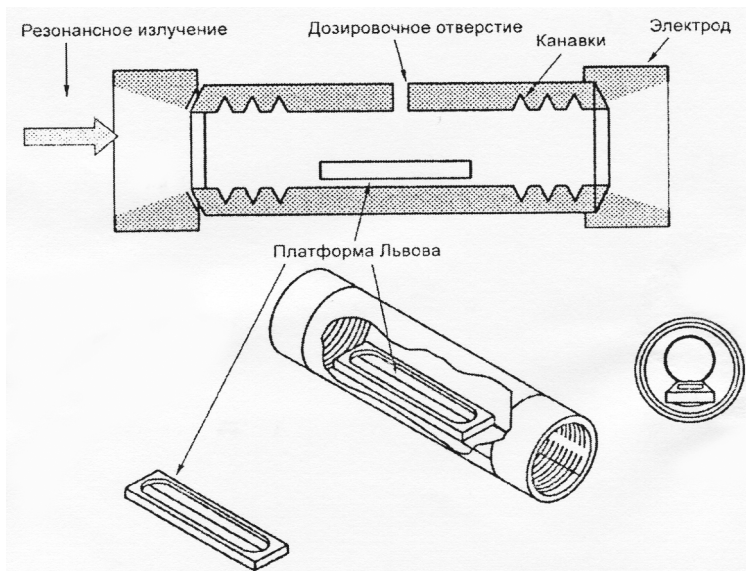


Рис. 1.4. Печь Массмана с платформой Львова.

Важный вклад в физические основы люминесцентного анализа внес С.И. Вавилов. Им измерен выход флуоресценции как функция длины волны возбуждающего света. Он исследовал, как изменяется отношение энергии флуоресцентного излучения к поглощенной световой энергии, если возбуждать флуоресценцию светом разной длины волны. Оказалось, что энергетический выход линейно растет с увеличением длины возбуждающего света. Иными словами, доля поглощения световой энергии, отдаваемой в виде флуоресцентного излучения, растет по мере приближения длины волны возбуждающего света к длине волны флуоресцентного излучения. В пересчете на кванты это означает, что возбуждается ли флуоресценция более коротковолновым светом (например, ультрафиолетовым) или более длинноволновым с квантами с меньшей энергией, всегда на одно и то же число поглощенных квантов приходится одно и то же число квантов флуоресцентного излучения; значит, квантовый выход постоянен. Поэтому отношение энергии излучаемой к поглощаемой тем ближе к единице, чем меньше разнятся по величине квант излучаемый и поглощаемый, т.е. чем ближе длина волны возбуждающего света к длине волны флуоресцентного излучения. Установленное постоянство квантового выхода было не случайной

эмпирической закономерностью. Вавилов уловил в них фундаментальный закон фотолюминесценции и тем самым вскрыл сущность явления. Само понятие квантового выхода введено Вавиловым [10].

В дальнейшем С.И. Вавиловым и его школой были установлены и другие закономерности преобразования поглощаемой световой энергии во флуоресцентное излучение, что создало более основательные предпосылки для развития люминесцентного анализа [11]. Например, для разрешения стоявшей в то время перед геофизиками задачи определения озона в высоких слоях атмосферы и оценки распределения озона на разных высотах. С.И. Вавилов наметил пути разностороннего использования люминесцентного анализа. Это было в тридцатые годы, когда сама возможность использования люминесцентного анализа как метода химического анализа считалась спорной. Много внимания им было уделено и организационной работе по развитию люминесцентного анализа (обеспечение аппаратурой, издание пособий и реферативных сборников по люминесцентному анализу, созыв совещаний).

Вавилов Сергей Иванович (1891-1951). Физик-оптик. Академик (1932), доктор физико-математических наук, профессор, четырежды лауреат Государственной премии СССР. Окончил Московский университет (1914). С 1914 по 1918 гг. на военной службе. Работал затем в Московском университете, Московском высшем техническом училище, Институте физики и биофизики, Государственном оптическом институте и Физическом институте АН СССР. Президент Академии наук СССР в 1945–1951 гг. Участвовал в создании Московского физико-технического института. Научные работы проводил главным образом по физической оптике (около ста публикаций).

Сотрудница Вавилова М.А. Константинова-Шлезингер разра-

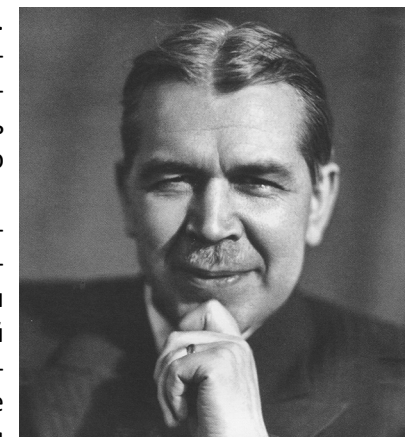


Рис. 1.5. Сергей Иванович Вавилов [12(24).03.1891 – 25.01.1951], академик, физик-оптик, внес большой вклад в люминесцентный анализ.

батывала методы количественного люминесцентного анализа (в лаборатории люминесценции Физического института АН СССР). Она разработала, в частности, упоминавшиеся люминесцентные методы определения озона в высоких слоях атмосферы. Она автор монографии по люминесцентному анализу [12], редактор-составитель другой книги под таким же названием [13]. По инициативе С.И. Вавилова составляла и публиковала реферативные сборники по люминесцентному анализу, для сотрудников производственных лабораторий организовала стажировки по люминесцентному анализу.

Совместно с С.И. Вавиловым проводил работы по люминесценции также В.Л. Лёвшин. Он занимался изучением поляризованной люминесценции, открыл нелинейное поглощение интенсивных световых потоков растворами соединений урана. В 1931–1937 гг. установил правило зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции (правило Лёвшина). В 1934 г. установил рекомбинационный характер свечения кристаллофосфоров, особое внимание уделял изучению процессов межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия в конденсированных растворах различных органических соединений, в первую очередь красителей (1927–1968), им создана теория разнообразных концентрационных эффектов, развивающихся при значительном уменьшении межмолекулярных расстояний. Опубликовал монографию «Фотолюминесценция жидких и твердых веществ». Монография была издана в СССР, Венгрии (1956) и Китае (1958). Монография явилась наиболее полным обзором работ в данной области.

Значительный след в истории люминесцентного анализа оставил Э.В. Шпольский. В 1952 г. им совместно с сотрудниками А.А. Ильиной и Л.А. Климовой было открыто явление возникновения квазилинейчатых спектров растворов сложных органических молекул в н-парафиновых матрицах при низких температурах [14, 15]. Явление получило название «эффекта Шпольского», впоследствии оно легло в основу многочисленных методик люминесцентного анализа.

Шпольский Эдуард Владимирович (1892-1975). Доктор физико-математических наук, профессор Московского государственного педагогического института им. В.И. Ленина (МГПИ). Научные работы Э.В. Шпольского относятся к спектроскопии, биофизике,

фотохимии, истории физики. В период 1948-1950 гг. он изучал спектры полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), а в 1950-1951 гг. начал исследование спектров замороженных растворов. В 1918 г. вместе с С.И. Вавиловым и П.Н. Лазаревым создал журнал «Успехи физических наук», занимался им 56 лет, с 1920 г. – главный редактор. Редактор журналов «Современные проблемы естествознания», «Новейшие течения научной мысли». С основания Всесоюзного института научной и технической информации (1953 г.) – главный редактор реферативного журнала «Физика» (в течение 22 лет).

Исследования в этой области проводились на кафедре теоретической физики МГПИ (Т.Н. Болотникова, Э.А. Гирджияускайте, Р.И. Персонов, Р.Н. Нурмухаметов) и Институте физических проблем АН СССР в лаборатории П.Л. Капицы (Л.А. Климова).

Большой вклад в исследования эффекта Шпольского и его использование внес Р.И. Персонов, работавший после МГПИ в Институте спектроскопии АН СССР (РАН). Он стоял у истоков нескольких направлений – селективного возбуждения тонкоструктурных спектров флуоресценции и фосфоресценции, аналитического применения эффекта Шпольского, спектроскопии одиночных молекул. Эти работы получили большую известность. Разработанный в группе Р.И. Персонова метод селективного возбуждения переходов в замороженных органических матрицах был использован для решения ряда аналитических задач. Например была продемонстрирована рекордно высокая чувствительность определения 3,4-бензпирена. В 1961 г. появилась работа К. К. Ребане (Тарту), также пролившая свет на природу эффекта Шпольского, обнаруженный эффект предлагалось рассматривать как оптический аналог эффекта Мёссбауэра. В 1968 г. И.С. Осадько была создана полу-

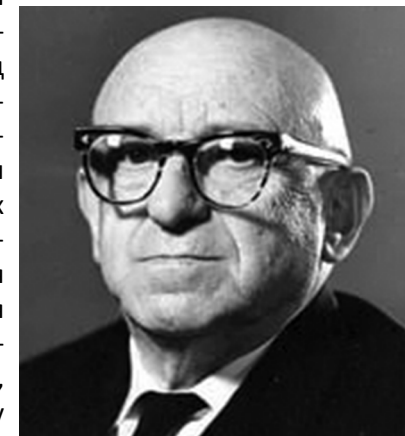


Рис. 1.6. Эдуард Владимирович Шпольский [10(23).12.1892 – 21.08.1975], физик-оптик, открыл «эффект Шпольского», широко используемый в люминесцентном анализе.

феноменологическая теория колебательной структуры спектров поглощения и флуоресценции сложных молекул.

Метод Шпольского используется для изучения тонких эффектов, связанных с внутри- и межмолекулярными взаимодействиями, переносом энергии возбуждения, ассоциациями молекул и т.д. В Москве спектрами Шпольского занимались в Физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова, в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР (РАН) (ГЕОХИ), во Всесоюзном онкологическом центре, на географическом факультете МГУ, в Институте охраны труда. Г.И. Романовская подробно описала историю открытия эффекта Шпольского [16].

А.Н. Теренин (1896-1967) объяснил (1943) триплетную природу фосфоресцентного состояния органических соединений. Книга Теренина «Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений» (1967) весьма высоко оценивалась. Существенный вклад в развитие физических основ люминесценции внесли также Б.И. Степанов, Н.А. Борисевич и др. Степанов – автор нескольких книг по люминесценции (1955, 1963).

Из российских профессиональных химиков-аналитиков, внесших большой вклад в развитие и практическое использование люминесцентных методов, должны быть отмечены Е.А. Божевольнов, Д.П. Щербов, И.А. Блюм, А.П. Головина, К.П. Столяров, Н.Н. Григорьев.

Е.А. Божевольнов изыскивал возможности разнообразного использования метода и во многом способствовал превращению его в надежный инструмент аналитической химии. Он изучал причины того, почему одни молекулы флуоресцируют, а другие не флуоресцируют. Объяснением этого факта является наличие или отсутствие безызлучательных переходов между изоэнергетическими подуровнями молекулы. Это предположение проверено на большом числе органических веществ; оно позволило предсказать люминесцентные свойства некоторых соединений. Он синтезировал и предложил в качестве люминесцентных реагентов ряд органических веществ. Им создана теория органических люминесцентных реагентов, основанная на устранении внутренних безызлучательных переходов при образовании комплексных соединений, и предложены чувствительные реакции с их применением. Разработал люминесцентные и люминесцентно-кинетические методы

определения микроколичеств катионов и органических соединений с применением низких температур. Хемилюминесцентные методы, развитые в его трудах, получили распространение, в частности, для определения озона и диоксида азота. Тесно связанный с многочисленными научными центрами, создавший школу люминесцентного анализа, Е.А. Божевольнов всегда стремился к тому, чтобы результаты исследований становились достоянием аналитической практики. Монография Е.А. Божевольнова «Люминесцентный анализ неорганических веществ» [17] была широко известна аналитикам.

Божевольнов Евгений Александрович (1916-1975). Доктор химических наук, профессор, лауреат Государственной премии СССР (1972). С 1948 г. работал во Всесоюзном научно-исследовательском институте химических реактивов и особо чистых химических веществ (ИРЕА). Автор более 300 научных трудов. Был руководителем большого коллектива, членом редколлегии «Журнала аналитической химии» и других журналов.

Много экстракционно-фотометрических и экстракционно-люминесцентных методов с использованием основных красителей разработал И.А. Блюм (в основном для анализа геологических объектов). Он автор книги «Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей» [18]. Как и И.А. Блюм, в области фотометрического и люминесцентного анализа минерального сырья работал Д.П. Щербов. Он создал много методов определения различных элементов, развивал аналитические основы фотометрии, ввел понятие о цветовом насыщении окрашенных растворов, разработал узкополосные жидкостные светофильтры, предложил номограммы, облегчающие расчет результатов анализа. Разработал методы флуориметрического определения бериллия, рения, циркония, индия, галлия, ртути, серебра. Причастен к созданию флуориметра ФО-1, выпускающегося заводом «Геологоразведка». Автор книги «Флуориметрия в химическом анализе минерального сырья» [19].

Щербов Дмитрий Павлович (1906-?). Доктор химических наук, Заслуженный химик Казахской ССР, заведовал лабораторией фотометрических методов аналитической химии Казахского института минерального сырья. До этого на киностудии Ленфильм руководил физико-химической лабораторией. Во время Великой Отечественной войны работал на Урале в аналитиче-

ских лабораториях геологической службы, с 1946 г. – в Алма-Ате в Центральной лаборатории Южно-Казахстанского геологического управления в качестве старшего химика, затем в КазИМСе (с 1956 г. заведовал лабораторией). С 1962 г. – доктор химических наук. Опубликовал свыше 200 работ, активно участвовал в конференциях.

Следует также отметить научную группу кафедры аналитической химии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (А.П. Головина, Н.Б. Зоров, В.К. Рунов и др.). Известна книга А.П. Головиной и Л.В. Лёвшина [20]; А.П. Головиной с сотрудниками был написан большой обзор *Chemical Luminescence Analysis of Inorganic Substances* [21].

Головина Алла Петровна (1925-2007). Кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Создала группу, из которой вышло несколько докторов наук (Н.Б. Зоров, В.К. Рунов, С.В. Качин и др.). Совместно с Л.В. Лёвшиным (физический факультет МГУ) исследовала люминесцентно-спектроскопические свойства различных красителей, которые широко использовались в аналитических целях, активно разрабатывала люминесцентные методы определения ионов элементов. А.П. Головина и Л.В. Лёвшин написали учебное пособие «Химический люминесцентный анализ веществ», изданное в 1978 г. Книга пропагандировала использование люминесцентных методов исследования в аналитической практике.

В.К. Рунов работал в области оптической аналитической спектроскопии (люминесценция, цветометрия и другие методы) в приложении к определению малых количеств веществ. Предложил селективные люминесцентные методы определения платиновых металлов, меди и других элементов. Развивал оптические сорбционно-молекулярно-спектроскопические методы анализа жидкостей и газов (последние совместно с НПО «Химавтоматика»). Участвовал в разработке спектральных приборов.

Рунов Валентин Константинович (1949-1999). Доктор химических наук, профессор, заведовал лабораторией спектроскопических методов кафедры аналитической химии МГУ им. М.В. Ломоносова. Окончил (1971) химический факультет МГУ и все время затем работал на кафедре аналитической химии. В 1994 г.

защитил докторскую диссертацию. Автор 170 публикаций, 40 изобретений. Читал ряд специальных курсов для студентов МГУ.

В Ленинградском университете работы по люминесцентному анализу неорганических веществ успешно проводили К.П. Столяров и Н.Н. Григорьев [22]. Обзор относительно недавних работ по люминесцентному анализу см. в коллективной монографии [23].

1.4. Усовершенствованный двухструйный дуговой плазмотрон и другие работы по атомно-эмиссионному анализу

В 1930 г. Б.А. Ломакин предложил эмпирическую зависимость интенсивности спектральных линий от концентрации элемента в пробе (Труды ВНИИ метрологии. 1932. Вып. 2(18). С. 139-163). Эта зависимость известна как формула Ломакина-Шайбе (или Шайбе-Ломакина).

Многое сделано в направлении совершенствования двухструйного дугового плазмотрона как источника возбуждения спектра. Этот источник удобен для прямого анализа твердых сыпучих проб, например измельченных геологических или порошкообразных технологических образцов. При решении таких задач двухструйный дуговой плазмотрон имеет преимущества перед другими источниками, используемыми для атомно-эмиссионного анализа.

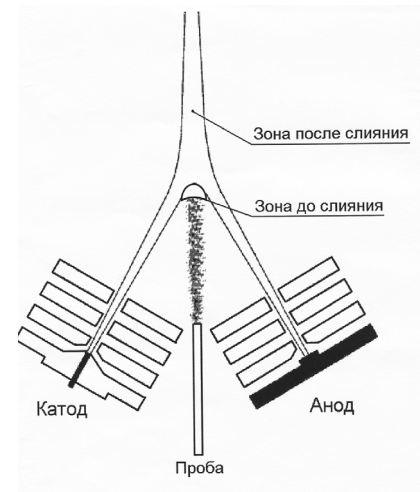
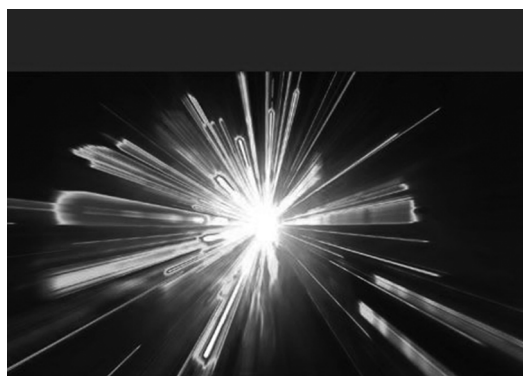


Рис. 1.7. Схема двухструйного плазмотрона.

Идея двухструйного плазмотрона, выдвинутая и реализованная впервые, по-видимому, Валенте и Шренком [24], была развита В.С. Эншельштом и его коллегами [25-28] и одновременно Эллиотом и другими [29, 30]. Разработка Энгельшта, Жеенбаева и др., усовершенствованная А.П. Тагильцевым, была сначала активно использована аналитиками Новосибирска под руководством И.Г. Юделевича [31], а затем С.Б. Заякиной. Фирма «ВМК-Оптоэлектроника» в том же Новосибирске создала атомно-эмиссионные спектрометры с усовершенствованными двухструйными плазмотронами (например, [32]). Накоплен большой опыт практического использования ДДП в анализе геологических образцов и сыпучих материалов, обобщенный в докторской диссертации С.Б. Заякиной и ее же монографии, написанной совместно с Г.Н. Аношиным [33, 34].



Светлана Заякина
Геннадий Аношин

Дуговой двухструйный плазмотрон в аналитической спектрометрии

Оптимизация условий проведения и
основные результаты атомно-эмиссионного
анализа геологических и технологических
проб



ozon.ru

Рис. 1.8. Книга Г.Н. Аношина и С.Б. Заякиной о двухструйном плазмотроне.

Для дугового атомно-эмиссионного анализа был разработан так называемый метод «просыпки» (В.В. Недлер, А.К. Русанов). В горизонтально расположенную дугу сверху вводится тонко измельченный порошок анализируемого вещества. Метод полуколичественный, но он оказался очень удобным для масштабного опробования минерального сырья и получил очень широкое распространение, особенно в геологической службе [35].

С конца прошлого века компания «ВМК-Оптоэлектроника» (Новосибирск) проводит работу по созданию и совершенствованию линейного многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) на основе многокристалльных сборок линеек фотодиодов. МАЭС нашел широкое применение в аналитических лабораториях, его используют с разными источниками возбуждения излучения – дугой постоянного и переменного тока, искрой, лазером, индуктивно связанной плазмой, дуговым двухструйным плазмотроном и разными спектральными приборами – призмными и дифракционными, отечественными и зарубежными. В 2001 г. он включен в Государственный реестр средств измерений РФ. МАЭС непрерывно совершенствуется на основе опыта его использования в многочисленных аналитических лабораториях.

1.5. Рентгеновская поликапиллярная оптика

В начале 1980-х гг. сотрудник Института атомной энергии им. И.В. Курчатова М.А. Кумахов предложил принцип фокусирования рентгеновских лучей, основанный на применении поликапиллярной оптики [36-39]. Позднее автор идеи организовал Институт рентгеновской оптики (ИРО). Принцип фокусирования получил развитие и практическую реализацию в приборах различного типа и различного назначения.

Хорошо известно, что для оптического диапазона используют волоконные световоды. Они включают центральную «жилу» из прозрачного, оптически плотного материала, которая находится внутри гибкой трубки из материала, оптически менее плотного. При попадании светового луча на торец световода (под определенным углом) имеет место полное внутреннее отражение, и свет проходит вдоль изогнутого волокна, не покидая пределов центральной жилы. Это связано с тем, что в оптическом диапазоне практически во всех средах показатель преломления света больше единицы. Рентгенов-

ские же лучи по такому световоду не пойдут из-за сильного взаимодействия с веществом и быстрого затухания, а также в связи с тем, что рентгеновский луч нельзя удержать внутри световода: в рентгеновском диапазоне показатель преломления абсолютного большинства сред несколько меньше единицы. Однако по этой же причине рентгеновский луч можно удержать в полой слабо изогнутом капилляре. При попадании луча в капилляр под очень малым критическим углом возникает эффект полного внешнего отражения – рентгеновский луч без взаимодействия с веществом стенки многократно отражается от внутренних поверхностей полого капилляра, без большого затухания проходя по менее плотной среде (воздуху или вакууму).

Специальным образом организованная система с осевой симметрией из сотен тысяч или миллионов таких капилляров, отличающихся друг от друга радиусом кривизны и характером изменения внутреннего диаметра единичного канала вдоль оси, может быть использована в качестве рентгеновской линзы. С помощью таких линз можно получать параллельный пучок рентгеновских лучей и, что самое главное, сфокусировать рентгеновское излучение. За счет фокусирования излучения от весьма слабых источников в фокусе линзы можно достичь очень высоких плотностей рентгеновского пучка. Такие плотности достижимы только на современных синхротронных ускорителях громадной мощности и объема.

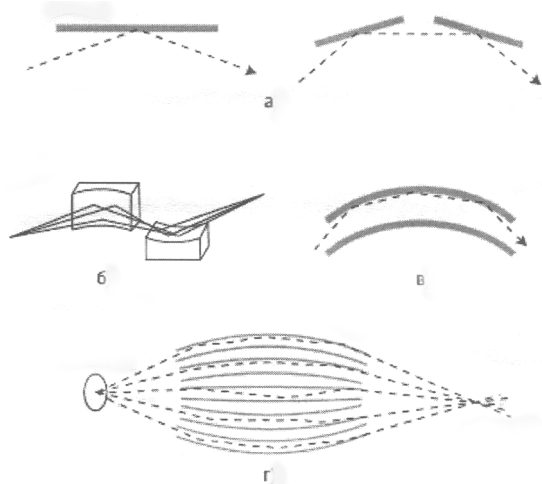


Рис. 1.9. Схема функционирования линзы Кумахова.

После создания первой капиллярной линзы (1984 г.) технология постоянно совершенствовалась. Если первая линза состояла из двух тысяч каналов с диаметром около 0,5 мм, то линзы последней генерации состоят из нескольких миллионов каналов микронных и субмикронных размеров. Основные исследования по поликапиллярной оптике и ее применению проводились в упомянутом институте. Там же было организовано производство поликапиллярных линз и разработка аналитических приборов с их использованием.

Поликапиллярная оптика обладает очень большим углом захвата излучения – 0,1 радиан и даже больше, совместима с простыми и дешевыми рентгеновскими источниками – рентгеновскими трубками. Оптика дает возможность формировать расходящиеся от источника излучения лучи в квазипараллельный пучок в обоих направлениях (рентгеновские полулинзы) или же фокусировать пучок (линзы). Поликапиллярные линзы и полулинзы имеют небольшие размеры (от нескольких миллиметров до десятка сантиметров в зависимости от назначения); они могут работать в вакууме и воздухе.

Возможности фокусировки рентгеновских лучей определяют достоинства создаваемых на базе поликапиллярной оптики приборов: очень малая потребляемая мощность (от единиц ватт до нескольких десятков вместо традиционных киловаттных источников); небольшой вес и габариты; многофункциональность. Эти приборы не требуют специальных помещений и защиты; многие из них можно использовать в полевых условиях; они удобны и просты в эксплуатации.

Разработана серия аналитических приборов на основе поликапиллярной оптики; приборы находят применение; среди этих приборов есть многофункциональные. Так, в комплексе “Mini-Lab-6” сочетается ряд функций – элементный анализ, дифрактометрия, рефрактометрия и др. Рентгено-



Рис. 1.10. Мурадин Абубекирович Кумахов (29.07.1928 – 25.06.2014) – физик, создатель рентгеновской оптики Кумахова.

флуоресцентный микроанализатор «Фокус-М» (спектрометр, позволяющий проводить локальный элементный анализ) используется во многих лабораториях, в том числе в криминалистических центрах. При использовании двух линз, которые смотрят в одну точку, получается объемное изображение. Создан ручной прибор – микроанализатор (массой около 3 кг) для анализа горных пород, сплавов, предметов искусства, ювелирных изделий.

Весьма интересен прибор, получивший название «лабораторный синхротрон». Это маленькое устройство (масса около 10 кг) дает поток монохроматических квазипараллельных пучков, сравнимый с потоками синхротронов среднего поколения. Это оказалось возможным благодаря созданию новой технологии поликапиллярных линз и яркого микрофокусного источника. На базе поликапиллярной технологии создан рентгенофлуоресцентный анализатор чувствительностью на уровне $n \cdot 10^{-7}\%$. Этот прибор дает возможность анализа воды, растворов и т.д.



Рис. 1.11. Микроанализатор «Фокус-М» с рентгеновской линзой Кумахова.

Около тысячи приборов с оптикой Кумахова используются при решении различных практических задач. Производители рентгеновской техники – фирмы EDAX, Philips, Siemens, Bede, Shimadzu, Unisantis и другие – выпускают приборы с этой оптикой. Устройства используются в крупных синхротронных центрах для фокусировки синхротронного излучения, а также для получения объемного изо-

бражения объекта с помощью двух линз. При фокусировке плотность синхротронного излучения увеличивается более чем на три порядка. Оптика Кумахова и приборы на ее основе получили многочисленные призы и дипломы на международных выставках и конференциях.

Создание поликапиллярной оптики и соответствующих приборов является, несомненно, одним из наиболее важных достижений в аналитической рентгеновской технике за последние десятилетия.

1.6. Рентгенорадиометрический метод и его использование

Этот метод элементного анализа основан на возбуждении атомов определяемых элементов с помощью источников ионизирующего (обычно радиоактивного) излучения и анализе спектрального состава возникающего рентгеновского излучения возбужденных атомов с помощью радиометрической аппаратуры. Идентификация элементов осуществляется по их характеристическому рентгеновскому излучению, а это излучение регистрируется не кристалл-дифракционными анализаторами, как в обычном рентгенофлуоресцентном анализе, а, как уже сказано, с применением радиометрической аппаратуры. Используется, как правило, энергодисперсионный способ регистрации.

Вот характеристика метода, данная после многих лет его развития и использования [40]:

«По сравнению с рентгеновской трубкой радионуклидный источник обладает рядом достоинств: 1) для возбуждения атомов определяемых элементов могут использоваться как фотоны электромагнитного излучения (гамма- или рентгеновского), так и тяжелые заряженные частицы (например, α -частицы), 2) высокая стабильность источника (в самом деле, при периоде полураспада применяемого радионуклида в несколько месяцев, для времени измерения пробы в несколько минут источник возбуждающего излучения можно считать идеально стабильным), 3) монохроматичность возбуждающего излучения, что позволяет снизить фон при анализе и уменьшить влияние вещественного состава проб на результаты определений, 4) простая возможность проведения анализа по более жестким и более интенсивным линиям К-серии характеристического излучения, в том числе и тяжелых элементов,

5) энергоэкономичность и компактность источника.

В полной мере указанные достоинства радионуклидных источников могут быть реализованы в компактной энергоэкономичной аппаратуре, предназначенной для опробования руд в их естественном залегании (без отбора проб), для анализа проб в условиях полевых лабораторий, для каротажа скважин и т.п.

Вместе с тем радионуклидным источникам возбуждающего излучения присущ и ряд недостатков по сравнению с рентгеновскими трубками. Главный из них – «невывключаемость» источников, что осложняет их эксплуатацию, хранение и транспортировку.

Сама возможность возбуждения рентгеновского излучения ионизирующим излучением радиоактивного источника была известна ранее: например, она прозвучала в одном из докладов на первой Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии в 1955 г. В СССР эту идею воплотили в метод, решив многочисленные методические и технические проблемы и разработав аппаратуру. Практической целью были поиск полезных ископаемых, анализ минерального сырья. В начальный период работы проводились главным образом во Всесоюзном институте минерального сырья (ВИМС) в Москве под руководством Александра Лазаревича Якубовича.



Рис. 1.12. Александр Лазаревич Якубович (30.10.1919 – 22.05.2014), создатель методов и приборов рентгенорадиометрического поиска урана; многое сделал для развития рентгенорадиометрического и ядерно-физических методов анализа.

Впоследствии А.Л. Якубович был удостоен премии Научного совета РАН по аналитической химии, был почетным членом этого совета, имел немало других наград. Участник Великой Отечественной войны, он прожил долгую и насыщенную жизнь. Умер в 2014 г., ему было 94 года.

Разнообразные приборы, основанные на рассматриваемом методе, выпускались и выпускаются в России большими партиями и широко используются в геологической службе, на горных предприятиях и в других сферах. Метод

использован в космических исследованиях.

Рентгенорадиометрический метод и его разнообразные применения детально освещены во многих книгах, например [40-44].

1.7. Другие спектроскопические методы

И.И. Канонников (1854-1902) в Казанском университете разработал в 1880 г. рефрактометрический метод анализа органических соединений [45].

Существенно усовершенствован метод атомно-обсorbционного определения ртути с использованием ее «холодного пара» (бесплазменным методом). Основы метода были заложены работами Мюллера и Прингшейма [46], Вудсона [47] и другими. Полуэктов, Виткун и Зелюкова [48, 49] показали возможность определения ртути после ее восстановления в растворе с помощью SnCl_2 и выдувания воздухом атомарной ртути в специальную кювету. Новым здесь является использование хлорида олова (IV) как восстановителя (его стали широко использовать) и, в отличие от работы Вудсона, где шла речь об определении ртути в воздухе, предложено восстановление ртути в растворах и выдувание атомарной ртути для последующего определения. Именно после работ Полуэктова и его сотрудников метод «холодного пара» получил широкое распространение.

В 1970-1990 годах в мире бурно развивались методы лазерной аналитической спектроскопии. Российские ученые внесли заметный вклад в эту область аналитической химии. В группе В.С. Летохова (Институт спектроскопии АН СССР) был разработан вариант лазерной атомной фотоионизационной спектроскопии (ЛАФИС) с термическим испарением пробы, был создан соответствующий прибор и на нем реализованы низкие пределы обнаружения элементов. Аналитические возможности метода были продемонстриро-



Рис. 1.13. Владилен Степанович Летохов (10.11.1939 – 21.03.2009), физик-спектроскопист, один из пионеров лазерной физики, в том числе аналитической лазерной спектроскопии.

ваны, в частности, при определении низких содержаний редкоземельных элементов в морской воде.

В работах группы М.А. Большова в том же институте разработан метод лазерной атомно-флуоресцентной спектроскопии (ЛАФС) с графитовым атомизатором – теоретические основы метода, создан уникальный прибор. На спектрометре ЛАФС-1, помещенном в чистую комнату, были выполнены определения тяжелых металлов (Pb, Bi, Cd) в глубинных кернах льда из Антарктиды и свежих снегов из Гренландии и горных массивов Альп. Полученные данные оказались ценными для определения естественных вариаций климата на шкале времен от примерно 200 тысяч лет до н.э. и до настоящего времени. Были обнаружены естественные вариации содержания металлов в доисторические эпохи (от 0.4 ppt свинца в теплые климатические периоды до 20 ppt в ледниковые периоды).



Рис. 1.14. Институт спектроскопии РАН в Троицке.

Интересные работы в эти же годы были выполнены в группе Н.Б. Зорова (Московский университет) по совершенствованию метода лазерно-индуцированной ионизации в пламени. Была продемонстрирована высокая чувствительность метода, однако выявлена и существенная зависимость аналитического сигнала от состава образца.

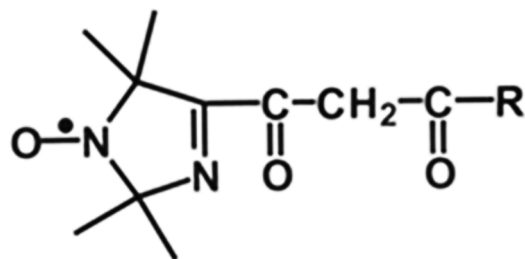
А.И. Надеждинский и другие в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН активно развивают диоднолазерную спектроскопию для целей химического анализа. А.И. Надеждинский регулярно организует конференции по этому методу. Разработано много приложений, например для определения различных газов, в том числе в приложении к медицинской диагностике. О последнем см. также книгу [50].

Проводились и проводятся значительные исследования в области термооптической, особенно термолинзовой, спектрометрии (ранее – В.И. Гришко, В.П. Гришко, И.Г. Юделевич [51], теперь очень активно М.А. Проскурнин и другие, в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова) [52–54]. Это один из наиболее чувствительных методов молекулярной абсорбционной спектрометрии, хотя и не получивший масштабного практического применения, во всяком случае в России. Научные же решения весьма интересны, в том числе при сочетаниях этого метода с другими, а также при использовании в новых аналитических системах (микрофлюидика и др.).

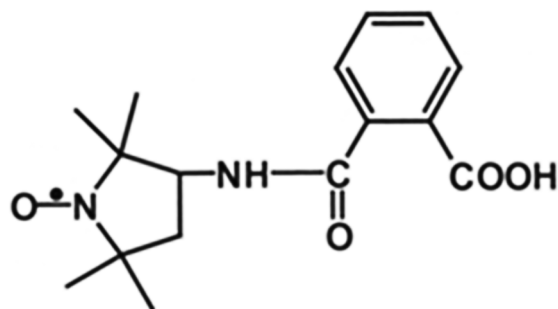
В СССР несколько групп работали над использованием электронного парамагнитного резонанса (открытого в 1944 году Е.К. Завойским в Казани) в качестве метода химического анализа [55]. В основном разрабатывали методы определения парамагнитных ионов меди (II), молибдена (V), марганца (II), хрома (III), ванадия (IV), железа (III), некоторых редкоземельных элементов. Были созданы портативные ЭПР-спектрометры. Выполнен цикл исследований по спин-меченым аналитическим реагентам (экстрагентам), например таким, как 1 и 2.



Рис. 1.15. Евгений Константинович Завойский [15(28).09.1907 – 09.10.1976] открыл электронный парамагнитный резонанс.



1.



2.

В качестве метки в молекулы более или менее обычных комплексообразующих реагентов вводились стабильные нитроксильные радикалы. После комплексообразования с ионами металлов (в этом случае и диамагнитными) и отделения избытка реагента, если таковой присутствовал, концентрацию металла можно определять, измеряя сигнал ЭПР [56].

Литература к главе 1

1. Львов Б.В. Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 4. С. 134-446.
2. Walsh A. Spectrochim. Acta. 1955. Vol. 7. P. 108.
3. Львов Б.В. Инженерно-физич. ж. 1959. Т. 2, № 2. С. 44.
4. Львов Б.В. Инженерно-физич. ж. 1959. № 11. С. 56-62.
5. L'vov B.V. Spectrochim. Acta. 1961. Vol. 17. P. 761-770.
6. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Наука. 1966. 392 с.
7. L'vov B.V. Atomic Absorption Spectrochemical Analysis. London:

Adam Hilger. 1970. 324 pp.

8. Massmann H. Spurenanalyse mittels Atomabsorption in der Graphitcuvetten nach L'vov. In: II International Symposium „Reinstoffe in Wissenschaft und Technik“ (Dresden, 1965). Berlin: Akademie-Verlag. 1965. S. 297.
9. L'vov B.V. Spectrochim. Acta. Part B. 1978. Vol. 33. P. 153.
10. Вавилов С.И. Известия АН СССР. Сер. физич. 1945. Т. 9, № 4/5. С. 283-304.
11. Вавилов С.И. Микроструктура света. М.: Изд. АН СССР. 1950.
12. Константинова-Шлезингер М.А. Люминесцентный анализ. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1948. 288 с.
13. Константинова-Шлезингер М.А. Реферативный сборник по люминесцентному анализу. Вып. 1. М. 1951. Вып. 2. М. 1954.
14. Шпольский Э.В., Ильина А.А., Климова Л.А. Докл. АН СССР. 1952. Т. 87. С. 935.
15. Шпольский Э.В. Успехи физич. наук. 1959. Т. 68. С. 51.
16. Романовская Т.И. Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64, № 7. С. 775-780.
17. Божевольнов Е.А. Люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия. 1966. 415 с.
18. Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. М.: Наука. 1970.
19. Щербов Д.П. Флуориметрия в химическом анализе минерального сырья. Краткое методическое и справочное руководство. М.: Недра. 1965. 260 с.
20. Головина А.П., Левшин Л.В. Химический люминесцентный анализ веществ. М.: Химия. 1978. 248 с.
21. Golovina A.P., Runov V.K., Zorov N.B. Chemical Luminescence Analysis of Inorganic Substances. In: Structure and Bonding. Berlin-Heidelberg-New York: Springer Verlag. Vol. 47. 1981. P. 53-119.
22. Столяров К.П., Григорьев Н.Н. Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ. Л.: Химия. 1967. 364 с.
23. Люминесцентный анализ (Проблемы аналитической химии, Т. 20). Ред. Г.И. Романовская. М.: Наука. 2015.
24. Valente S.F., Schrenk W.G. Appl. Spectrosc. 1970. Vol. 24, No. 2. P.

- 197-205.
25. Конавко Р.И., Энгельшт В.С., Бурначиев Д. и др. Всесоюз. конф-я по генераторам низкотемпературной плазмы. Фрунзе: Илим. 1974. С. 155-158.
26. Энгельшт В.С., Урманбеков К.У., Жеенбаев Ж.Ж. Заводск. лаборатория. 1976. Т. 42, № 2.
27. Жеенбаев Ж.Ж., Энгельшт В.С. Двухструйный плазмотрон. Фрунзе: Илим. 1983. 202 с.
28. Тагильцев А.П. Спектральные и химико-спектральные методы анализа проб сложного состава с использованием двухструйного дугового плазмотрона. Дисс. канд. техн. наук. Фрунзе. 1985. 66 с.
29. Elliot W.G., Karlinski T.J. Plasmajet Ovice and Method of Operating Same. Patent USA No. 4.009.413. Patented: February 22, 1977.
30. Spectrometrics, Incorporated Karl J. Hildebrant. Patent, Respublique Francias. No. 7900753. 12 janvier 1979.
31. Юделевич И.Г., Черевко А.С., Тагильцев А.П. Изв. СО АН СССР. Сер. химич. наук. 1981. Вып. 2. С. 80-86.
32. Герасимов В.А., Лабусов В.А., Саушкин М.С. Двухструйный дуговой плазмотрон для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Патент РФ 2298889.
33. Заякина С.Б., Аношин Г.Н. Двухструйный дуговой плазмотрон в аналитической спектрометрии. LAP Lambert Acad. Publ. 2013. 268 с.
34. Заякина С.Б. Двухструйный дуговой плазмотрон в атомно-эмиссионном анализе геологических проб и дисперсных технологических материалов. Дисс. на соиск. уч. степ. докт. техн. наук. Новосибирск. 2009. 351 с.
35. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Недра. 1978. 400 с.
36. Кумахов М.А. Авт. свид. СССР № 1322888. 26 июля 1984 г.
37. Kumakhov M.A. X-ray Spectrometry. 2000. Vol. 29. P. 343-348.
38. Kumakhov M.A. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1990. Vol. B 48. P. 283.

39. Nikitina S.V., Shcherbakov A.S., Ibraimov N.S. Review of Scientific Instruments. 1999. №7. P. 1-7.
40. Якубович А.Л., Рябкин В.К. Ядерно-физические методы анализа и контроля качества минерального сырья. Под ред. А.Л. Якубовича. М.: РИЦ ВИМС. 2007. 206 с.
41. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Пржиялговский С.М. Ядерно-физические методы анализа горных пород. Изд. 3-е. М.: Энергоиздат. 1982. 263 с.
42. Маликоян С.В. Аппаратура и методы флуоресцентного рентгенорадиометрического метода анализа. М.: Атомиздат. 1976. 280 с.
43. Очкур А.П., Томский И.В., Яншевский Ю.П. и др. Рентгенорадиометрический метод при поисках и разведке рудных месторождений. Под ред. А.П. Очкура. Л.: Недра. Ленингр. отд-е. 1985. 256 с.
44. Плотников Р.И., Пшеничный Г.А. Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ. М.: Атомиздат. 1973. 254 с.
45. Канонников И.И. О соотношении между составом и светопреломляющей способностью химических соединений. 4.1. Казань: Типогр. ун-та. 1883.
46. Müller K., Pringsheim P. Natuwissensch. 1930. S. 364.
47. Woodson Th.T. Rev. Sci. Instr. 1939. Vol. 10. P. 308.
48. Полуэктов Н.С., Виткун Р.А. Журн. аналит. химии. 1963. Т. 18, № 1. С. 37-42.
49. Виткун Р.А., Полуэктов Н.С., Зелюкова Ю.В. Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29, № 4. С. 691-694.
50. Степанов Е.В. Диодная лазерная спектроскопия и анализ молекул-биомаркеров. М.: Физматлит, 2009. 416 с.
51. Гришко В.И., Гришко В.П., Юделевич И.Г. Лазерная аналитическая термолинзовая спектроскопия. Новосибирск. 1982. 322 с.
52. Проскурнин М.А., Кононец М.Ю. Успехи химии. 2004. Т. 73, № 12. С. 1235.
53. Проскурнин М.А., Волков Д.С., Горькова Т.А., Бендрышева С.Н., Смирнова А.П., Недосекин Д.А. Жун. аналит. химии. 2015. Т. 70,

№ 3. С. 227-255.

54. Проскурнин М.А. Термолинзовая спектрометрия в электромиграционных методах анализа. Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71, № 5. С. 451-481.
55. Соложенкин П.М. Электронный парамагнитный резонанс в анализе веществ. Душанбе: Изд-во «Дониш». 1986. 292 с.
56. Nagy V.Yu., Petrukhin O.M., Zolotov Yu.A. Crit. Rev. Analyt. Chem. 1987. Vol. 17, No. 3. P. 265-315.

Глава 2

Масс-спектрометрические и близкие к ним методы

2.1. Общие замечания

За последние десятилетия масс-спектрометрия стала одним из самых важных и распространенных методов химического анализа. Метод включает ряд вариантов, различающихся по областям применения (изотопный, элементный, молекулярный анализ; работа с лабильными биоорганическими веществами) и по техническим характеристикам. Технические, конструктивные различия очень существенны: варианты отличаются по анализаторам масс, способам ионизации и регистрации или способам ввода веществ в ионный источник.

Если говорить об анализаторах масс, то крупный вклад российские специалисты внесли в развитие времяпролетной масс-спектрометрии. Существенное место здесь занимает создание электронного зеркала (масс-рефлектора) Б.А. Мамыриным и шаги, сделанные А.Н. Веренчиковым. Большим достижением было изобретение ортогонального ввода непрерывного пучка ионов А.Ф. Додоновым и его коллегами.

Что касается способов ионизации, то их предложено много, но масштаб применения и практическая значимость их различны. Самым употребляемым остается ионизация электронами, которая долгие годы была единственным способом получения ионов. Среди других способов можно назвать искровую, вторично-ионную ионизацию, бомбардировку быстрыми атомами, ионизацию в индуктивно связанной плазме, химическую, фотоионизацию, поверхностную, ионизацию электрораспылением, МАЛДИ. В последние годы интен-

сивно развиваются методы ионизации на открытом воздухе; их уже предложено много.

Ряд способов ионизации был предложен в СССР (России). Авторы открытия ионно-молекулярных реакций, проложивших дорогу к химической ионизации – В.Л. Тальрозе и А.К. Любимова (1952). Образование отрицательных ионов резонансным захватом электронов – результат работ В.И. Хвостенко и его коллег. Фотоионизацию при атмосферном давлении первыми предложили И.А. Ревельский и Ю.С. Яшин (1983). В СССР выполнены первые работы по ионизации электрораспылением (Л.Н. Галль и ее группа, 1980-1983), хотя обычно считают, что автор метода – Дж. Фенн, удостоенный Нобелевской премии. Это же можно сказать о бомбардировке быстрыми атомами – Г.Д. Танцырев опубликовал работы примерно в то же время, что и Барбер и Беннингхофен, обычно считающиеся создателями этого способа (хотя сделал это раньше).

В современной России действует несколько групп аналитической масс-спектрометрии, возглавляемых А.А. Сысоевым, Е.Н. Николаевым, Л.Н. Галль, И.А. Ревельским, А.Т. Лебедевым, В.Г. Заикиным, Е.С. Бродским, В.Г. Згодой, В.М. Говоруном и другими. Функционирует Всероссийское масс-спектрометрическое общество, издается журнал «Масс-спектрометрия».

Первые масс-спектрометры были созданы Демпстером (1918) и Астоном (1919). Третий масс-спектрометр в 1924 г. изготовил В.Н. Кондратьев в Институте химической физики под руководством Н.Н. Семенова. Это была дипломная работа будущего академика Кондратьева!

2.2. Масс-рефлектрон

В результате длительных экспериментов, начатых в 1965 г. и продолжавшихся не менее 25 лет, Б.А. Мамырин в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Академии наук СССР создал новый тип времяпролетных масс-спектрометров. Свое изобретение Б.А. Мамырин назвал масс-рефлектроном [1, 2]. Что-то подобное предложил ранее С.Г. Алиханов (ЖЭТФ. 1957. Т. 4. С. 452-454).

Времяпролетные масс-спектрометры основаны на том, что в электрическом поле ионы движутся с различной скоростью в зависимости от их массы, точнее от соотношения массы и заряда. Двигутся все ионы, образовавшиеся в ионном источнике, и это

определяет неограниченный диапазон масс. Прибор характеризуется также быстроедействием, анализаторы такого типа просты с технической точки зрения. У такого устройства есть и ограничения: так, оно не может работать с ионными источниками непрерывного действия, все ионы должны стартовать с определенной точки. Кроме того, ионы в начальный момент имеют некоторую ненулевую и разнонаправленную скорость, поэтому после ускорения летят в виде несколько размытого пакета. Это приводит к недостаточно хорошему разделению пиков, невысокому разрешению. Создание масс-рефлектрона для компенсации разброса ионов по кинетическим энергиям в определенной мере решило проблему.

Электронное зеркало, названное масс-рефлектроном, изобретено Б.А. Мамыриным, В.И. Каратаевым, Д.В. Шмиком и В.А. Залулиным в конце 1960 – начале 1970 гг. [1, 2]. Принцип действия коротко описан специалистами [3] следующим образом:

«Отражатель ионов, или ионное зеркало, представляющий собой систему сеточных электродов, дал название всему прибору «масс-рефлектрон». В нем более энергичные ионы определенной массы проникают глубже внутрь отражающего электрического поля, тем самым затрачивая больше времени на замедление и последующее ускорение. Первыми достигая ионного зеркала, они последними покидают его, и к моменту достижения детектора (обычно сборка из двух микроканальных пластин) догоняют более медленные ионы той же массы. Таким образом, разность во времени пролета ионов в бесполеовом пространстве (до и после отражателя) компенсируется их временем пребывания в области отражателя. Происходит временная фокусировка ионов одной массы, летящих с разными скоростями, чем и достигается повышение разрешающей способности анализатора. Еще одно преимущество рефлектрона – гораздо меньшие габариты по сравнению с линейными времяпролетными приборами, в которых для эффективного масс-разделения ионов нужна труба как можно большей длины».

Из интервью с Б.А. Мамыриным 2006 г. [3]:

«У меня на масс-рефлектрон еще в 1967 г. было получено авторское свидетельство [4], были патенты и в Англии, Японии, Франции, США [5]. Они дождались, когда поддержка патентов истечет, и сразу же начали выпускать рефлектронные масс-спектрометры».

Приборы Мамырина, включающие масс-рефлектрон, обладают

важными достоинствами: неограниченный диапазон регистрируемых масс, возможность наблюдать весь масс-спектр, высокая чувствительность. Времяпролетные масс-спектрометры такого типа производятся многими фирмами и широко используются. В частности, они были применены при расшифровке генома человека.



Рис. 2.1. Принципиальная схема масс-рефлектора.

Помимо создания масс-рефлектора, Б.А. Мамырин выполнил крупные работы по изотопам гелия [6] и определению фундаментальных физических констант [7,8]. Он и его группа создали магнитные резонансные масс-спектрометры для изотопного анализа, обладающие чрезвычайно высокой чувствительностью ($\sim 3 \cdot 10^4$ атомов гелия в объеме анализатора). Приборы выпускал Институт аналитического приборостроения АН СССР (марки приборов — МИ 9301, МИ 9302 и др.). Масс-спектрометры серии ФТИАН использованы на металлургических заводах для непрерывного автоматического контроля производства стали.

Борис Александрович Мамырин (1919-2007). Родился 25 мая 1919 г. в Липецке в семье врачей. В 1941 г. окончил физико-механический факультет Ленинградского политехнического института, получив специальность физика. Участник советско-финской войны 1939-1940 гг. и Второй мировой войны, был награжден двумя орденами и многими медалями; инвалид войны. Демобилизован в 1948 г. Работал в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Академии наук СССР (Ленинград). С 1970

г. руководил сектором в лаборатории масс-спектрометрии, с 1983 г. возглавил эту лабораторию. В 1949 г. Борис Александрович защитил кандидатскую диссертацию «Модулирующие устройства установок для разделения изотопов урана высокочастотным методом», в 1966 г. докторскую — «Исследования в области разделения ионов по времени пролета». В 1994 г. избран членом-корреспондентом Российской академии наук. В 2000 г. Б.А. Мамырину присуждена медаль Американского химического общества «За выдающийся вклад в масс-спектрометрию». Лауреат премии им. акад. Б.П. Константинова АН СССР за цикл работ «Исследование и разработка масс-спектрометрического метода контроля производства металлов». Работал в международной организации CODATA. В последние годы жизни он был главным научным сотрудником лаборатории масс-спектрометрии. Умер в Санкт-Петербурге 5 марта 2007 г.

Вот что писал Б.А. Мамырин о масс-рефлекторе автору книги 11 августа 2005 г.

«II. Масс-рефлектор (его описание и схема есть в оттиках)

Информация о нем впервые опубликована в авторском свидетельстве № 198034 (Бюлл. изобр. № 13, с. 148, 1969 г.). Есть патенты США, Англии, Франции и ФРГ. Но... Наше правительство не поддерживало иностранные патенты со всеми вытекающими последствиями.

Времяпролетные масс-спектрометры отличаются от статических магнитных неограниченным диапазоном масс и высокой скоростью анализа. Но они имели малую разрешающую способность $R \leq 300$. Применение отражения ионов в электростатическом зеркале дало возможность скомпенсировать влияние разбросов энергий ионов, неизбежно возникающих при всех способах образования ионов. (При отражении в тормозящем поле «быстрые» ионы проникают «глубже», и поэтому приходят на детектор вместе с «медлен-

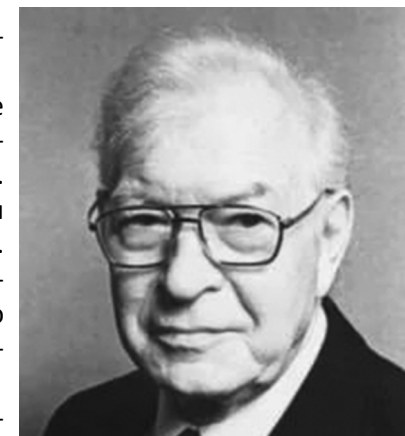


Рис. 2.2. Борис Александрович Мамырин (25.05.1919 – 05.03.2007), создатель масс-рефлектора.

ными".)

Наша первая публикация (Мамырин и др.) в ЖТФ, т.37, с.45 в 1973 г. со спектром тяжелых металлоорганических молекул при $R \geq 6000$ быстро облетела весь мир, и многие фирмы начали разрабатывать масс-рефлектроны. Через ~ 10 лет были разработаны приборы с $R \approx 10\,000$. Фото внутреннего устройства такого прибора фирмы Брукер я Вам посылаю. В нем сразу закладывается 100 образцов; на анализ одного образца уходят секунды.

Американский ученый Крейг Вентер создал "цех" из таких приборов, и была быстро закончена расшифровка генома человека (20300 генов). Сейчас активно реализуется международная программа протеома человека ($>10^6$ белков!); это позволит резко сократить время создания "лекарств без побочных действий"...

Небольшие рефлектроны применяются в медицине, для контроля продуктов, в криминологии, допингового контроля и т.п. И, конечно, при исследованиях в химии и физике. Многие подробности и схемы есть в отписках.

Мы разработали специальные автоматизированные масс-рефлекторные установки для контроля металлургических процессов, их выпускает завод в г. Сумы: ФТИАН-3, ФТИАН-4, ФТИАН-5. Конвертерное производство стали теперь работает без брака и додувок кислорода, что затягивало процессы, и, главное, без взрывов газохранилищ, что приводило к большим авариям и даже человеческим жертвам. От лаборатории выделилось 2 небольших фирмы, которые делают небольшие масс-рефлекторные установки с меньшими аналитическими параметрами для ряда применений. Практически все металлургические заводы России, стран СНГ и в некоторых других странах вооружены установками ФТИАН. Они применяются также для контроля различных металлургических процессов.

Рефлектроны применяются для контроля производства сверхчистых инертных газов, водорода и др. (чувствительность к примесям до 10^{-7} - 10^{-10})».

Позднее А.Н. Веренчиков с коллегами разработали многоотражательный масс-рефлектор, включающий ряд электронных зеркал. Разрешение – 25-50 тыс. Масс-спектрометр выпускается серийно в сочетании с газовым или жидкостным хроматографами.

2.3. Ортогональный ввод непрерывного пучка ионов

В конце 1980-х гг. А.Ф. Додонов, И.В. Чернушевич, В.В. Лайко и В.Л. Тальрозе [9, 10] в Институте энергетических проблем химической физики АН СССР разработали систему ортогонального ввода непрерывного пучка ионов. Система предназначалась главным образом для электрораспылительного источника (ЭРИАД, ESI, electrospray) и позволяла соединить этот источник с масс-рефлектором (временнoлетным масс-спектрометром с электронным зеркалом Б.А. Мамырина). При этом возможности масс-рефлектора значительно расширились. Изобретение это имело значительный резонанс и было быстро использовано.

Додонов Александр Федорович (18.01.1939-31.08.2005). Окончил Московский физико-технический институт (1966). Работал сначала в Институте химической физики АН СССР, а с 1987 г. в Институте энергетических проблем химической физики АН СССР (РАН). Область научных интересов – масс-спектрометрия, в этой сфере он выполнил ряд фундаментальных работ. Наиболее известен его вклад во временнoлетную масс-спектрометрию – создание ортогонального ввода ионов при использовании разных источников ионизации, включая электрораспыление.

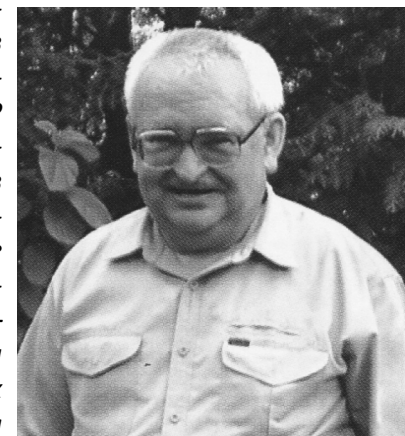


Рис. 2.3. Александр Федорович Додонов (18.01.1939 – 31.08.2005) предложил ортогональный ввод для временнoлетных масс-спектрометров.

Вскоре зарубежными коллегами была предложена аналогичная схема ввода и для источника, основанного на электронной ионизации.

Приборостроительные фирмы активно используют ортогональный ввод.

2.4. Орбитальная ионная ловушка Орбитрэп

Получивший очень высокую оценку и широкое распространение масс-спектрометр Orbitrap был создан А.А. Макаровым,

работавшем на фирме Thermo в Германии [11]. Чтобы доказать необходимость включения этого достижения в данную книгу, приведем выдержки из интервью, данного А.А. Макаровым авторам статьи [12].

Выдержка первая.

«Вопрос: Первый и основной вопрос, как Вы и Ваш коллектив подошли к созданию орбитрэпа. Особенно интересно, с чего все начиналось – постепенно или сразу, как все это родилось и развивалось далее?

Ответ: Все начиналось с того времени, когда я был студентом Московского инженерного-физического института (МИФИ) (1984-1989 гг.), где у А. А. Сысоева был аспирант Пекаль Александр Леопольдович, и он как-то сказал мне: почему бы тебе – раз ты все равно хочешь здесь работать – не придумать идеальный масс-спектрометр, который бы решал мою проблему – искровой источник ионов с гигантским угловым и энергетическим разбросом. Тогда я и начал изучать поля с квадратичной фокусировкой и нашел работы Голикова, нашел другие работы. В результате моя кандидатская работа была посвящена полям с идеальной фокусировкой, тема моей диссертации «Квази-изохронное движение заряженных частиц в статических электромагнитных полях».

Выдержка вторая, побольше.

«Потом, когда я защитился в 1992-м году и стал кандидатом физико-математических наук, я заказал себе поездку – своего рода цирк-шапито – по Британии, Бельгии, Германии, но далеко я не проехал. Я проехал до Манчестера и там меня буквально поймали люди из фирмы «Кратос». Там были те, которые потом организовали нашу маленькую фирму, костяк которой составляли специалисты из России Эдуард Денисов, Александр Холмогоров и я.

Вопрос: Скажите, вот в этой тяжелой работе по созданию принципиально нового прибора, насколько трудны были вопросы с электроникой и «железом»?

Ответ: Да, нам пришлось по сути делать новое изобретение, чтобы достичь тех параметров, которые нам были нужны. Огромное значение имела стабильность электроники, – от нее зависела стабильность всего прибора, особенно в коммерческом варианте. Для исследований это было не так критично, для коммерческого же прибора – это принципиально. Поэтому то, что удалось быстро

перейти от исследовательского варианта к коммерческому – это заслуга специалистов, и в первую очередь Александра Холмогорова.

Вопрос: Сейчас эти ребята работают с Вами?

Ответ: Да...

Вопрос: Но если бы не трое русских, то вообще ничего не было?

Ответ: Да. Сам метод появился потому, что были школы из С.-Петербурга и Москвы по времяпролетной масс-спектрометрии. Это уже была стартовая позиция, с которой мы начинали. Конечно, ничего бы не появилось, не будь этой новой фирмы и ее защиты от всего того, что происходило в механизме жесткого выживания, в условиях дикого капитализма. Конечно, это было их прямой заслугой: поддержка с электроникой, механикой, обсуждениями, – все это очень важно. Костяк группы, конечно, составляли масс-спектрометристы из России.

Вопрос: Хотелось бы услышать из Ваших уст какое-нибудь утверждение, что при создании такого уникального прибора были «отечественные мозги».

Ответ: Это как раз наиболее четко видно в этой истории: не будь вот этих трех специалистов, хотя бы один из них отсутствовал – и прибора не было. Конечно, можно было бы что-то сделать, но это случилось бы гораздо позже».

В новом масс-спектрометре линейная ионная ловушка сочетается с масс-анализатором «Орбитрэп» через радиочастотную квадрупольную ловушку с изогнутой осью [13]. В масс-анализаторе созданном А.А. Макаровым и его группой, не используются магнитные или радиочастотные поля, анализатор базируется на принципе электростатической аксиально-гармонической орбитальной ловушки ионов.

«Благодаря тому, что частота аксиальной осцилляции не зависит от кинетиче-



Рис. 2.4. Масс-спектрометр Орбитрэп.

ской энергии ионов, а электрическое поле может быть установлено с очень высокой точностью и стабильностью, по принципу своей работы орбитреп является идеальным масс-спектрометром. Это означает, что на нем может быть достигнуто супервысокое разрешение и масса ионов может быть измерена с очень высокой точностью. Немаловажно, что в реальности для него оказалась характерна большая емкость ионов, позволяющая достигать большой точности измерения массы, более широкого динамического диапазона и диапазона отношений величин массы к заряду [13, 14].

Специалисты сейчас с юмором вспоминают, что в свое время знатоки масс-спектрометрии сформулировали двенадцать причин, почему нельзя сделать ловушку типа Орбитреп.

2.5. Ионизация электрораспылением (метод ЭРИАД)

В 1968 г. М. Доул попытался использовать электрораспыление в сочетании с масс-спектрометром [15]. В конце 1970 - начале 1980 гг. в Ленинграде, в Институте аналитического приборостроения АН СССР Лидия Николаевна Галль и руководимая ею группа разработали метод, названный ими ЭРИАД (экстракция и распыление ионов при атмосферном давлении). Метод был высоко оценен, о нем писали даже научно-популярные журналы.

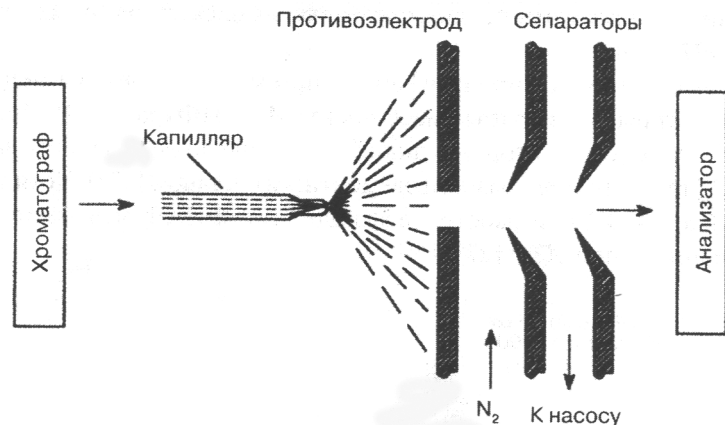


Рис. 2.5. Принципиальная схема электрораспыления.

Существо его заключается в следующем (по [16]). Поток из жидкостного хроматографа или из капилляра с помощью шприцевого насоса направляется в иглу диаметром 0,1 мм, на которую подается

напряжение порядка нескольких киловольт. На выходе из иглы в источнике ионов образуется аэрозоль из заряженных капель с высоким поверхностным зарядом. Эти капли движутся к противоэлектроду с потенциалом Земли. В этом же направлении уменьшается и давление, хотя в целом в этой части ионного источника (до противоэлектрода) давление поддерживается на уровне атмосферного. По мере движения к входному отверстию (или капилляру) первого сепаратора капли уменьшаются в размере за счет испарения растворителя. Достигая критического размера, при котором силы поверхностного натяжения далее не могут противостоять силам кулоновского отталкивания (предел Релея), капля «взрывается» с образованием более мелких капелек. Этот процесс повторяется. В итоге возникают микрокапли, содержащие всего одну заряженную частицу, которая может оказаться в газовой фазе после испарения остаточных молекул растворителя. Для окончательной десольватации можно использовать нагрев или столкновения с молекулами инертного газа.

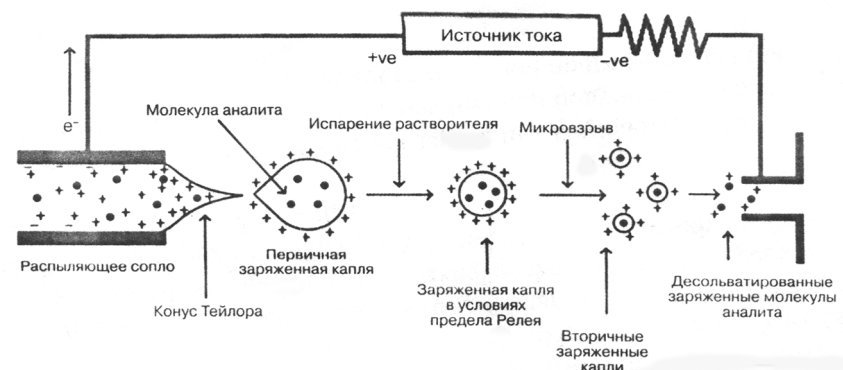


Рис. 2.6. Последовательная потеря ионами оболочки при электрораспылении.

Вот как выглядит история ионизации электрораспылением (ИЭР) в изложении профессионала [16].

«Определенный вклад в теорию и создание метода электрораспыления был сделан Доулем [15]. В 1979 году первые эксперименты по ИЭР были начаты под руководством Лидии Николаевны Галль в Ленинграде. Созданный метод был назван ЭРИАД – экстракция и распыление ионов при атмосферном давлении. Метод был реали-



Рис. 2.7. Лидия Николаевна Галль (род. 1 сентября 1932 г.). Совместно с сотрудниками создала метод ЭРИАД (электрораспыления), разработала целый ряд масс-спектрометров.

зован на статическом секторном приборе с двойной фокусировкой и в 1981 году были получены первые спектры брадикинина, многозарядных ионов инсулина, нелетучих солей. Было показано, что подача высокого напряжения (~1000 В) между выходным концом электрораспылительного капилляра и скиммером позволяет инициировать фрагментацию протонированных молекул без использования активации соударением. Результаты докладывались на многочисленных форумах в СССР в начале 1980-х годов. К сожалению, закрытость советской науки не позволила Л.Н. Галль опубликовать полученные результаты

в рейтинговых международных журналах.

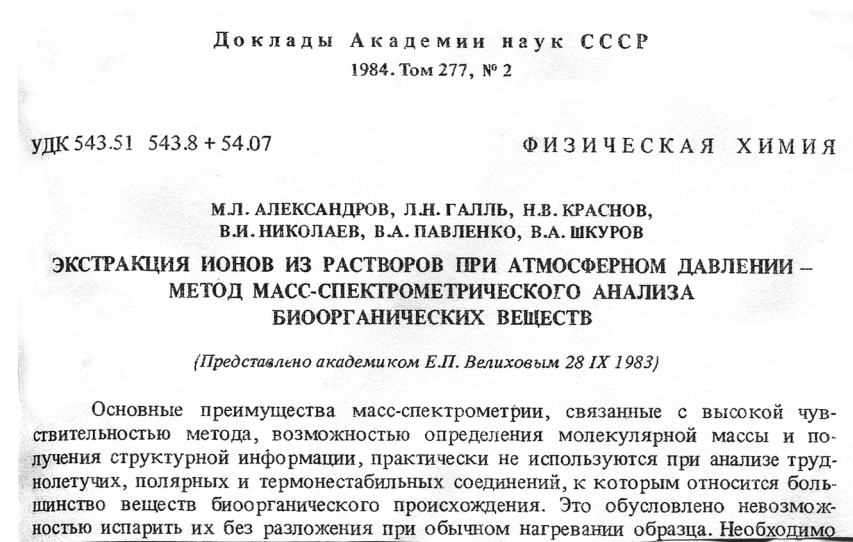


Рис. 2.8. Первая статья о электрораспылении.

Да и на русском языке они были опубликованы с большим опозданием в апреле 1984 года [17, 18], поскольку большинство лидеров отечественной масс-спектрометрии настороженно относились к разработанному методу. Результаты заинтересовали Джона Фенна, который приезжал в СССР в 1983 году. Судьба исследований Фенна оказалась существенно более удачной. И хотя его первая работа вышла в свет лишь в сентябре 1984 года [19, 20], т.е. позже пионерской работы Л.Н. Галль, ему удалось раскрыть потенциал электрораспыления для мирового научного сообщества, опубликовав позднее многочисленные результаты собственных экспериментов. За развитие ИЭР в 2002 году Фенну присуждена Нобелевская премия».

Электрораспыление (электроспрей) получило широчайшее применение.

2.6. Ионно-молекулярные реакции как путь к химической ионизации

В 1952 г. В.Л. Тальрозе и А.К. Любимова наблюдали сигнал CH_5^+ , названного позже метонием, в источнике с электронной ионизацией при повышенном давлении метана в ионизационной камере [21]. Это наблюдение впоследствии было признано весьма важным, и считается первым наблюдением ионно-молекулярных реакций в органических соединениях, не случайно Journal of Mass Spectrometry через много лет (в 1998 г.) перепечатал статью [21] как имевшую большое историческое значение [22].

В 1966 г. М. Мансон и Ф. Филд [23] создали соответствующий источник и применили открытые Тальрозе и Любимовой ионно-молекулярные реакции для аналитических целей (не зная о нем), назвав метод химической ионизацией. Ионизация с применением ионно-молекулярных реакций получила широкое распространение как один из способов ионизации без разрушения молекул [24].

Тальрозе Виктор Львович родился 15 апреля 1922 г. в Туле. Окончил (1947) Московский университет, участвовал во Второй мировой войне. В 1947-1986 гг. работал в Институте химической физики АН СССР, а с 1986 г. был директором созданного им Института энергетических проблем химической физики АН СССР. Одновременно с 1954 г. преподавал в Московском физико-техническом институте, с 1961 г. – профессор; был деканом факультета



Рис. 2.9. Виктор Львович Тальрозе (15.04.1922 – 22.06.2004).

молекулярной физики. Доктор химических наук, член-корреспондент АН СССР (РАН). Был физико-химиком, основные его работы – по кинетике химических реакций. Выполнил много исследований по масс-спектрометрии, в том числе для исследования реакций свободных ион-радикалов. За создание первого химического лазера (1969), основанного на реакции водорода с фтором получил Ленинскую премию в группе соавторов. Под его руководством были разработаны первые

в стране хромато-масс-спектрометры. Много сделал для развития научного приборостроения, был председателем Совета по научному приборостроению АН СССР, председателем Комиссии по масс-спектрометрии АН СССР. Имел правительственные награды. В последние годы жизни много времени проводил в США. Умер 22 июня 2004 г.

Есть воспоминания о Тальрозе [25]. В книге [26], посвященной тем, кто внес наибольший вклад в масс-спектрометрию, опубликована большая статья о нем.

Подробно историю создания химической ионизации рассказал (см. [43]) известный российский специалист в области масс-спектрометрии, один из ближайших сотрудников и учеников В.Л. Тальрозе Е.Н. Николаев (текст без согласования с автором разделен на абзацы):

«В своей первой работе по масс-спектрометрии, которую В.Л. Тальрозе начал, видимо, с подачи Виктора Николаевича Кондратьева, в лабораторию которого он тогда поступил, а именно, исследование продуктов ионизации электронном ударом метана, он наткнулся на интереснейшее явление образования необычного иона, состоящего из одного атома углерода и пяти атомов водорода CH_5^+ , состав которого не соответствовал представлениям о валентности углерода. К этому времени уже давно было установлено, что валентность углерода – четыре, а никак не пять. Этот

результат был опубликован в Докладах Академии наук СССР в статье (Тальрозе В.Л., Любимова А.К. ДАН СССР. 86. 909. 1952), представленной в редакцию Львом Давидовичем Ландау, выдающимся советским теоретиком, который в то время лучше других понимал, что такое валентность, и тем не менее, представил эту статью. Заявленному результату никто не поверил, и окончательные доказательства существования такого иона были получены на масс-спектрометре с двойной фокусировкой, который в то время считался прибором ультравысокого разрешения, и находился в единственном экземпляре в Институте физических проблем АН СССР. Было показано, что образующиеся ионы действительно являются ионами CH_5^+ , а не OH^+ , как многие считали.

Об этом открытии возможно никто бы не вспомнил, если не работа американских химиков Филда и Мансона (Field, Munson), которые также исследовали ионизацию метана и других предельных углеводородов, и также обнаружили, что в процессе ионизации образуются протонированные молекулы предельных углеводородов и в том числе CH_5^+ . Они заявили, что открыли новый метод ионизации, который они называли химической ионизацией и суть которого, по их мнению, состояла в том, что если добавить молекулы вещества М, которое мы хотим идентифицировать, в небольшом количестве в метан и ионизировать образуемую смесь электронным ударом, то в основном будут ионизироваться молекулы метана, а не ... вещества М. При ионизации метана будут образовываться ионы CH_5^+ , которые, сталкиваясь с молекулами ... вещества М, будут передавать им протон и таким образом ионизировать их, не разрушая, а создавая протонированные молекулы – квазимолекулярные ионы. Тем самым удастся преодолевать основную трудность масс-спектрометрического анализа, состоящую в разрушении ... молекулы электронном ударом при прямом попадании электронов в эту молекулу.

Это открытие породило целый цикл работ по исследованию процессов химической ионизации, и через некоторое время химическая ионизация вошла в практику масс-спектрометрического анализа и используется до сих пор. Многие современные масс-спектрометры снабжены источниками химической ионизации, а масс-спектрометрическое сообщество конечно же обратило внимание, что первым этот результат получил В.Л. Тальрозе в 1952 г. И после

некоторой борьбы работа В.Л. была признана основополагающей в этом методе ионизации и получила высокую оценку и большое количество цитирований. Ион CH_5^+ был назван метониумом, и до сих пор ведутся споры о его структуре – является ли он комплексом CH_3^+ с молекулой водорода или же он является так называемым флюксониевым ионом, в котором идет непрерывное перемешивание атомов водорода. Открытие химической ионизации было отнесено Грэмом Куксом (Graham Cooks, Purdue University) – одним из наиболее известных специалистов в области масс-спектрометрии, к 10 наиболее значимым результатам, полученным в области масс-спектрометрии в XX в., и имя В.Л. Тальрозе вошло в историю современной масс-спектрометрии».



Рис. 2.10. Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе, Москва

2.7. Вторично-ионная масс-спектрометрия и бомбардировка быстрыми атомами

В 1960-х годах Михаил Александрович Еремеев в Ленинградском политехническом институте, вероятно, одним из первых изучал и использовал вторичную ионную эмиссию. Масс-спектро-

метрию вторичных ионов (ВИМС, SIMS) развивали в Харькове и ряде других мест.

Изучение истории бомбардировки быстрыми атомами привело к заключению [27], что способ разрабатывался одновременно и, по-видимому, независимо несколькими учеными – Танцыревым, Девьеном, Беннингхофеном и Барбером. Танцырев с Николаевым опубликовали свои первые работы в 1971-1973 гг. [28-30], примерно в то же время, что и Беннингхофен [31, 32], и Девьен. Однако метод получил признание после опубликования в 1981 г. статьи Барбера [33]. Именно эта публикация была не только замечена, но и дала толчок созданию соответствующих устройств. Названия способу все указанные авторы давали разные, но закрепилось название «бомбардировка быстрыми атомами» (fast atom bombardment, FAB), предложенное Барбером. Таким образом, Барбера стали считать создателем метода. Иногда автором метода считают Беннингхофена. Однако, как уже отмечено, первыми были Танцырев и Николаев.

Обратимся к его работам. В своем обзоре 1985 г. Танцырев отметил, что им с Е.Н. Николаевым в 1972 г. был предложен [29] механизм образования распыленных веществ, основанный на «концепции локального разогрева поверхности мишени, которая в настоящее время стала общепринятой». Он также писал, что вместе с Е.Н. Николаевым им «впервые эмиссия ионных кластеров на протоне типа $\text{H}^+ (\text{H}_2\text{O})_n$ [при $n \leq 50$ была обнаружена при бомбардировке льда» [28] (цит. по [34]). В том же обзоре Танцырев характеризует метод ББА. «Бомбардировкой быстрыми атомами могут быть ионизированы вещества с любой молекулярной массой. Этот способ дает возможность получать как осколочные, так и квазимолекулярные положительные ионы.



Рис. 2.11. Георгий Дмитриевич Танцырев внес большой вклад в создание и развитие масс-спектрометрии вторичных ионов; автор первых работ по ионизации бомбардировкой быстрыми атомами.

Метод позволяет производить не только идентификацию индивидуальных веществ, но и определять состав твердых и жидких образцов, а в некоторых случаях и их надмолекулярную структуру. ИБА может быть сравнительно легко реализована на масс-спектрометре любого типа».

В.А. Покровский писал позднее [27]: «Насколько нам известно, Г.Д. Танцырев не поднимал вопроса о приоритете своих результатов, со свойственной ему скромностью полагая, что достаточно публикаций и авторских свидетельств. К сожалению, роль его работ недостаточно оценена в современной мировой литературе» (цит. по [34]).

В упоминавшемся интервью [34] Г.Д. Танцырева прямо спросили о приоритете в создании ББА:

«Вопрос: Скажите, пожалуйста, Барбер признает то, что Вы предложили ИБА первым?

Ответ: Мы сделали раньше Барбера, но он сразу опубликовал свои результаты, не патентуя. Мы же решили сначала получить авторское свидетельство, а это занимает года полтора. А публикации наши вышли приблизительно одновременно, причем независимо».

Георгий Дмитриевич Танцырев родился 15 августа 1929 г. в с. Голицыно Пензенской области. После школы поступил в московское Бауманское училище, где проучился три года, потом был переведен в Московский инженерно-физический институт, который и окончил. Работал все время в Институте химической физики АН СССР, вначале под руководством В.Л. Тальрозе. Вместе с В.Л. Тальрозе и В.И. Горшковым создал хромато-масс-спектрометр с капиллярной колонкой. Умер Г.Д. Танцырев в 2007 г.

2.8. Фотоионизация при атмосферном давлении

Метод масс-спектрометрии с фотоионизацией при атмосферном давлении предложен и разработан И.А. Ревельским и Ю.С. Яшиным [35, 36]. Ионизация аналитов в этом случае осуществляется УФ-излучением, энергия квантов которого ниже потенциала ионизации воды (10,6 и 10,2 эВ) и выше потенциалов ионизации большинства органических соединений. Это позволяет исключить регистрацию кластеров воды. Кроме того, низкая энергия квантов излучения и атмосферное давление позволяют минимизировать

диссоциативный распад образующегося возбужденного молекулярного либо квазимолекулярного иона. Найдены условия, позволяющие практически исключить диссоциативный распад этих ионов при фотоионизации и при фотохимической ионизации при атмосферном давлении (ФИАД и ФХИАД, соответственно) и регистрацию кластерных ионов аналитов.

Метод имеет значение в свете того, что наиболее важным ионом в масс-спектре соединений является молекулярный либо квазимолекулярный ион, позволяющий судить о молекулярной массе соединения. Интенсивность пиков таких ионов в масс-спектрах электронной ионизации часто бывает низкой либо они вообще отсутствуют. Она выше в масс-спектрах химической ионизации, однако чувствительность в этом случае существенно ниже. В случае химической ионизации при атмосферном давлении чувствительность выше, но во многих случаях масс-спектр осложнен присутствием кластерных ионов воды и самих аналитов. Это усложняет интерпретацию масс-спектров и снижает чувствительность регистрации пиков молекулярных ионов. Фотоионизация при атмосферном давлении позволяет решить эту проблему.

Масс-спектры ФИАД и ФХИАД изучены для большого числа соединений (более 200) [37–39]. Во всех случаях соответствующие масс-спектры состояли только из пиков M^+ либо $(MH)^+$ в зависимости от природы соединения и паров реагента, используемого в МС ФХИАД. Пределы детектирования в случае ГХМС ФИАД были 10^{-12} – 10^{-10} г в режиме регистрации одного иона, в случае ГХМС ФХИАД – 10^{-14} – 10^{-12} г в том же режиме регистрации масс-спектров. Разработаны способы анализа многокомпонентных смесей без их разделения [39, 40]. Предложен подход к обнаружению числа примесей в чистых органических веществах, основанный на сочетании хромадистилляции (ХД) и хромато-хромадистилляции [39, 41, 42] с МС ФХИАД, обеспечивающий возможность регистрации существенно большего числа примесей по сравнению с ГХМС.

Показана возможность более достоверного обнаружения числа заданных примесей ароматических углеводородов в сложных углеводородных смесях таких, как бензины, при использовании метода ГХМС ФИАД [39, 42]. Быстрое и высокоселективное определение фталатов, фосфатов и фосфонатов, а также ПАУ в сложных смесях при использовании коротких капиллярных колонок было показано



Рис. 2.12. Игорь Александрович Ревельский (род. 8 июня 1936 г.) предложил фотоионизацию и фотохимическую ионизацию при атмосферном давлении.

при использовании ГХМС ФХИАД [42]; пределы детектирования составляли 10^{-13} – 10^{-12} г. Разработанный метод определения ПАУ [46] – наиболее быстрый и селективный из известных методов определения этих соединений. Авторы метода провели сочетание МС(ФИАД/ФХИАД) не только с капиллярной ГХ, но и с микрожидкостной хроматографией [44], что было признано [45]. Правда, при анализе смесей соединений, которые, в принципе, могут быть проанализированы методом ГХ, сочетание ГХМС ФИАД (ФХИАД) предпочтительнее в связи с большей эффективностью капилляр-

ных колонок и меньшим фоном по сравнению с ВЭЖХ, а также с большей чувствительностью ГХМС ФХИАД. Тем не менее МС ФИАД/ФХИАД в сочетании с ВЭЖХ получил широкое распространение при определении различных соединений, особенно термонестабильных и нелетучих. Вторая работа, посвященная ВЭЖХ/МС (ФХИАД), появилась лишь через 10 лет после работы [44].

С использованием метода ГХМС ФИАД/ФХИАД разработан новый подход к контролю качества химической и фармацевтической продукции и особо чистых органических веществ (мономеры, стандартные образцы). Подход позволяет обнаруживать существенно большее число примесей по сравнению с использованием стандартного подхода, основанного на ГХ/МС с электронной ионизацией.

Приоритет И.А. Ревельского и Ю.С. Яшина как создателей метода масс-спектрометрии с фото- и фотохимической ионизацией при атмосферном давлении в сочетании с хроматографией, общепризнан.

Ревельский Игорь Александрович родился 8 июня 1936 г. Окончил Военную академию химической защиты (1960). Доктор химических наук, профессор. Ведущий научный сотрудник кафе-

дры аналитической химии МГУ им. М. В. Ломоносова Заслуженный химик Российской Федерации. Область научных интересов: различные варианты хроматографии, хроматомасс-спектрометрия, сверхкритическая флюидная экстракция, сорбционное концентрирование, хроматодистилляция; идентификация компонентов сложных смесей органических соединений, определение ультрамалых концентраций экотоксикантов, определение степени чистоты органических соединений. Разработаны способы определения молекулярных масс соединений с использованием детекторов по плотности, сечений ионизации молекул; подтверждена гипотеза об аддитивности молекулярных сечений ионизации. Разработаны высокотемпературный детектор по плотности (до 800°C), микрокулонометрический и объемный детекторы. Созданы масс-спектрометрия с фотоионизацией и фотохимической ионизацией при атмосферном давлении, обеспечивающие возможность регистрации масс-спектров, состоящих только из молекулярного либо квазимолекулярного иона.

2.9. Масс-спектрометрия отрицательных ионов, образованных в результате резонансного захвата электронов

Масс-спектрометрия отрицательных ионов резонансного захвата электронов (МС ОИ РЗЭ) родилась в 1960-1970 гг. в Уфе, создателем этого метода был Виктор Иванович Хвостенко (1933-1996). Работы по отрицательным ионам В.И. Хвостенко начал в Ленинграде, в Физико-техническом институте АН СССР, под руководством В.М. Дукельского [46, 47], затем продолжил с 1959 г. в Башкирском филиале АН СССР в Уфе [48, 49]. История создания и развития метода подробно освещена в публикациях тех, кто продолжает работы в этом направлении [50, 51].

Метод основан на резонансном присоединении электронов к молекулам, которое имеет место в диапазоне энергий 0-15 эВ. Масс-спектры РЗЭ трехмерны – энергетическая координата; массовое число (точнее m/z) и интенсивность пиков. Масс-спектр в данном случае представляет собой набор кривых эффективного выхода для всех типов образующихся отрицательных ионов. Рассматриваемый метод – единственный вариант масс-спектрометрии, дающий трехмерные масс-спектры.

Для работы в данном режиме можно модернизировать практически любой масс-спектрометр, однако сделать это не очень просто. Сложность метода, отсутствие серийного выпуска соответствующих приборов или хотя бы приставок к распространенным масс-спектрометрам стали причинами того, что метод не получил широкого распространения, несмотря на огромный накопленный материал (порядка 400 публикаций, 8 докторских диссертаций). Тем не менее метод характеризуется немалыми возможностями.

Приведем одну цитату из обобщающей статьи [51]. «МС ОИ РЗЭ, например, показала свою применимость для различения изомеров по появлению новых резонансов или по их сдвигу на шкале энергии. Остановимся на одном примере. Методом МС ОИ наблюдается пик молекулярных ионов M^+ из *орто*-карборана, а пик M^+ из *мета*- и *пара*-изомеров отсутствует вплоть до 0,0001% (!), хотя осколочные ионы во всех трех изомерах примерно одинаковы. Традиционная масс-спектрометрия просто не знает подобных примеров такого разительного отличия изомеров».

2.10. В погоне за сверхвысоким разрешением

Развитие и разнообразное использование ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье позволило Е.Н. Николаеву в Институте энергетических проблем химической физики добиться рекордной разрешающей способности масс-спектрометрии. Вот как об этом написал сам Е.Н. Николаев (текст без согласования с автором разделен на абзацы) [52].

«В двухтысячные годы прибор был существенно переделан – с участием М.В. Горшкова добавлен источник ионизации электроспреем. С помощью этого источника удалось ионизировать большие биологические молекулы, такие как пептиды и белки. Как и все другие лаборатории, работавшие в области масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса, мы приняли участие в работах по биологической масс-спектрометрии и в первую очередь – по протеомике. Нам удалось внести существенный вклад в мировую масс-спектрометрию благодаря открытию нового вида ловушки для спектрометров ионного циклотронного резонанса. Придуманый нами новый тип ловушки Пеннинга – измерительной ячейки спектрометра ионного циклотронного резонанса – позволил увеличить разрешающую способность приборов на порядок величины.

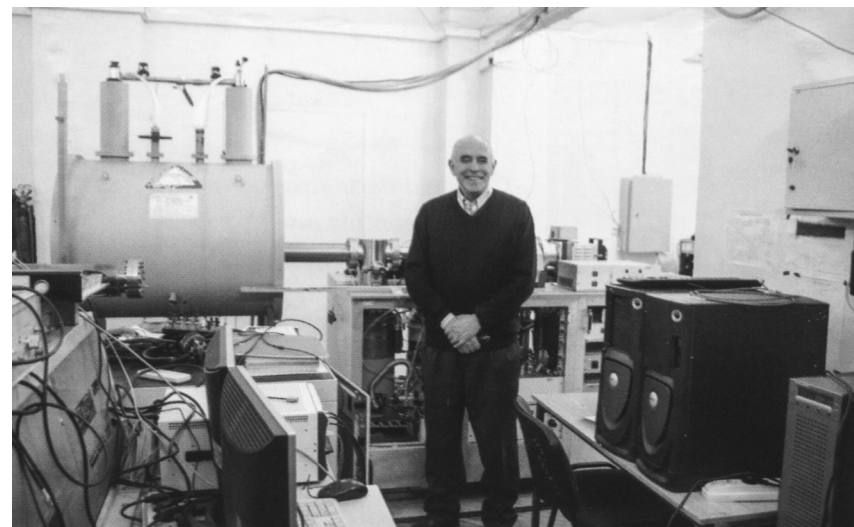


Рис. 2.13. Евгений Николаевич Николаев (род. 1 января 1947 г.) разработал масс-спектрометрические методы особой разрешающей способности. Специалист по ионному циклотронному резонансу.

Идея была подхвачена фирмой Брукер (совместный патент) и сейчас фирма выпускает новый тип приборов ионного циклотронного резонанса под торговой маркой Solarix, в которых разрешающая способность на массе 1 000 достигает 10 000 000 при относительно низких магнитных полях. Эти ловушки были названы нами ловушками с динамической гармонизацией. В этих ловушках электрические поля, действующие на ионы, квадратично зависят от расстояния от центра во всех направлениях. Правда, такой зависимости удастся достигнуть только после усреднения траектории ионов в результате их циклотронного движения. Работы по совершенствованию этого типа ловушек продолжаются и устанавливаются новые рекорды по разрешающей способности.

Мы вернулись также к старым идеям детектирования сигнала ИЦР с помощью многоэлектродной схемы, которые мы предложили в середине восьмидесятых годов и которые нами тогда были запатентованы и экспериментально подтверждены. Используя эту идею, можно увеличивать разрешающую способность масс-спектрометров ИЦР без увеличения магнитного поля. В настоящее время фирма Брукер начала выпускать приборы с удвоенной частотой детектирования и при этом с в два раза большей разрешающей

способностью, чем при обычном дипольном детектировании. Разрешающая способность в 10 000 000 позволяет видеть тонкую изотопную структуру в масс-спектрах, и это – новая координата, которая позволяет по распределению интенсивности пиков в тонкой изотопной структуре определять атомный состав детектируемых ионов».

2.11. Спектрометрия приращения ионной подвижности

Широко ныне распространенный метод спектрометрии ионной подвижности (СИП) называли вначале методом плазменной хроматографии [53-55]; по своей сути он близок и к масс-спектрометрии, и к хроматографии. Метод применяется для обнаружения взрывчатых и отравляющих веществ, наркотиков и других химических соединений; ряд фирм производит соответствующие приборы, особенно портативные. История метода подробно освещена Айсманом [56] (см. также [57]); основы его были заложены И. МакДаниэлом в Технологическом институте Джорджии в 1950-1960 гг.

Российский вклад заключается в создании нового метода спектрометрии ионной подвижности – спектрометрии приращения ионной подвижности. В этом методе измеряется не подвижность ионов в газе, а коэффициент зависимости подвижности от величины прикладываемого электрического поля. Начало этого направления было положено патентом М.П. Горшкова [58]; затем метод развивали в Новосибирске [59, 60]. Обзор российских достижений в этой области дан И.А. Буряковым [61].

В Соединенных Штатах Америки большой вклад в развитие этого метода внес Э.Г. Назаров, выходец из России.

Литература к главе 2

1. Mamyrin B.A., Karataev V.I., Shmikk D.V., Zagulin V.A. Sov. Phys. JETP. 1973. Vol. 37. P. 45.
2. Mamyrin B. Int. J. of Mass Spectrometry. 2001. Vol. 206, N° 3. P. 251-266.
3. Хатымов Р.В., Хатымова Л.З., Мазунов В.А. История науки и техники. 2012. № 5. С. 38-51.
4. Мамырин Б.А. Времяпролетный масс-спектрометр. А.С. СССР. № 198034. Б.И. № 13, 1967. Приоритет от 14.01.1966.
5. Mamyrin B.A., Karataev V.I., Shmikk D.V. Time-of-Flight Mass Spec-

- trometer. US Patent № 4072862, 1978; UK Patent № 1474149, 1977; French Patent № 7530831, 1978; FRG Patent № 2532552, 1980.
6. Mamyrin B.A., Tolstikhin I.N. Helium Isotopes in Nature. Ed. By W.S. Fyle. Amsterdam: Elsevier Science Ltd. 1984. 288 pp.
7. Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2007. Vol. 21, № 10. P. 1691.
8. Александров Е.В., Алферов Ж.И., Анофриев Г.С., Ариев Н.Н., Варшалович Д.А., Забродский А.Г., Каплянский А.А., Каратаев В.И., Мазец Е.П., Петров М.П. Успехи физич. наук. 2007. Т. 177. С. 693-694. Phys. Usp. 2007. Vol. 50. P. 663-665.
9. Додонов А.Ф., Чернушевич И.В., Додонова Т.Ф. и др. Метод времяпролетного масс-спектрометрического анализа из непрерывных ионных пучков. А.С. СССР № 1681340Ф1. 25 февраля 1987 г.
10. Dodonov A.F., Chernushevich I.V., Laiko V.V. In: Time-of-Flight Mass Spectrometry. Ed. R.J. Cotter. Washington, DC: ACS Symposium Series. Vol. 549. 1994. P. 108-123.
11. Makarov A.A. Analyt. Chem. 2000. Vol. 72, No. 6. P. 1156-1162.
12. Хатымова Л.З., Мазунов В.А., Хатымов Р.Р. А.А. Макаров. В кн.: Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела. Матер. XI Междун. конф.-ии. Уфа: Реактив. 2010. С. 227-231.
13. Кандидат на награждение медалью «За заслуги в области масс-спектрометрии». Масс-спектрометрия. 2007. Т. 4, № 2. С. 149.
14. Токарев М.И. Что такое масс-спектрометрия и зачем она нужна. http://www.textronica.com./basic/ms_2.html
15. Dole M. Heines R.L., Mack L.L., Mobley R.C., Ferguson L.D., Alice M.B. J. Chem. Phys. 1968. Vol. 49, № 5. P. 2240-2249.
16. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. Изд. 2-е, перераб. и дополн. М.: Техносфера. 2015. 704 с.
17. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Шнуров В.А. Докл. АН СССР. 1984. Т. 277, № 2. С. 379-383.
18. Александров М.Л., Галль Л.Н. и др. Биоорганич. химия. 1984. Т. 10. С. 710.

19. Yamashita M., Fenn M. J. Phys. Chem. 1984. Vol. 88. P. 4451.
20. Yamashita M., Fenn M.J. Phys. Chem. 1984. Vol. 88. P. 4671.
21. Тальрозе В.Л., Любимова А.К. Докл. АН СССР. 1952. Т. 33, № 4. С. 955-957.
22. Talrose V.L., Ljubimova A.K. J. Mass Spectrometry. 1998. Vol. 38. P. 502-504.
23. Manson M.S.B., Field F.H.J. Am. Chem. Soc. 1966. Vol. 25. P. 1031.
24. Полякова А.А., Ревельский И.А., Токарев М.Н., Коган Л.О., Тальрозе В.Л. и др. Масс-спектральный анализ смесей с применением ионно-молекулярных реакций. Под ред. А.А. Поляковой. М.: Химия. 1989. 240 с.
25. Наш Тальрозе: Воспоминания к 85-летию со дня рождения чл.-кор. РАН В.Л. Тальрозе. М.: Наука. 2007. 330 с.
26. The Encyclopedia of Mass Spectrometry. Vol. 10. Historical Perspectives. Part B. Notable People in Mass Spectrometry. Ed. by M.L. Gross, R.M. Carrioli. Volume Eds. K.A. Nier, A.L. Yorgey, P.J. Gale. Amsterdam: Elsevier. 2015. 243 pp.
27. Покровский В.А. Десорбция быстрыми атомами. В кн.: Очерки истории масс-спектрометрии. Уфа: БНЦ УрО АН СССР. 1988. С. 58.
28. Танцырев Г.Д., Николаев Е.Н. Письма в ЖЭТФ. 1971. Т. 13. С. 473.
29. Танцырев Г.Д., Николаев Е.Н. Докл. АН СССР. 1972. Т. 206. № 1. С. 151.
30. Танцырев Г.Д., Клейменов Н.А. Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. № 3. С. 649.
31. Benninghofen A., Jaspers D., Sichtermann W. Appl. Phys. 1976. Vol. 11. P. 35.
32. Benninghoven A. Phys. Stat. Sol. 1969. Vol. 34. K169-K171.
33. Barber M., Bordoli R.S., Sedwick R.D., Tyler A.N. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. P. 325-327.
34. Хатымова Л.З., Мазунов В.А., Хатымов Р.В. История науки и техники 2000. № 3. Спецвыпуск № 1. С. 56-63.
35. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Вознесенский В.Н., Курочкин В.К., Костяновский Р.Г. Способ масс-спектрального анализа газовой смеси. Авт. свид. № 1159412. Бюл. изобретений. № 47. 1985

- (приоритет 1983).
36. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Вознесенский В.Н., Курочкин В.К., Костяновский Р.Г. Известия АН СССР. Сер. химич. Т. 9. 1986. С. 1987.
37. Ревельский И.А., Полякова А.А., Токарев М.М., Яшин Ю.С., Коган А.Ф., Тальрозе В.Л. Масс-спектральный анализ с использованием ион-молекулярных реакций. М. 1989.
38. Revelsky I.A., Yashin Yu.S., Sobolevsky T.G., Revelsky A.I., Miller B., Oriedo V. European J. Mass Spectrom. 2003. Vol. 9. P. 497.
39. Revelsky I.A., Yashin Yu.S. Talanta. 2006. Vol. 102. P. 110.
40. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Курочкин В.К., Костяновский Р.Г. Заводск. лаб. 1991. Т. 57, № 3.
41. Яшин Ю.С., Ревельский И.А., Тихонова И.Н., Глазков И.Н., Вулых П.П. Заводск. лаб. 2006. Т. 72, № 11. С. 3-6.
42. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Жуховицкий А.А. Заводск. лаб. 1990. Т. 56, № 7. С. 24-27.
43. Revelsky I.A., Tikhonova I.N. and Yashin Yu.S.. European J. Mass Spectrometry. 2015. Vol. 21. P. 753-757.
44. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Туулик В.В., Курочкин В.К., Костяновский Р.Г. Тезисы докладов 1-й Всесоюзной конференции по ионной хроматографии. М. 1989. С. 43.
45. Kersten H., Kroll K., Haberer K., Brockmann K.J., Benter Th., Peterson A., Makarov A. J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2016. Vol. 27. P. 607-614.
46. Хвостенко В.И., Дукельский В.М. Журн. exper. теорет. физики. 1957. Т. 33. С. 851.
47. Хвостенко В.И., Дукельский В.М. Журн. exper. теорет. физики. 1958. Т. 34. С. 1026.
48. Хвостенко В.И. В кн.: Очерки истории масс-спектрометрии. Уфа: БНЦ УРО АН СССР. 1988. С. 69-85.
49. Хвостенко В.И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии.
50. Хатымова Л.З., Мазунов В.А., Хатымов Р.В. История науки и техники. 2011. № 3. С. 11-25.
51. Муфтахов М.В., Хатымова Л.З., Хатымов Р.В., Мазунов В.А. Изв.

- Уфимск. научн. центра РАН. 2014. № 4. С. 38-49.
52. Николаев Е.Н. История науки и техники. 2017. № 3. 38-50.
53. Cohen M.J., Karasek F.W. J. Chromatogr. Sci. 1970. Vol. 8. P. 330-337.
54. Karasek F.W. Anal. Chem. 1974. Vol. 46. P. 710A.
55. Lubman D.M., Kronik K.M.N. Anal. Chem. 1982. Vol. 54. P. 1546-1551.
56. Eiceman G.A., Karpas Z. Ion Mobility Spectrometry. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press. 2005.
57. Charles L.W., Trimpin S. Eds. Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry. Theory and Applications. Boca Raton: CRC Press. 2010.
58. Горшков М.П. Способ анализа примесей в газах. А.С. СССР. 966583, МКИ G01 № 27/62 (1982 г.).
59. Буряков И.А., Крылов Е.В., Солдатов В.П. Способ анализа микропримесей веществ в газах. А.С. СССР 1485808, МКИ G01 № 27/62 (1989 г.).
60. Буряков И.А., Крылов Е.В., Макасы А.Л., Назаров Э.Г., Первухин В.В., Расулев У.Х. Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17, № 12. С. 60-65.
61. Буряков И.А. Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 11. С. 1210-1217.

Глава 3

Хроматографические методы

3.1. Общие замечания

Хотя хроматография была создана российским ботаником и биохимиком М.С. Цветом в самом начале XX столетия, до Второй мировой войны метод почти не развивался. Были, правда, известные работы Куна по применению метода в биохимии, работы Дубинина по разделению газов, близкие к хроматографическим (1935-1936), Н.А. Измайлов и М.С. Шрайбер, в 1938 г. разработали метод тонкослойной хроматографии. Широкие же исследования и тем более аналитические приложения приходятся на послевоенное время; вначале они относились к ионообменной и газовой хроматографии.

В газовой хроматографии в 1950-1960 гг. А.А. Жуховицкий и Н.М. Туркельтауб предложили несколько оригинальных решений; работы Туркельтауба по разделению углеводов были в числе первых в мире (1948-1950). В.А. Даванков в 1960-х гг. положил начало энантиоселективной лигандообменной хроматографии. А.В. Киселев изучал и в 1962-1964 годах классифицировал адсорбенты; предложил ряд новых. Б.Г. Беленький, Э.С. Ганкина и другие осуществили гель-фильтрацию в тонкослойной хроматографии. Химики в Новосибирске научились делать поликапиллярные колонки и показали их практическую эффективность (1980-е гг.). Л.Н. Москвин с коллегами в Петербурге продемонстрировали существование жидкостно-газовой хроматографии и разработали хроматомембранный метод (1980-1990 гг.). Петербургские специалисты внесли также вклад в разработку монолитных хроматографических колонок. О.А. Шпигун и его коллеги активно развивают ионную хро-

матографию. Были достижения в разработке приборов – первый микроколоночный жидкостный хроматограф («Обь», «Милихром»), различные детекторы для газовой хроматографии и ВЭЖХ и др. Решено огромное число прикладных задач, например в нефтепереработке и нефтехимии, биотехнологии и других областях.

В России сложилось весьма мощное сообщество хроматографистов. Оно было объединено Комиссией по хроматографии АН СССР, преобразованной позднее в Научный совет АН СССР по хроматографии. Этот совет выполнял большую и полезную работу по созыву конференций, в том числе международных, совершенствованию терминологии, изданию трудов; внимание уделялось мемориальной деятельности, подготовке кадров высшей квалификации, стимулированию разработки и выпуска приборов.

Обзор российских достижений в области хроматографии был дан в основательно подготовленной книге «100 лет хроматографии» [1].

3.2. Рождение хроматографии

Датой рождения хроматографического метода принято считать 1903 г. По общему признанию, создателем метода был ботаник и биохимик М.С. Цвет, работавший в этом направлении сначала в Петербурге, затем, более длительное время, в Варшаве, которая тогда входила в состав Российской империи.

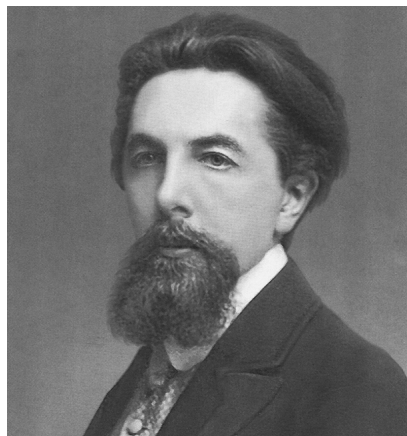


Рис. 3.1. Михаил Семенович Цвет (14.05.1872 – 26.06.1919), создатель хроматографии.

М.С. Цвет разделял растительные пигменты, используя прием, который сегодня мы назвали бы жидкостной адсорбционной хроматографией в проявительном (элюативном) варианте. В качестве неподвижной фазы были использованы карбонат кальция и другие вещества. Первое сообщение о новом методе Цвет сделал в 1903 г. [2]. Первые его журнальные публикации датируются 1905 и 1906 гг. [3, 4].

У Цвета были предшественники, подробно предысторию

хроматографии рассмотрела Е.М. Сенченкова [5]. В 1940-1950 гг. были попытки оспорить приоритет М.С. Цвета, но дискуссии на эту тему завершились признанием, что именно Цвет создал хроматографический метод. Об истории создания и развития метода многое написано; в качестве примера можно указать другие книги Е.М. Сенченковой [6, 7] или публикации Л. Эттре [8-10]. Поэтому здесь нет необходимости подробнее освещать эту историю и доказывать первенство М.С. Цвета. Можно выразить создателю метода искреннее уважение и глубокую благодарность.

В 2014 г. опубликована самая полная сводка трудов М.С. Цвета [11] с обширными комментариями той же Е.М. Сенченковой, которая отдала изучению истории хроматографии несколько десятилетий.

В память о М.С. Цвете проводятся конференции, учреждена медаль им. М.С. Цвета.

3.3. Тонкослойная хроматография

Профессор Э. Шталь, составитель первой и весьма капитальной книги о тонкослойной хроматографии [12], человек, которого иногда считали создателем метода, подарил свою книгу профессору Харьковского университета Н.А. Измайлову и научной сотруднице – фармацевту М.С. Шрайбер с дарственной надписью «I delegate my

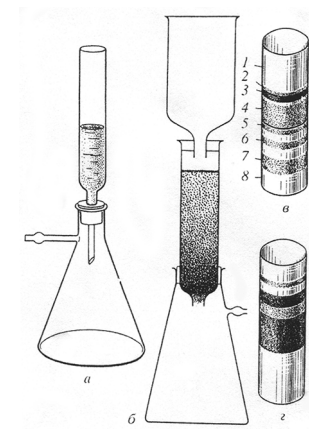


Рис. 3.2. Устройство М.С. Цвета для хроматографического анализа малых (а) и больших (б) количеств веществ. Хроматограммы природных пигментов зеленого листа с их расслоением на 8 зон (в) и тех же пигментов, обработанных кислотой (г).

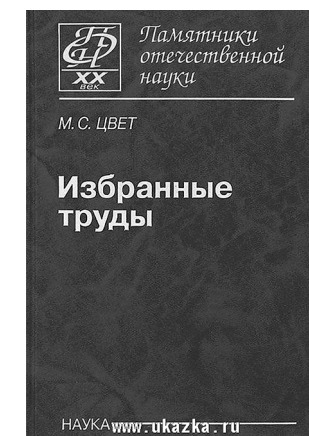


Рис. 3.3. Изданная в 2013 году книга: Цвет М.С. Избранные труды. М.: Наука. 2013. 679 с.

book to Prof. N. Izmailov and M. Shreiber, pioneers of thin-layer chromatography» («Я передаю мою книгу проф. Н.А. Измайлову и М. Шрайбер, пионерам тонкослойной хроматографии») [13, 14]. Да и в самой книге Шталь указывает на первенство Измайлова и Шрайбер. Их приоритет в создании ТСХ признавали и многие другие. В.Г. Березкин [15] собрал ряд высказываний на эту тему:

«Dr. Schreiber, together with Professor N.A. Izmailov, developed thin-layer chromatography. Their first publication on the technique appeared in 1938» [16].

«Following column chromatography, came the development through the 1940's of paper chromatography as described by two Russian workers Izmailov and Schraiber in 1939» [17] (здесь ошибочно назван год).

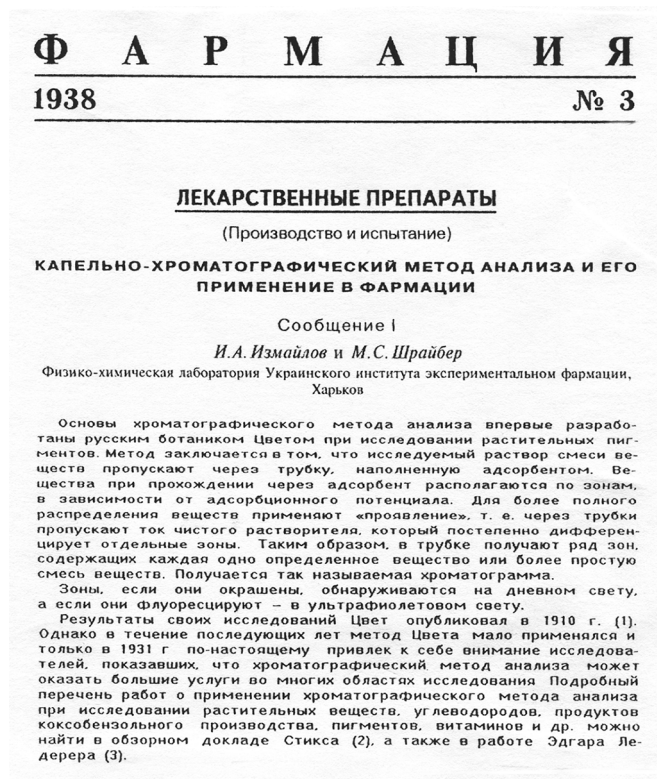


Рис. 3.4. Фрагмент первой статьи о тонкослойной хроматографии.

«The first thin layer chromatogram ever was developed in 1938 by Izmailov and Schreiber in the circular mode» [18-19].

«Bei der Suche nach Trenomöglichkeiten im Micromastab führten 1938 die beiden Russischen Wissenschaftler Izmailov und Schraiber die ersten versuche auf einer «offenen Saule» also auf einer dunnen Schicht, durch» [20].

«The technique of TLC was first used in 1937-1938 at the Institute of Experimental Pharmacy in Kharkov (Ukraine) by Nikolai A. Izmailov(1907-1961) and Maria Schraiber (1904-1992), his graduate student» [21].

Основополагающая работа Н.А. Измайлова и М.С. Шрайбер называлась так: «Капельно-хроматографический метод анализа и его применение в фармации», статья была опубликована в 1938 г. [22]. Даже из названия статьи видно, что авторы понимали, что речь идет о новом методе.

В конце 1970 – начале 1980 гг. венгерские исследователи (Е. Туihak и другие) описали тонкослойную хроматографию с закрытым сорбционным слоем. Этот вариант метода дал возможность весьма значительно увеличить скорость разделений, улучшить эффективность процесса. Правда, при практическом осуществлении этот вариант ока-



Рис. 3.5. Николай Аркадьевич Измайлов (22.06.1907 – 02.10.1961), соавтор первой статьи о тонкослойной хроматографии, на праздновании 150-летия Харьковского университета (1955 г.). Он крайний слева, в шляпе.



Рис. 3.6. Мария семеновна (Мариам Симховна) Шрайбер (1904 – 1981), фармацевт, один из создателей тонкослойной хроматографии.



Рис. 3.7. Борис Григорьевич Бельский (12.05.1926 – 08.05.2008)
разработал высокоэффективную тонкослойную хроматографию, внес вклад в жидкостную хроматографию полимерных и биорганических веществ.
гель-фильтрацию.

злся не очень простым. Березкин и другие в 1980-1990 гг. использовали обычный вариант ТСХ, но с «временно закрытым» сорбционным слоем (см., например, [23]). Способ оказался более доступным с точки зрения практики. Это позволило избежать испарения растворителя с пластинки и оптимизировало процесс разделения. Развитием этих работ явилась разработка метода электроосмотической тонкослойной хроматографии на пластинках с закрытым слоем сорбента.

Б.Г. Беленький и другие в Ленинграде разработали высокоэффективную тонкослойную хроматографию, перенесли в ТСХ

3.4. Развитие газовой хроматографии

Идея газовой хроматографии высказана А. Марином и Р. Синджем в 1941 г. [24]. Считается, что экспериментально в варианте газожидкостной хроматографии она была осуществлена в 1952 г. А. Джеймсом и А. Марином [25]. Однако газоадсорбционный вариант газовой хроматографии был реализован и раньше, причем неоднократно. Например, в СССР в конце 1940-х годов Н.М. Туркельтаубом [26-28] (фронтальным методом М.М. Дубинин выделял газы в 1935-1936 гг. [29, 30]).

Н.М. Туркельтауб в 1943-1944 гг. начал работы по созданию хроматографического метода определения микроконцентраций углеводов в воздухе. Он ставил задачу создать высокочувствительную и точную методику, которую можно было бы использовать для анализа в полевых условиях с помощью компактного прибора. В качестве неподвижной фазы был использован уголь, в качестве газа-носителя – воздух. Туркельтауб изучил возможность разделять смеси метана, этана и пропана в зависимости от их суммарной кон-

центрации и состава смеси, влажности адсорбента и температуры. Были получены изотермы адсорбции метана и этана на сухом и влажном угле, а также изучена зависимость вида выходных кривых от зернения адсорбента и скорости потока воздуха. Туркельтауб нашел, что оптимальными условиями для анализа смеси трех указанных газов является использование активированного угля марки КАД с влажностью 12% масс. При этом первая порция выделяемого газа содержала весь метан, следующая не содержала углеводородов, а в последней содержался весь этан.

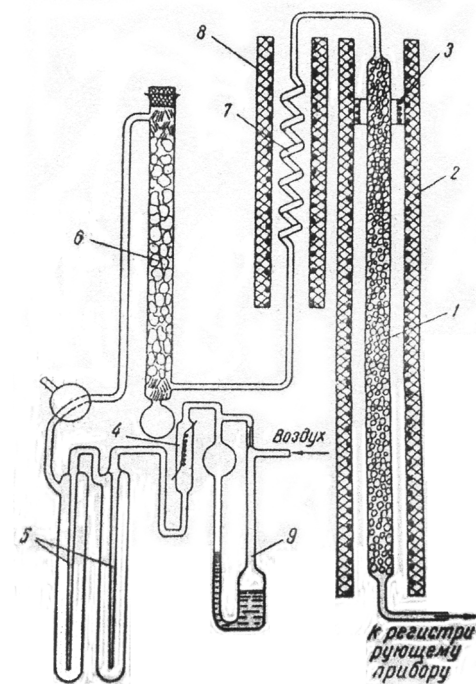


Рис. 3.8. Схема газового хроматографа Н.М. Туркельтауба.

В дальнейшем Н.М. Туркельтауб, совершенствуя методы хроматографического анализа смесей углеводородов, выполнил ряд исследований по теории газовой хроматографии. Так, он показал, что в максимуме хроматографического пика в условиях стационарного процесса всегда имеет место адсорбционное равновесие. На этой основе им был разработан метод определения термических параметров адсорбции. Туркельтауб провел также множество работ

по внедрению хроматографических методов в различные отрасли науки и техники.

Туркельтауб Нусим Мотелевич (1915-1965). Доктор химических наук, лауреат Государственной премии СССР. С 1944 г. возглавлял лабораторию в системе нефтяной промышленности. В 1948 г. с целью разработки геохимических методов разведки нефтяных и газовых месторождений разработал хроматографический метод разделения углеводородов, предназначенный для определения их следов в воздухе.



Рис. 3.9. Нусин Мотелевич Туркельтауб (1915 – 02.02.1965) одним из первых, еще с конца 1940-х годов, развивал газовую хроматографию.

Многое для газовой хроматографии сделал А.А. Жуховицкий, в основном вместе с тем же Н.М. Туркельтаубом. Совместно с Н.М. Туркельтаубом им написана первая отечественная монография по газовой хроматографии. Работы Жуховицкого по теории размытия хроматографических зон и разделения веществ, по детектированию и новым методам хроматографии, из которых некоторые не реализованы до сих пор, намного опередили развитие хроматографии и хроматографического приборостроения. Жуховицкий считал важнейшим термический фактор, позволяющий менять адсорбционные свойства сорбента во времени и по длине колонки. Поэтому он придавал особое значение развитию термических методов. Были созданы новые варианты хроматографического анализа – хроматермография, теплодинамический метод, способ многократного термодесорбционного концентрирования. За счет сужения хроматографических пиков эти методы позволяют добиваться высоких коэффициентов концентрирования, увеличивать эффективность разделения и сокращать время анализа. Жуховицким предложены также вакантная, дифференциальная, итерационная хроматография с дозированием чистого газа-носителя. Предложен метод хромадистилляции, в основе которого лежит многократное испарение

и конденсация в колонке с инертным наполнителем или в полый трубке с выделением чистых компонентов. Метод позволяет определять высококипящие соединения, определять микропримеси без предварительного концентрирования.

Жуховицкий Александр Абрамович (1908- 1990). Доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки и техники РСФСР. Окончил (1930) Новочеркасский политехнический институт, 18 лет работал в Физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова в Москве. С 1948 г. заведовал кафедрой физической химии в Московском институте стали и сплавов. Работы в области физической химии (физическая химия металлургических процессов, сорбционные процессы, поверхностное натяжение) и газовой хроматографии. Выполнял исследования по теории размытия хроматографических зон и разделения веществ, по детектированию и новым методам газовой хроматографии. Способствовал формированию научных исследований по хроматографии в ряде учреждений, ставших потом центрами развития газовой хроматографии. В их числе ВНИИ комплексной автоматизации нефтяной и газовой промышленности (ВНИИ-



Рис. 3.10. Александр Абрамович Жуховицкий (05.09.1908 – 19.12.1990), создатель ряда вариантов газовой хроматографии, метода хромадистилляции, соавтор первой монографии по газовой хроматографии на русском языке.

КАНефтегаз), Всесоюзный научно-исследовательский геолого-нефтяной институт (ВНИГНИ), Всесоюзный научный институт ядерной геологии и геофизики (ВНИЯГГ). По его инициативе был создан Всесоюзный научно-исследовательский институт хроматографии (ВНИИХром). Совместно с сотрудниками опубликовал около 300 статей, 5 книг; имел более 50 изобретений. Был председателем секции газовой хроматографии Научного совета АН СССР по хроматографии. Среди его учеников более 150 кандида-

тов и докторов наук. Жуховицкий был награжден международной медалью им. М.С. Цвета.

А.В. Киселев в 1936 г. интерпретировал «структурную воду» силикагеля как гидроксильный покров, что легло в основу химии поверхностных соединений кремнеземов. Эти исследования

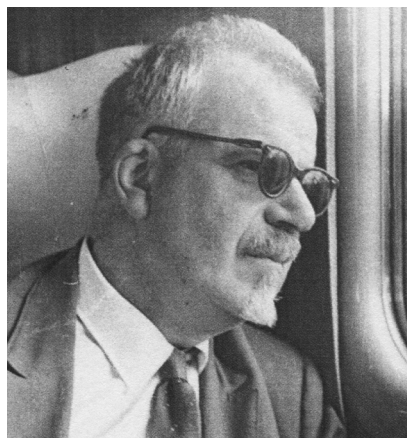


Рис. 3.11. Андрей Владимирович Киселев (28.11.1908 – 17.07.1984), специалист по молекулярной адсорбции, разработал классификацию сорбентов для газовой хроматографии, предложил новые адсорбенты.

послужили толчком к развитию нового направления в теории поверхностных явлений, которое получило название химия поверхности. Киселевым с сотрудниками впервые были использованы для хроматографии адсорбенты разной структуры – силикагели, силохромы и им подобные (1962), а также адсорбенты на основе углерода – графитированные сажи (1961), карбохромы (1974) и др. Было применено химическое (1950) и геометрическое (1962) модифицирование адсорбентов, позволяющее создавать неоднородную поверхность. Адсорбенты были пригодны не только для аналитических целей, но и для физико-химических исследований

поверхности (величина поверхности, теплота адсорбции, изотерма адсорбции). Благодаря многочисленным исследованиям адсорбции и термодинамики адсорбции А.В. Киселевым в 1967 г. была создана известная классификация адсорбентов [31].

Киселев Андрей Владимирович (1908-1984). Физико-химик, профессор Московского университета им. М. В. Ломоносова, заведовал лабораторией адсорбции и газовой хроматографии химического факультета. Был награжден международной медалью имени М. С. Цвета.

В 1970-1990 годах В.Г. Березкиным были проведены теоретические и экспериментальные исследования по газо-жидкостной хроматографии, результаты которых оказались важными для формирования основ метода [32, 33]. Исследования В.Г. Березкиным



Рис. 3.12. Химический факультет Московского университета им. М.В. Ломоносова.

механизма удерживания сорбатов в ГЖХ имели существенное значение для понимания этого процесса, они внесли вклад в теоретическую интерпретацию процесса разделения в ГЖХ. Предложенное Березкиным трехчленное уравнение для объема удерживания в ГЖХ, учитывающее полифазность реальных стационарных фаз, используется в современной хроматографии как «уравнение Березкина». Березкин исследовал влияние природы газа-носителя на величину удерживания сорбатов в ГЖХ [34]. Было показано, что мнение о том, будто газ-носитель не влияет на процессы распределения и на селективность



Рис. 3.13. Одна из книг Я.И. Яшина и А.В. Киселева, посвященных газовой хроматографии.

разделения веществ в колонке, неверно. Для описания зависимости равновесных хроматографических величин от среднего давления газа-носителя в колонке были получены линейные уравнения, хорошо согласующиеся с экспериментом вплоть до давлений 10 атм. Березкин предложил также новые методы регулирования процесса разделения в ГЖХ. Под руководством Березкина был разработан метод исследования фазовых переходов в полимерах методами ГЖХ, который широко используется. По его инициативе были разработаны оригинальные кварцевые колонки с алюминиевым покрытием. Березкин был в числе первых хроматографистов, развивавших реакционную газовую хроматографию [35].

Березкин Виктор Григорьевич. Род. 18.04.1931. Окончил химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова (1954). Доктор химических наук, профессор. Главный научный сотрудник Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Почетный нефтехимик СССР, лауреат Государственной премии СССР. Заслуженный деятель науки РФ. Область научных интересов: хроматографические методы разделения и концентрирования, теория

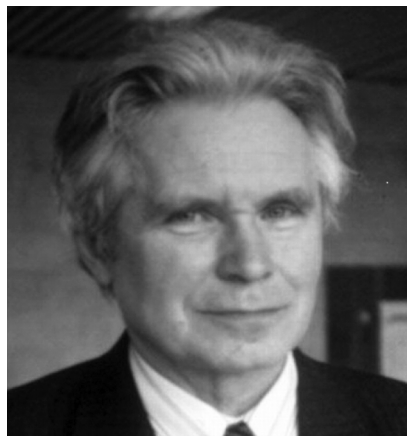


Рис. 3.14. Виктор Григорьевич Березкин (род. 18 апреля 1931 г.), один из создателей реакционной газовой хроматографии; внес вклад в теорию газовой хроматографии; внес вклад в теорию газовой хроматографии: показал роль газа-носителя.

газовой и планарной хроматографии, аналитическая аппаратура. Руководитель более 50 кандидатских диссертаций, научный консультант трех докторантов. Автор более 500 научных статей, а также 120 изобретений и 20 книг, многие из которых переведены в США, Голландии, Англии, Германии, Венгрии, Польше.

Парофазный анализ в газовой хроматографии (headspace analysis) развит в 1960-1970 гг. в Ленинградском университете Б.В. Иоффе, А.Г. Витенбергом и Б.В. Столяровым [36]. Они разработали теорию этого метода и многочисленные практические приложения. Большую известность и международное значение

получили монографии «Газовая экстракция в хроматографическом анализе» (1982) и «Head-Space Analysis & Related Methods in Gas Chromatography» (Wiley, 1984). А.Г. Витенбергу принадлежат еще более 150 публикаций, посвященных установлению закономерностей газовой экстракции, и серия патентов. Деятельность Витенберга позволила превратить парофазный анализ из варианта подготовки проб в самостоятельный метод изучения конденсированных сред, содержащих летучие компоненты. Можно отметить парофазный метод измерения растворимости летучих веществ, теоретическое описание равновесной модели газовой экстракции, характеристики соответствующих физико-химических процессов, разработку парофазных источников газовых смесей для градуировки и поверки аналитической аппаратуры, газохроматографическое определение летучих серосодержащих веществ в промышленных выбросах и водных средах.

Витенберг Александр Григорьевич (1935-2014). Доктор химических наук, профессор, работал в лаборатории газовой хроматографии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, созданной Б.А. Иоффе в 1968 г. С начала 1960-х годов А.Г. Витенберг – выпускник Ленинградского химико-фармацевтического института – был сотрудником кафедры органической химии химического факультета университета. В 1965 г. защитил кандидатскую диссертацию, посвященную реакциям диазосоединений, в работе над которой газохроматографический метод стал одним из главных методов анализа, а в 1987 г. – докторскую «Газовая экстракция в парофазном хроматографическом анализе». Соавтор учебного пособия «Руководство к практическим работам по газовой хроматографии» (совместно с Б.В. Столяровым и И.М. Савиновым), которое выдержало три издания (1973, 1978 и 1988 гг.). Дополненный и существенно расширенный по составу авторов вариант этого руководства под названием «Практическая газовая и жидкостная, хроматография» был издан в 2002 г.

Я.И. Яшин и др. [37] составили сводку отечественных достижений в газовой хроматографии (табл. 1).

Таблица 1. Отечественные достижения в разработке новых методов газовой хроматографии и развитии известных методов

Создание новых методов и вариантов хроматографии или развитие известных методов	Авторы	Годы	Лит-ра
Хроматермография	А.А. Жуховицкий, Н.М. Туркельтауб	1951	38
Теплодинамический метод	А.А. Жуховицкий	1953	39
Объемный метод хроматографии	Д.А. Вяхирев	1953	40
Вакантная хроматография	А.А. Жуховицкий	1962	41
Ступенчатая хроматография	А.А. Жуховицкий, Н.М. Туркельтауб	1962	42
Капиллярная адсорбционная хроматография	В.И. Калмановский, С.П. Жданов, А.В. Киселев, М.М. Фикс	1962	43
Итерационная хроматография	А.А. Жуховицкий	1963	44
Дифференциальная хроматография	А.А. Жуховицкий	1966	45
Хроматография без газа носителя	А.А. Жуховицкий	1972	46
Хроматодистилляция	А.А. Жуховицкий	1978	47
Хроматоскопия	А.В. Киселев	1978	48
Циркуляционная хроматография	В.П. Чижков, Н.В. Стерхов	1991	49
Развитие газо-адсорбционной хроматографии	А.В. Киселев, Я.И. Яшин, К.Д. Щербакова, Ю.С. Никитин и др.	1959-1984-е гг.	50
Развитие реакционной хроматографии	В.Г. Березкин, В.Р. Алишев, К.В. Алексеева	1965-1970-е гг.	35, 51
Развитие газовой хромато-масс-спектрометрии для определения примесей	И.А. Ревельский, Ю.С. Яшин, А.И. Ревельский	1970-2016-е гг.	52
Развитие газовой экстракции (анализ равновесного пара)	Б.В. Иоффе, А.Г. Витенберг, Б.В. Столяров	1960-1980-е гг.	53
Развитие газовой хроматографии на жидких кристаллах	М.С. Вигдергауз, Л.А. Онучак	1980-е гг.	54
Новые методы расчета газохроматографических индексов удерживания. Связь индексов удерживания со структурой молекул. Идентификация по индексам удерживания.	И.Г. Зенкевич	1990-2016-е гг.	55
Классификация неподвижных жидких фаз по термодинамическим параметрам	Р.В. Головня	1970-1980-е гг.	56

Предложено несколько детекторов, в основном для газовой хроматографии, частично для ВЭЖХ. Это незагрязняемый электроннозахватный детектор (Е.Б. Шлендель, В.А. Иоонсон), высокоселективный пламенно-фотометрический детектор с широким линейным диапазоном (В.А. Иоонсон), система микроулонометрического детектирования F, Cl, Br, I, S, P и N-содержащих соединений (И.А. Ревельский, Х.Э. Аавин, П. Керес), высокостабильный детектор по плотности для промышленных хроматографов (В.Н. Липавский), диафрагменный детектор по плотности (В.П. Гугля, А.А. Жуховицкий), высокотемпературный (до 850°C) диафрагменный детектор по плотности (Я.В. Мулярский, И.А. Ревельский), амперометрический детектор для ВЭЖХ (Я.И. Яшин).

Можно добавить несколько слов о сорбентах для газовой хроматографии. Как уже говорилось, профессор Московского университета А.В. Киселев в 1962-1967 гг. создал классификацию сорбентов, опираясь на механизм их действия. Ю.С. Никитин и другие предложили и исследовали в качестве хроматографических адсорбентов силохромы и графитизированную сажу, а А.В. Киселев и Я.И. Яшин – поверхностно-пористые сорбенты.

3.5. Жидкостно-газовая хроматография и хроматомембранные методы

Л.Н. Москвин, А.И. Горшков и М.Ф. Гумеров в 1982 г. описали жидкостно-газовую хроматографию [57-59], последний вариант из возможных сочетаний подвижной и неподвижной хроматографических фаз. Неподвижная газовая фаза закрепляется в этом случае в узких капиллярах носителя, из которых она не вытесняется жидкостью, не смачивающей носитель. Растворенные в жидкости газы распределяются между подвижной жидкостью и тем газом, который находится в капиллярах. В 1984 г. Гиддингс и Майерс опубликовали статью [60] об этом методе с его теоретическим обоснованием и оценкой методических возможностей.

Позднее сами авторы метода отмечали [61], что аналитический потенциал его ограничен. Однако открытие и изучение этого варианта хроматографии проложило дорогу к более важному – хроматомембранному процессу и различным методам, основанным на этом процессе.

Идея хроматомембранного процесса и основанных на нем

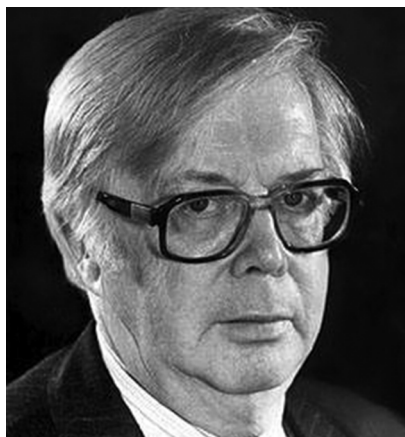


Рис. 3.15. Леонид Николаевич Москвин (род. 12 декабря 1936 г.), создатель хроматомембранного метода, один из открывателей жидкостно-газовой хроматографии, специалист по методам разделения и концентрирования.

методов высказана и реализована Л.Н. Москвиным, начиная с 1990 г. Первые публикации, в которых изложена идея, сущность и условия осуществления хроматомембранных массообменных процессов (ХММП) в системах жидкость – жидкость и жидкость – газ появились в 1994-1996 гг. [62-63]. До появления в открытой печати указанных публикаций были запатентованы несколько технических решений, основанных на хроматомембранных принципах массообмена: способы определения летучих веществ, растворенных в жидкости, основанные на ХММП в системе жидкость-газ [64, 65], а также способы осуществления массообмена и устройства для его

осуществления, основанные на принципах ХММП в системах жидкость – газ и жидкость – жидкость [67]. Уже в первых публикациях о ХММП были намечены основные области его применения в аналитической химии: непрерывное и дискретное выделение определяемых веществ из потока анализируемой полярной жидкой фазы в поток неполярной жидкой фазы (жидкостная экстракция) или поток газовой фазы (газовая экстракция), а также из потока анализируемого газа в жидкую фазу (жидкостная абсорбция). Перспективность хроматомембранного концентрирования аналитов в сочетании с проточно-инжекционным анализом экспериментально обоснована в статье [68].

Москвин Леонид Николаевич. Род. 12.12.1936 г. Окончил химический факультет Ленинградского университета (1959). Доктор химических наук, профессор. Заведовал кафедрой аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета. Председатель Петербургского отделения Научного совета РАН по аналитической химии. Заслуженный деятель науки РФ, почетный профессор СПбГУ. Премия им. В.Г. Хлопина РАН. Премия Прави-

тельства РФ. Награжден тремя орденами.

Область научных интересов: методы разделения и концентрирования, хроматографические, проточные методы анализа, радиоаналитические методы, химические и радиохимические технологии в атомной энергетике. Выполнены работы в области экстракционной хроматографии; разработано аналитическое направление непрерывной двумерной хроматографии и выполнены первые работы в области хроматографии на блочных (монокристаллических) носителях и сорбентах. Автор жидкостно-газовой хроматографии. Один из первых начал работы в области диализа и электродиализа через жидкие экстракционные мембраны, импрегнированные на инертных носителях. Разработал методы электроосмофилтрации для деионизации воды и концентрирования электрозаряженных примесей из водных растворов; противоточного электрофоретического разделения изотопических ионов. Сформулировал идею хроматомембранного массообменного процесса и основанных на его принципах хроматомембранных методов жидкостной и газовой экстракции, жидкостной абсорбции. Разработал схему экспрессного радиохимического анализа, воплощенную в виде методов экспрессного хроматографического радиохимического анализа и экспрессного мембранно-сорбционного радиохимического анализа, позволивших автоматизировать радиохимический контроль в атомной энергетике.

Метод основан на капиллярных эффектах в гидрофобных пористых средах. Массообмен между потоками несмешивающихся жидкостей или жидкости и газа реализуется в пористой среде из гидрофобного материала с открытыми порами. Независимое движение потоков двух фаз осуществляется благодаря тому, что пористая среда имеет поры двух типов (макро- и микропоры), существенно различающиеся по размерам. Макропоры выбираются такими, чтобы капиллярное давление в них было пренебрежимо мало и не препятствовало

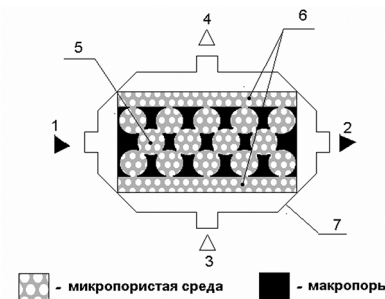


Рис. 3.16. Схема осуществления хроматомембранного метода.

прохождению полярной жидкой фазы. Микропоры, наоборот, являются настолько малыми, чтобы капиллярное давление препятствовало проникновению в них полярной жидкой фазы. В то же время они должны обеспечивать достаточную проницаемость пористой среды для потока газа или неполярной жидкости.

Хроматомембранный процесс может быть реализован в двух режимах: 1) непрерывном – при одновременном прохождении через ячейку потоков двух фаз; 2) дискретном – когда потоки двух фаз последовательно пропускаются через хроматомембранную ячейку (ХМЯ) с перекрытием каналов на входе и выходе из ячейки той фазы, которая является неподвижной в данный момент. Для ввода/вывода потока неполярной жидкой фазы или газа из ХМЯ применяются микропористые политетрафторэтиленовые мембраны (ПТФЭ). Этот материал имеет максимальные краевые углы смачивания водными растворами. Размеры макропор варьируются в диапазоне 0,1-1,0 мм в зависимости от желаемой проницаемости ячейки для водного раствора. Размеры микропор составляют 0,1-0,5 мкм. На принципах хроматомембранного массообменного процесса были разработаны, например, проточно-инжекционные схемы определения SO_2 , NO_2 и аммиака в воздухе с фотометрическим (при определении SO_2 , NO_2) и ионометрическим (при выделении аммиака) детектированием образовавшихся в поглотительном растворе ионов.

Реализован хроматомембранный парофазный анализ и показаны его преимущества по сравнению с традиционно используемыми схемами. Эффективность жидкостной хроматомембранной экстракции проиллюстрирована на примерах фотометрического определения микроконцентраций нитрит-ионов, фенола и анионных ПАВ, люминесцентного определения нефтепродуктов и фенолов в природных водах.

3.6. Энантиоселективная лигандообменная хроматография

Лигандообменная хроматография была впервые описана в 1961 г. Ф. Хельферихом в журнале Nature [69]. Возможность разделения оптических изомеров этим методом показал В.А. Даванков [70-72], став основателем хиральной (энантиоселективной) лигандообменной хроматографии.

Матрицей сорбента был хлор-метилированный полистирол, синтезированный В.А. Даванковым и С.В. Рогожиным в 1966 г. Аминокислоту L-пролин прививали на эту матрицу за счет комплексобразующей аминокислотной группы, полученный сорбент обрабатывали аммиачным раствором сульфата меди. Результатом был оптически активный сорбент, имеющий показанную на рисунке структуру. С его помощью удалось полностью разделять D и L-изомеры пролина.

Интересен рассказ самого В.А. Даванкова о его первой работе в этой области. Приводимая ниже цитата взята из его интервью, данного коллегам из Уфы [73]. В.А. Даванков говорил о поступлении в аспирантуру к академику Коршаку в Институт элементоорганических соединений АН СССР (ИНЭОС).

«Тема, предложенная Коршаком, мне сразу не понравилась. Прошло почти два года аспирантуры, а ничего толкового из попыток полимеризации дикетопиперазинов не получилось, даже вторая тема была предложена, но я решил уйти. Тогда мне позволили заниматься “чем хочешь”.

...Я целиком отдался идее разделения оптических изомеров аминокислот, тем более что в ИНЭОС активно разрабатывались методы синтеза аминокислот, а синтез всегда приводит к рацемату, т. е. смеси двух изомеров. Стране срочно нужны были L-аминокислоты для преодоления белкового дефицита кормов (позже проблема была снята микробиологическим синтезом L-аминокислот).

Я быстро получил гранулы стирол-дивинилбензолных сополимеров, ввел в них активные хлорметильные группы и заменил атомы хлора сначала на йод, и потом на азот оптически активных

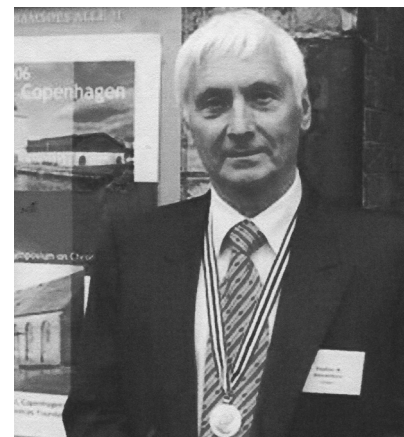


Рис. 3.17. Вадим Александрович Даванков (род. 20 ноября 1937 г.) разработал лигандообменную энантиоселективную хроматографию, создал универсальные сорбенты на основе сверхширокого полистирола.

природных аминокислот. На колонках с такими оптически активными ионообменными сорбентами я стал делить рацематы аминокислот, но был разочарован относительно малой эффективностью деления. Обратившись к литературе, я с удивлением обнаружил около трех сотен сообщений о более ранних попытках хроматографического расщепления рацематов, большей частью неудачных или лишь “обещающих”. Полученных мной результатов с лихвой хватило для защиты кандидатской в 1966 г., но практической перспективы у них не было. Я понимал, что нужен принципиально новый подход, который бы обеспечил гораздо более тесный, трехточечный контакт разделяемых изомеров с хиральным селектором, т.е. с закрепленными на полистироле оптически активными аминокислотными группами.

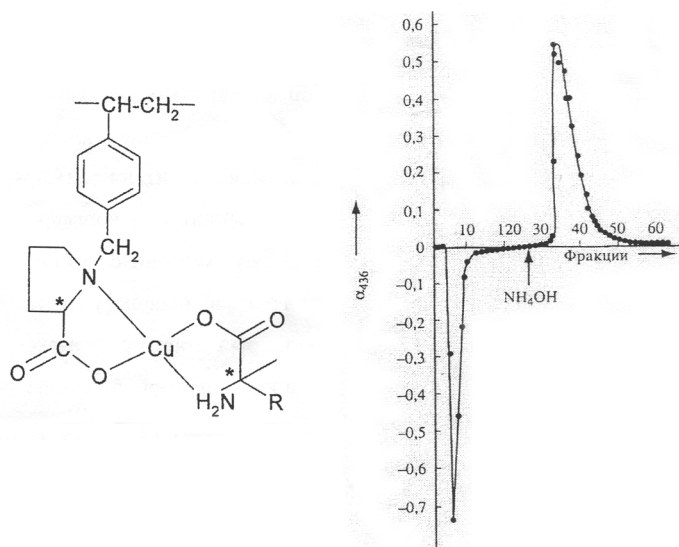


Рис. 3.18. Фрагмент первого энантиоселективного сорбента и первая хиральная хроматограмма В.А. Даванкова.

Мои отчаянные поиски привели меня, наконец, к лигандообменной хроматографии, которая оказалась именно таким новым подходом к разделению изомеров, и мне первому удалось количественно разделить рацематы аминокислот на составляющие их изомеры. Новизна заключалась в том, что я ввел комплексообразующие ионы металла в хроматографическую систему. Ионы металла,

в первую очередь двухвалентной меди, образовывали комплексы одновременно с хиральными группами сорбента и с разделяемыми изомерами аминокислоты. Встраиваясь в координационную сферу металла, оба компонента вступали в тесный контакт друг с другом и потому четко распознавали пространственную структуру партнера. Сорбент с L-пролиновыми фиксированными группировками преимущественно связывал в комплекс только D-изомеры аминокислоты, тогда как L-изомеры легко вымывались из колонки водой. Связанный в комплекс L-лиганд требовалось вытеснить аммиаком. Отсюда и название лигандообменной хроматографии. Энантиоселективность такого хроматографического комплексообразовательного процесса оказалась беспрецедентно высокой».

Даванков Вадим Александрович. Род. 20.11.1937 г. Окончил Технический университет Дрездена (1962). Доктор химических наук, профессор. Заведующий лабораторией стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН. Лауреат Государственной премии РФ, был титулярным членом ИЮПАК, член Научного совета РАН по высокомолекулярным соединениям. Награжден медалью М.С. Цвета.

Область научных интересов: синтез полимеров, хроматография. Предложен новый принцип разделения энантиомеров – лигандообменная хроматография на хиральных комплексообразующих сорбентах. Предложен принцип синтеза сверхсшитых полимеров стирола, на базе которых создана серия нейтральных полимерных сорбентов. Сорбенты обладают уникально высокой сорбционной емкостью по отношению к органическим веществам, находящимся в водных или воздушных средах. Они нашли широкое применение для концентрирования микропримесей, а также в крупномасштабных сорбционных процессах в пищевой, химической, медицинской промышленности. Автор более 300 научных работ, в том числе 6 книг и изобретений.

Рождение и развитие энантио-

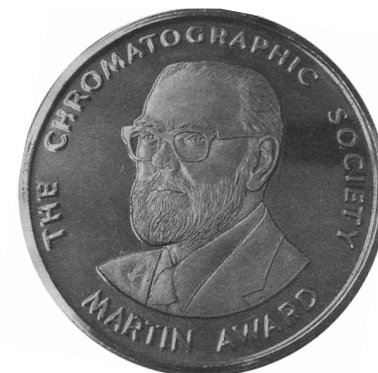


Рис. 3.19. Медаль имени А. Мартина, которой награжден В.А. Даванков.

селективной лигандообменной хроматографии В.А. Даванков неоднократно освещал в своих обзорах [74-76].

3.7. Критическая хроматография полимеров

В начале 80-х гг. прошлого века сотрудники Института химической физики АН СССР А.В. Горшков и В.В. Евреинов [77] разработали хроматографический метод анализа полимеров, который они назвали методом критической хроматографии. Он позволил существенно продвинуться в оценке молекулярной неоднородности макромолекул и в решении других задач исследования полимеров. Этот метод основан на применении теории критических явлений.

Основной проблемой, возникающей при исследовании структуры макромолекул и определении ее «дефектности», является полидисперсность образцов. Наличие распределения по молекулярным массам приводит к тому, что хроматограммы макромолекул с разным числом концевых групп и разной массой перекрываются, и разделение таких молекул оказывается невозможным. Чтобы увидеть различие в химическом строении полимеров, вызванное наличием небольшого числа дефектов, необходимо «выключить» взаимодействие с поверхностью основных мономеров цепи и связанную с ним зависимость разделения от молекулярно-массового распределения (ММР). Ключ к решению проблемы дает фазовый характер адсорбции полимеров, являющийся следствием связанности мономеров в цепь и коллективного характера их адсорбционного взаимодействия. Благодаря этому существуют условия, в которых ММР как бы «исчезает», становится хроматографически невидимым. Эти условия, названные критическими, реализуются на границе адсорбционного и эксклюзионного режимов разделения.

Название «критический» для такого режима основано на представлении об адсорбции макромолекул как о фазовом переходе. В критической точке потери энтропии в точности компенсируются энергией притяжения, причем для однородной цепи эта компенсация имеет место одновременно для макромолекул любой длины или молекулярной массы. Эта масштабная инвариантность, присущая системам в критической точке, создает оптимальные условия для исследования дефектности макромолекул. Можно сказать, что в критической точке вклад в разделение дают только отлича-

ющиеся по химическому строению от основных мономеров цепи «видимые» фрагменты – точечные типа функциональных групп или пространственные в виде блоков, а также способ их соединения в цепь.

Фактически речь идет о возможности разделения в точке фазового перехода. Оказывается, однако, что для не слишком длинных полимеров точка фазового перехода размывается в относительно широкую область. Тем самым «неидеальность» разделительной системы оказывается несущественной, а критический режим может быть реализован на стандартных аналитических системах. Поскольку энергия адсорбции в ВЭЖХ зависит в основном от состава растворителя, его плавное изменение позволяет найти критическую точку по составу, в которой зависимость разделения от молекулярной массы исчезает. Для тонкой настройки системы дополнительно используется вариация температуры.

Следствием фазового характера адсорбционного перехода является также и то, что законы разделения любых макромолекул в критическом режиме оказываются универсальными. Поскольку потери энтропии связи, как и энергия адсорбции мономера, определяются его химическим строением, критические точки адсорбции для разных полимеров различны. Однако, если «совместить» критические точки для разных полимеров и разных систем полимер-адсорбент-растворитель в определенных «безразмерных» координатах, то законы разделения для разных систем оказываются подобными. Такая универсальность позволяет говорить о едином механизме разделения в критической хроматографии.

Адсорбционная хроматография полимеров возможна только вблизи критической точки адсорбции. Даже в градиентном варианте длинная макромолекула остается адсорбированной (неподвижной) до тех пор, пока состав растворителя не подойдет к критическому. Это позволяет эффективно разделять смеси полимеров по различию в их критических точках адсорбции.

Метод получил теоретическое и экспериментальное обоснование и применяется для решения разных задач химии высокомолекулярных соединений, включая задачи распределения по типам функциональности, определения состава и строения блок-сополимеров, разделения макромолекул по топологии, исследования процессов полимеризации и деструкции, разделения смесей поли-

меров и изучения реакций с участием макромолекул. Метод позволил исследовать строение цепи макромолекул и оптимизировать процессы получения полимеров заданной структуры. Он применяется не только в лабораторной практике, но и в промышленности для контроля качества полимеров и поиска проблемных мест в технологии синтеза, приводящих к возникновению дефектности. Производители полимеров, особенно полимеров со специальными свойствами, в той или иной степени используют метод или его варианты в своих научно-исследовательских центрах для решения технологических проблем и отработки процессов синтеза.

3.8. Поликапиллярные и монолитные хроматографические колонки

Стремление ускорить газохроматографическое разделение привело в свое время к созданию М. Голеем капиллярных колонок. Они довольно быстро вошли в практику, несмотря на ряд их ограничений. Одно ограничение было связано с тем, что имевшиеся в то время газовые хроматографы не могли обеспечить значительного увеличения скорости из-за несоответствия характеристик капиллярных колонок и других узлов прибора – устройства ввода, детектора, системы регистрации [78]. Другое ограничение было связано с тем, что при использовании капиллярных колонок диаметром 10-50 мкм в колонку можно вводить пробу лишь весьма малого объема. Это приводит к сужению диапазона определяемых концентраций.



Рис. 3.20. Один из создателей поликапиллярных колонок для хроматографии В.Н. Сидельников с автором книги на V конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока».

Для преодоления этого второго ограничения давно была выдвинута идея создать колонки из большого числа капилляров малого диаметра [79, 80]. В некоторых из указанных публикаций даже намечались пути изготовления таких колонок. Однако реализация идеи оказалась возможной лишь после разработки технологии получения поликапиллярных колонок группой специалистов в Новосибирске под руководством

В.В. Малахова [81]. Статья новосибирских ученых 1993 г. [82] была первой статьей о поликапиллярной хроматографии. Вторая публикация появилась (не в научном журнале) в 1996 г. [83].

3.9. Противоточная хроматография для неорганического анализа

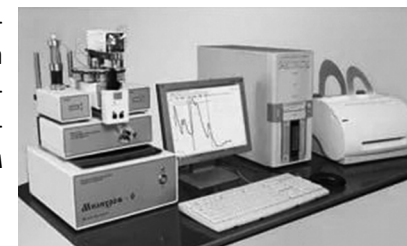


Рис. 3.21. Жидкостной микролюночный хроматограф «Милихром-6 Лидер».

Речь идет о методе, который в англоязычной литературе называют *concurrent chromatography*, а в русскоязычной – жидкостной хроматографией со свободной неподвижной фазой. Метод был разработан в основном Ито [84-86] для разделения разного рода биообъектов, его развивали Конвей и другие [87-89]. Для реализации метода используют планетарные центрифуги специальной конструкции, основным элементом которых является вращающаяся спиральная колонка. Это капилляр, спирально намотанный на цилиндрический сердечник, вращающийся вокруг своей оси и одновременно обращающийся вокруг центральной оси устройства. Под действием центробежных сил, возникающих при планетарном движении, одна из фаз двухфазной жидкостной системы удерживается в колонке при непрерывном прокачивании другой фазы. Метод удачно сочетает достоинства хроматографии и динамической многоступенчатой экстракции.

Для разделения неорганических соединений, прежде всего химических элементов, метод был применен Б.Я. Спиваковым и др. [90, 91] и получил в этом направлении широкое развитие. Этот метод позволяет автоматизировать многоступенчатый процесс жидкость-жидкостного распределения; он использован для получения высокочистых реагентов и в анализе различных объектов [92, 93].

Спиваков Борис Яковлевич. Род. 19 мая 1941 г. Член-корреспондент РАН, профессор, заведовал лабораторией концентрирования в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН. Заместитель председателя Научного совета РАН по аналитической химии. Награжден премиями имени Л.А. Чугаева и В.Г. Хлопина РАН.



Рис. 3.22. Борис Яковлевич Спиваков (родился 19 мая 1941 г.) – специалист по методам разделения и концентрирования; применил противоточную хроматографию в неорганическом анализе.



Рис. 3.23. Яков Иванович Яшин (род. 30 июля 1936 г.), разработчик большого числа хроматографов, специалист по газовой и жидкостной хроматографии; предложил эффективный амперометрический детектор для ВЭЖХ.

Развил теорию обменной экстракции хелатов, внес вклад в описание жидкостной экстракции с позиции координационной химии, предложил оловоорганические соединения в качестве экстрагентов. Экстракцию в двухфазных водных системах и противоточную хроматографию применил в неорганическом анализе. Разрабатывал методы вещественного анализа и анализа микрочастиц.

3.10. Другие работы в области хроматографии

В.И. Калмановский, Я.И. Яшин и другие разработали много типов газовых и жидкостных хроматографов и детекторов, в том числе первый портативный ионный хроматограф, высокочувствительный амперометрический детектор для ВЭЖХ. Я.И. Яшин – популяризатор хроматографии и историограф ее российской ветви; указал на ряд перспективных направлений развития хроматографического метода, давших впечатляющие результаты.

Яшин Яков Иванович. Род. 30 июля 1936 г. Длительное время работал в НПО «Химавтоматика», сначала в Дзержинске, затем в Москве. Руководил в фирме хроматографическим направлением. В последние годы работает на фирме «Интерлаб».

Доктор химических наук, профессор, был членом редколлегии «Журнала аналитической химии», членом бюро Научного совета РАН по аналитической химии.

Выполнен большой цикл работ по ионной хроматографии (Ю.А. Золотов, О.А. Шпигун, М.М. Сенявин, А.М. Долгоносков и другие, Государственная премия РСФСР 1991 г.). Еще в 1990 г. была издана книга «Ионная хроматография в анализе вод» на русском и английском языках. Метод широко используется для контроля воды в атомной энергетике и на тепловых электростанциях.

Шпигун Олег Алексеевич. Род. 16 ноября 1946 г. Член-корреспондент РАН, профессор Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, заместитель заведующего кафедрой аналитической химии, заместитель председателя Научного совета РАН по аналитической химии, председатель комиссии по хроматографии научного совета. Лауреат Государственной премии РСФСР. Предложил растворы аминокислот в качестве элюентов для ионной хроматографии. Совместно с сотрудниками синтезировал новые эффективные сорбенты для этого метода и для ВЭЖХ в целом. Разработаны хроматографические и хромато-масс-спектрометрические методы определения компонентов ракетных топлив и ряда биологически активных веществ. Руководит Аналитическим центром факультета.



В 1950-1980 гг. развитию хроматографии в СССР во многом способствовали своими работами К.В. Чмутов, К.И. Сакодынский, О.Г. Ларионов, М.С. Вигдергауз, В.Д. Вяхирев и многие другие. К.И. Сакодынский употребил много усилий для увековечивания памяти М.С. Цвета.

Рис. 3.24. Олег Алексеевич Шпигун (род. 16.11.1946 г.) внес значительный вклад в развитие ионной хроматографии и ВЭЖХ в целом, разработал методы определения компонентов ракетных топлив, биологически активных веществ и др.

Литература к главе 3

1. 100 лет хроматографии. Отв. ред. Б.А. Руденко. М.: Наука. 2003. 739 с.
2. Цвет М.С. Труды и протоколы заведений общества естествоиспытателей при Варшавском университете, отд. биологии, год 14. 1903. С. 1-20.
3. Tswett M.S. Ber. Dtsch. Bot. Geselsch. 1906. Bd. 24. S. 316-323.
4. Tswett M.S. Ber. Dtsch. Bot. Geselsch. 1906. Bd. 24. S. 384-393.
5. Сенченкова Е.М. Рождение идеи и метода адсорбционной хроматографии. М.: Наука. 1991. 228 с.
6. Сенченкова Е.М. М.С. Цвет - создатель хроматографии. М.: Янус-К. 1997. 440 с.
7. Сенченкова Е.М. Михаил Семенович Цвет. М.: Наука. 1973. 307 с.
8. 75 Years of Chromatography – a Historical Dialogue. Ed. by L.S. Ettre and A. Zlatkis. Amsterdam: Elsevier. 1979. 502 pp.
9. Ettre L. См. [8], стр. 53-74.
10. Ettre L.S. Sakodynskii K.I. Chromatographia. 1993. Vol. 35. P. 223-231; 329-338.
11. Цвет М.С. Избранные труды. Составитель Е.М. Сенченкова. Отв. ред. Ю.А. Золотов. М.: Наука. 2013. 679 с.
12. Stahl E. (Ed.) Dunnschichtchromatographie. Berlin: Springer Verlag. 1962. 534 S.
13. Schreiber M.S. The Beginnings of Thin Layer Chromatography. J. Chromatogr. 1972. Vol. 73. P. 367-370.
14. Шрайбер М.С. Открытие хроматографии в тонком слое. В кн.: Успехи хроматографии. К 100-летию со дня рождения основателя хроматографии М.С. Цвета. Под ред. К.В. Чмута и К.И. Сакодынского. М.: Наука. 1972. С. 31-32.
15. Н.А. Измайлов и М.С. Шрайбер: открытие тонкослойной хроматографии. Сост. и научн. ред. В.Г. Березкин. М.: ГЕОС. 2007. 128 с.
16. См. [8], стр. 413-417.
17. Hamilton R.J., Hamilton Sh. Thin Layer Chromatography. Ed. D. Kealey. Chichester: John Wiley and Sons. 1987. 129 pp.
18. Гейес Ф. Основы тонкослойной хроматографии. М.: Научн. совет РАН по хроматографии. 1999. Т. 1. 405 с. Т.2. 348 с.
19. Guiness F. Fundamentals of Thin Layer Chromatography (Planar Chromatography). Heidelberg: Huethig Verlag. 1987. 482 pp.
20. Keaus L., Koch A., Hoffstetter-Kuhn S. Dunnschichtchromatographie. Berlin: Springer. 1996. 205 S.
21. Ettre L.S., Kalasz H. LC/GC. Vol. 19, No. 7. P. 712.
22. Измайлов Н.А. Шрайбер М.С. Фармация. 1938. № 3. С. 1–7.
23. Березкин В.Г. Коршикина Е.В. Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61, № 10. С. 1074.
24. Martin A.J.P., Synge R.L.M. Biochem. J. 1941. Vol. 35. P. 1358–1368.
25. James A.T., Martin A.J.P. Biochem. J. 1952. Vol. 50. P. 679-690
26. Туркельтауб Н.М. Заводск. лаб. 1949. Т. 15. С. 653–660.
27. Туркельтауб Н.М. Журн. аналит. химии. 1950. Т. 5. С. 200–210.
28. Жуховицкий А.А., Золотарева О.В., Соколов В.А., Туркельтауб Н.М. Докл. АН СССР. 1951. Т. 77. С. 435–438.
29. Дубинин М.М., Хренова М. Журн. прикл. химии. 1936. Т. 9. С. 1204-1213.
30. Дубинин М.М., Явич С. Журн. прикл. химии. 1936. Т. 9. С. 1191-1203.
31. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия. 1986.
32. Березкин В.Г. Химические методы в газовой хроматографии. М.: Химия. 1980. 256 с.
33. Березкин В.Г. Газо-жидко-твердофазная хроматография. М.: Химия. 1986. 112 с.
34. Березкин В.Г. Рос. хим. ж. (Ж. Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2003. Т. 47. № 1. С. 35-43.
35. Березкин В.Г. Аналитическая реакционная газовая хроматография. М. 1966. 184 с.
36. Витенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Парофазный анализ и родственные методы. М.: Химия. 1982. 280 с.
37. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.:

- ТрансЛит. 2009. 528 с.
38. Жуховицкий А.А. Докл. АН СССР. 1951. Т. 77. С. 435.
39. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М., Георгиевская Т.В. Докл. АН СССР. 1953. Т. 92. С. 987.
40. Вяхирев Д.А., Комиссаров П.Ф. Докл. АН СССР. 1953. Т. 129. С. 138.
41. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Докл. АН СССР. 1962. Т. 143. С. 646.
42. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Докл. АН СССР. 1962. Т. 144. С. 829.
43. Жданов С.П., Калмановский В.И., Киселев А.В., Фикс М.М., Яшин Я.И. Журн. физич. химии. 1962. Т. 56. С. 1118.
44. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Докл. АН СССР. 1963. Т. 150. С. 113.
45. Жуховицкий А.А. Заводск. лаб. 1966. Т. 32. С. 402.
46. Жуховицкий А.А. Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. С. 971.
47. Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Шварцман В.П. В сб. «Хроматография». Т. 2. ВИНТИ. 1978. С. 49.
48. Kiselev A.V. Chromatographia. 1978. Vol. 11. No. 12. P. 691.
49. Стерхов Н.В., Чижков В.П. Заводск. лаб. 1991. Т. 57. С. 1.
50. Kiselev A.V., Yashin Ya.I. Gas Adsorption Chromatography. New York: Plenum Press. 1969. 254 p.
51. Березкин В.Г., Горшунов О.Л. Успехи химии. 1965. Т. 34, № 6. С. 1108-1126.
52. Ревельский И.А. и др. В книге: 100 лет хроматографии. Под ред. Б.А. Руденко. М.: Наука. 2003. С. 529.
53. Витенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Ленинград: Химия. 1982. 279 с.
54. Vigdergauz M.S., Belyaev N.F., Esin M.S. Fres. Z. Anal. Chem. 1989. Vol. 335. P. 70-76.
55. Зенкевич И.Г. В книге: 100 лет хроматографии. Под ред. Б.А. Руденко. М.: Наука. 2003. С. 311.
56. Golovnya R.V., Misharina T.A. J. High. Resolut. Chromatogr. Commun. 1980. Vol. 33. P. 51.

57. Москвин Л.Н., Горшков А.И., Гумеров М.Ф. Докл. АН СССР. 1982. Т. 265, № 2. С. 378-382.
58. Москвин Л.Н., Горшков А.И., Гумеров М.Ф. Журн. физич. химии. 1983. Т. 57, № 8. С. 1979-1983.
59. Гумеров М.; Родинков О.В., Москвин Л.Н., Горшков А.И. Журн. физич. химии. 1988. Т. 62, № 9. С. 2249-2251.
60. Giddings J.C., Myers M.N. J. High Resolution. Chromatogr. 1984. Vol. 6, № 7. P. 831-832.
61. Москвин Л.Н., Родинков О.В. Хроматомембранные методы разделения веществ. СПб.: Изд-во Санкт-Петерб. ун-та. 2014. 216 с.
62. Moskvin L.N. J. Chromatogr. A. 1994. Vol. 669. P. 81-87.
63. Москвин Л.Н., Григорьев Г.Л. Известия высш. учебн. зав. Цветные металлы. 1994. № 1-2. С. 2026.
64. Москвин Л.Н., Родинков О.В., Картузов А.Н. Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 8. С. 835-843.
65. Москвин Л.Н., Ноктлаева Д.Н., Михайлова Н.В. Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 8. С. 845-847.
66. Moskvin L.N., Rodinkov O.V. J. Chromatogr. A. 1996. Vol. 725. P. 351-359.
67. Москвин Л.Н., Картузов А.Н., Тулупов А.Н. и др. Патент РФ № 2023 488. 1994. Бюл. изобр. № 22, 1994.
68. Moskvin L.N. Simon J. Talanta. 1994. Vol. 41. No. 10. P. 1765-1769.
69. Helfferich F. Nature (London). 1961. Vol. 189, No. 4769. P. 1001.
70. Даванков В.А., Рогожин С.В. Хроматографический метод расщепления рацематов оптически активных соединений. Авт. свид. СССР № 308635. 1968.
71. Даванков В.А., Рогожин С.В. Докл. АН СССР. 1970. Т. 193, № 1. С. 94-96.
72. Rogozhin S.V., Davankov V.A. J. Chem. Soc. D; Chem. Commun. 1971. No. 10. P. 490.
73. Хатымова Л.З., Мазунов В.А., Хатымов Р.В. История науки и техники. 2008. № 5. Спецвыпуск № 2. С. 73-86.
74. Рогожин С.В., Даванков В.А. Успехи химии. 1968. Т. 37. С. 1327.
75. Даванков В.А., Курганов А.А., Рогожин С.В. Успехи химии. 1974.

- Т. 43. С. 1610.
76. Davankov V.A., Kurganov A.A., Bochkov A.S. *Advances in Chromatography*. Ed. by J.C. Giddings et al. 1983. Vol. 22. P.7.
77. Горшков А.В., Евреинов В.В., Энтелис С.Г. Докл. АН СССР. 1983. Т. 272, № 3. С. 632-635.
78. Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2001. Т. 47, № 1. С. 23-34.
79. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. М. Гостопмехиздат. 1963. С. 138.
80. Janik A. J. *Chromatogr. Sci.* 1976. Vol. 14, No 12. P. 589.
81. Авт. свид. СССР № 986181, 1980.
82. Малахов В.В., Сидельников В.Н., Уткин В.А. Докл. РАН. 1993. Т. 329, № 6. С. 749-751.
83. Cooke W.S. *Today's Chemist at Work*. January 1996. P. 16-20.
84. Ito Y., Weinstein M.A. et al. *Nature*. 1966. Vol. 212. P. 985.
85. Ito Y., Bowman R.L. *Science*. 1970. Vol. 167. P. 281.
86. Ito Y. J. *Chromatogr.* 1984. Vol. 301, № 2. P. 377.
87. Conway W.D. *Countercurrent Chromatography. Apparatus, Theory and Applications*. New York: VCH. 1990.
88. *High-speed Countercurrent Chromatography*. Ed. by Yo. Ito and W.D. Conway. New York: Wiley. 1996.
89. *Countercurrent Chromatography*. Ed. by J.-M. Menet, D. Thiebaut (Chromatographic Science Series. Vol. 82). New York: Marcel Dekker Inc. 1999. P. 171.
90. Павленко И.В., Башлов В.Л., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44, № 5. С. 827-833.
91. Башлов В.Л., Павленко И.В., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44, № 6. С. 1012-1017.
92. Berthod A., Maryutina T., Spivakov B., Shpigun O., Sutherland I.A. *Pure and Applied Chemistry*. 2009. V. 81. No. 2. P. 355-387.
93. Spivakov B.Ya., Maryutina T.A., Fedotov P.S., Ignatova S.N. *Different Two-Phase Liquid Systems for Inorganic Separation by Countercurrent Chromatography*. In: *Metal-Ion Separation and Preconcentration*. Ed. by A.H. Bond, M.L. Dietz, R.D. Rogers. Washington. 1999. P. 333-346.

Глава 4

Электрохимические методы

4.1. Общие замечания

Ряд достижений российских ученых в области электрохимических методов анализа освещен в книге, составленной Ф. Шольцем [1]. Результаты многих исследований по вольтамперометрии и кулонометрии рассмотрены в обзорах Г.К. Будникова и В.И. Широковой [2, 3]; ряд важных аспектов истории освещен в книге Р. Комптона и др. [4] и статье [5]. Ф. Шольц отдельно написал о российских электроаналитиках-женщинах [6]. В этих публикациях можно найти много подробностей, а также характеристик самих исследователей (последнее особенно относится к публикациям Ф. Шольца).

Исследованиям российских аналитиков в рассматриваемом направлении в значительной мере способствовало наличие в стране сильной школы электрохимии, прежде всего теоретической (А.Н. Фрумкин и др.), но также и технической (Н.А. Изгарышев и др.).

К числу российских достижений в сфере электрохимических методов анализа можно отнести

1) развитие теории и создание новых ионоселективных электродов (ИСЭ) и их ансамблей, включая ионообменную теорию ИСЭ Б.П. Никольского и разработку электронного (искусственного) языка Ю.Г. Власовым и его коллегами;

2) развитие теории инверсионной вольтамперометрии (ИВ) и применение этого метода для решения большого числа практических задач (А.Г. Стромберг, Х.З. Брайнина и многие другие);

3) успехи в развитии некоторых других электрохимических методов (полярография органических соединений в неводных средах, электрохимические биосенсоры, кулонометрия). Можно ука-

зять имена Ю.М. Каргина, Г.К. Будникова, а если вспомнить коллег из бывших республик СССР, то Я.П. Страдыня, М.Т. Когловского, О.А. Сонгину, В.Д. Безуглого.

В 1930-1970 гг. большое число работ было выполнено по классической полярографии, в том числе и чисто прикладного, методического характера с внедрением ряда методик в широкую практику [7, 8]. Если в начале этого периода решались по большей части задачи металлургии или добычи и переработки минерального сырья, то затем интерес в значительной степени переместился на объекты органической природы. Сформировалась область органической электрохимии, инициатором которой был А.Н.Фрумкин; в 1960-х гг. состоялись первые конференции по органической электрохимии. Результаты теоретических исследований в этой области были востребованы в прикладных работах, и постепенно полярографию, а затем и вольтамперометрию стали широко использовать применительно и к органическим объектам.

4.2. Ионоселективные электроды и электронный язык

В середине 1930 годов ленинградский химик, будущий академик Борис Петрович Никольский, находившийся в ссылке в Саратове, разработал так называемую ионообменную теорию

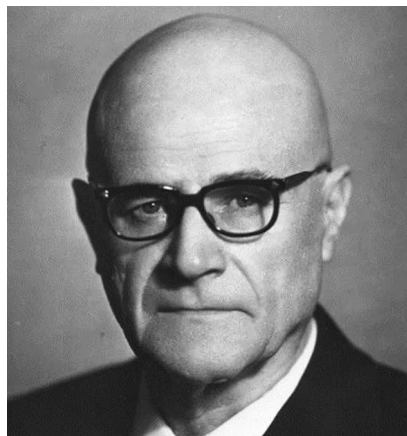


Рис. 4.1. Борис Петрович Никольский (14.10.1900 – 04.01.1990) был, вероятно, первым, кто создавал теорию ионоселективных электродов.

ионоселективных электродов [9, 10]. Он вывел уравнение, которое довольно широко используют. Позднее, уже в Ленинграде, куда Никольский вернулся, он создал школу физико-химиков, активно занимавшуюся стеклянными электродами, главным образом для измерения pH. За развитие этого направления, разработку и организацию производства электродов ленинградская группа была удостоена Государственной премии СССР.

Работы по ИСЭ проводились (и успешно развиваются) не только на кафедре физической химии

Ленинградского университета, которую возглавлял Б.П. Никольский, но также на кафедре радиохимии, которой заведовал профессор Ю.Г. Власов, в Саратовском университете (Е.А. Матерова, Е.Г. Кулапина и другие), в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева (О.М. Петрухин и др.). Ю.Г. Власов провел исследования зависимости параметров твердотельных химических сенсоров от физико-химических свойств твердых мембран (пленок и объемных образцов). Были установлены закономерности влияния различных факторов (структуры, величины ионной и электронной проводимости, типа ионной проводимости, типа и концентрации дефектов в мембранных материалах) на механизмы функционирования твердотельных химических сенсоров. Результаты фундаментальных исследований в области физико-химии твердого тела были использованы при создании химических сенсоров новых типов (ионоселективных полевых транзисторов, стеклянных халькогенидных сенсоров) [11].

Установленные закономерности позволили применить слабоселективные сенсоры в анализаторах жидких сред, названных по предложению Власова и его коллег (в том числе итальянских) «электронным языком» [11, 12]. Системы сенсоров используются в сочетании с математическими методами распознавания образов (искусственные нейронные сети и др.).

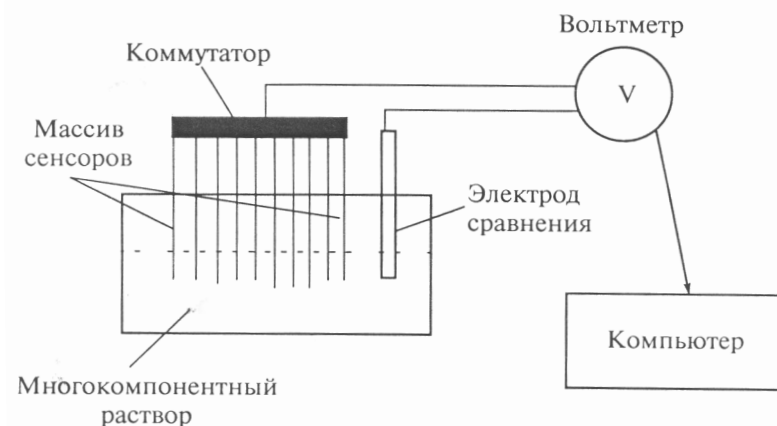


Рис. 4.2. Схема электронного языка.

Первой мультисенсорной системой типа «электронный язык» был «сенсор вкуса», предложенный японскими учеными в начале

1990-х годов [11, 12]. Он включал 8 потенциометрических сенсоров с липидными мембранами, обладающими перекрестной чувствительностью к различным веществам. В качестве трансдюсеров были использованы полевые транзисторы, потенциометрические сенсоры с изменяемым поверхностным фотопотенциалом. Власов и другие исследователи применили ионоселективные электроды разного типа, в том числе на основе халькогенидных стекол [13, 14]. «Электронный язык» применен для решения ряда экологических проблем, для классификации и определения качества пищевых продуктов.

Власов Юрий Георгиевич (26.06.1934-17.10.2016). Окончил химический факультет Ленинградского университета (1958.). Доктор химических наук, профессор. Заведовал кафедрой радиохимии химического факультета Санкт-Петербургского университета. Был членом редколлегий журналов: «Журнал аналитической химии», «Журнал прикладной химии», «Радиохимия». Работал в ИЮПАК, был членом постоянного оргкомитета конференций «Eurosensor». Заслуженный деятель науки РФ, почетный работник высшего профессионального образования РФ, почетный профессор Санкт-Петербургского университета. Опубликовал более 400 статей, включая 4 главы в монографиях, имел 25 авторских свидетельств и 2 патента США. Один из российских химиков-аналитиков с наивысшим индексом цитируемости.



Рис. 4.3. Юрий Георгиевич Власов (26.06.1934 – 17.10.2016) разработал халькогенидные ионоселективные электроды, предложил термин «электронный язык», был одним из наиболее цитируемых российских аналитиков.

Работы Власова и его коллег (Легин, Рудницкая) по электронному языку, равно как и разработки электронного носа, проводившиеся во многих странах, стимулировали довольно широкие российские исследования в этих и близких областях. Например,

такие работы проводятся несколькими группами в Воронеже [15, 16], в Уфе [17] и других местах.

4.3. Вольтамперометрия, особенно инверсионная

В 1930-е и последующие годы в СССР уделяли большое внимание развитию и применению полярографии. В стране было несколько активно работавших групп – в Москве, Ленинграде, Казани, Кишиневе, Киеве, Томске, Свердловске, Тюмени, Харькове, Алма-Ате и других городах. Среди развиваемых направлений были: изучение и использование каталитических токов (С.Г. Майрановский, В.Ф. Торопова); полярография в неводных и смешанных растворах (Я.П. Страдынь, Ю.М. Каргин); разные появляющиеся варианты полярографии – импульсная, квадратно-волновая, циклическая и другие; определение органических соединений; создание новых приборов (см. ниже) и электродов (О.А. Сонгина, О.Л. Кабанова, Х.З. Брайнина и другие) [18, 19].

Немало успехов было в развитии общей теории (Т.А. Крюкова, Р.Ш. Нигматуллин, М.Р. Вяселев и другие) и полярографическом приборостроении (С.Б. Цфасман, Б.С. Брук, И.Е. Брыксин, Р.М.-Ф. Салихджанова, Г.И. Гинзбург и другие). Некоторые работы носили пионерский характер, например дробное дифференцирование вольтамперограммы, ступенчатое поляризующее напряжение для устранения емкостного тока (Нигматуллин). Работы по неводной полярографии органических соединений (Каргин) позволили по-другому взглянуть на интегральную форму многоэлектронной волны, приняв концепцию включенных химических реакций, протекающих одновременно с собственно переносом электронов. Оказалось, что эти результаты важны при интерпретации кривых (амперометрического отклика) в рамках количественного анализа с применением вольтамперометрии.

Новая мощная, волна исследований поднялась после появления инверсионной вольтамперометрии (ИВ). После первых работ в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (Е.Н. Виноградова) и Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР (С.И. Синякова), широкие исследования были развернуты в Томске (А.Г. Стромберг), а также в Екатеринбурге (Х.З. Брайнина) и многих других центрах.

Заметным достижением в области инверсионной вольтам-

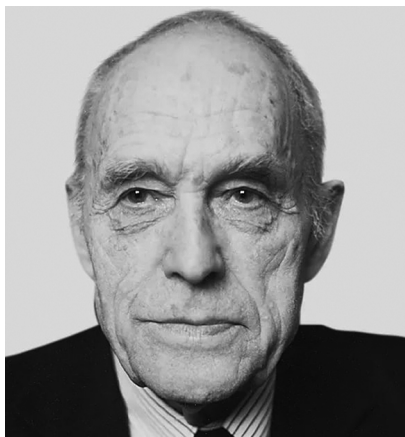


Рис. 4.4. Арман Генрихович Стромберг (16.09.1910 – 18.09.2004) выполнил большой цикл работ по теории и приложениям инверсионной вольтамперометрии.

перометрии (главным образом на ртутно-пленочных электродах) является развитие теории и общей методологии этого метода А.Г. Стромбергом и его группой. А.Г. Стромберг, работавший в Томском политехническом институте, занимался ИВ более 40 лет, с 1960 г. Развил параметрическую теорию метода, теорию смешанного потенциала в предельно разбавленных растворах, использовал метод для изучения интерметаллических соединений ртути и комплексных ионов. Много внимания уделил теории аналитических сигналов [4, 20]. В созданной им проблемной лаборатории раз-

работано большое число методик анализа, многие из которых были внедрены на предприятиях электронной и химической промышленности, а также цветной металлургии. А.Г. Стромберг создал большую научную школу, под его руководством защищено более 100 кандидатских диссертаций и несколько докторских. Надо сказать, что исследования с использованием ртути и амальгамных электродов в ИВ в настоящее время развиваются в небольшой степени.

Стромберг Армин Генрихович (16.09.1910-18.09.2004). Доктор химических наук, профессор, заведовал кафедрой физической и коллоидной химии Томского политехнического института (с 1956 г.) и был научным руководителем проблемной лаборатории в том же институте (с 1963 г.). Окончил Уральский политехнический институт, с 1930 г. начал заниматься исследовательской работой в Институте химии и металлургии Уральского филиала АН СССР (Свердловск). Защитил кандидатскую диссертацию, в 1951 г. – докторскую. С 1951 г. – доцент, затем профессор кафедры физической и коллоидной химии Уральского университета (Свердловск). С 1956 г. работал в Томском политехническом институте. Соавтор учебника по физической химии (пять изданий). Руководил Томским семинаром по аналитической

химии, работал во многих советах и комиссиях.

Не меньшего внимания исследования в области инверсионной вольтамперометрии твердых фаз, поверхности (Х.З. Брайнина, Е.Я. Нейман, В.В. Слепушкин, А.И. Каменев, Н.Ю. Стожко и другие). Х.З. Брайнина развивала инверсионную вольтамперометрию твердых фаз в нескольких направлениях: 1) разряд – ионизация металлов на индифферентном твердом электроде – инверсионная вольтамперометрия металлов; 2) электрохимическое окисление – восстановление ионов переменной валентности, сопровождающееся образованием малорастворимого соединения на поверхности индифферентного электрода, и растворение этих соединений – инверсионная вольтамперометрия ионов переменной валентности; 3) образование в результате анодной поляризации электрода малорастворимых соединений на поверхности электроактивного электрода и восстановление их – инверсионная вольтамперометрия анионов [21-23].

Практические применения инверсионных методов оказались более широкими, чем в случае классической полярографии. Среди них, в частности, приложения к вещественному анализу, определению малых содержаний примесей, в том числе в экологических объектах, определению антиоксидантной активности. Последняя тематика появилась сначала в рамках кулонометрии с электрогенерированными титрантами-окислителями; затем она заинтересовала специалистов, которые развивали методологию вольтамперометрии на твердых электродах.

Результаты оптимизации эксперимента и программно-методического обеспечения, а также информация, получаемая при математическом моделировании аналитических сигналов помогли реализовать концепцию многоэлементного электрохимического



Рис. 4.5. Хьена Залмановна Брайнина (род. 26 мая 1930 г.), автор работ по инверсионной вольтамперометрии твердых фаз, новым электродам, определению антиоксидантной активности.

анализа [18, 19, 24].

Предложены, изучены и использованы при решении практических задач новые электроды, в том числе модифицированные различными способами. В свое время О.А. Сонгина ввела в практику так называемые минерально-пастовые электроды [25]. О.Л. Кабанова в 1970-е гг. была в числе первых, кто предложил использовать в анализе углеситалловый электрод [26, 27]. Много сделано в области модифицированных электродов, в том числе Г.К. Будниковым и др. [28]. Можно отметить, что работы ряда электроаналитиков по химически модифицированным электродам явились продолжением исследований, которые были предприняты в России на рубеже столетий.

Будников Герман Константинович родился 8 октября 1936 г. Окончил Казанский университет, является доктором химических наук, профессором, в течение многих лет заведовал кафедрой аналитической химии Казанского университета, ныне это Казанский (Приволжский) федеральный университет. Заслуженный профессор университета, член редакционных советов ряда журналов. Работает на стыке органического анализа, электрохимии, химии координационных соединений, экомониторинга, биохимии и медицины. Успехи достигнуты при создании комбинированных методов определения на основе сочетания экстракции и вольтамперометрии (поляррографии); электрохимических способов определения органических веществ в растворах с использованием реагентов, возникающих на электроде; способов определения платиновых металлов с низкими пределами обнаружения на основе каталитических токов выделения водорода в растворах хелатов металлов; сенсоров на основе



Рис. 4.6. Герман Константинович Будников (род. 8 октября 1936 г.) разработал вольтамперометрические методы определения органических соединений, в том числе биоактивных; выполнил исследования в области модифицированных электродов, биосенсоров.

химически модифицированных электродов с каталитическим откликом для стационарных и проточных условий определения органических веществ, в том числе биологически активных; амперометрических биосенсоров на основе иммобилизованных ферментов и пленочных ртутных и планарных углеродных электродов для определения загрязнителей среды обитания. Уделял внимание вопросам истории аналитической химии в Казани и электроаналитической химии в СССР и России. Автор более 600 статей и более 20 книг. Один из наиболее цитируемых российских аналитиков.

Логичным продолжением исследований в области химически модифицированных электродов стали электрохимические биосенсоры – устройства, в которых потенциометрический или вольтамперометрический трансдьюсер сопрягается с биохимическим элементом распознавания – ферментом, антителами или олигонуклеотидами. Первый ферментный электрод создал Л.Кларк в 1962 г., а в России аналогичные исследования проводились с середины 1980-х годов, наиболее активно – на кафедре химической энзимологии Московского государственного университета, но также и в других научных центрах. Так, в Санкт-Петербурге исследования в части потенциометрических биосенсоров проводила Е.Б. Никольская. В Казанском университете исследования были связаны с разработкой способов определения пестицидов – ингибиторов холинэстеразы с помощью амперометрических устройств. Первая такая публикация была в «Журнале аналитической химии» в 1987 г. Исследования в области ферментных сенсоров проводили в Институте электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Несколько позднее к тематике электрохимических биосенсоров подключился Институт биохимии им. Баха РАН, а с приходом А.А.

химически модифицированных электродов с каталитическим откликом для стационарных и проточных условий определения органических веществ, в том числе биологически активных; амперометрических биосенсоров на основе иммобилизованных ферментов и пленочных ртутных и планарных углеродных электродов для определения загрязнителей среды обитания. Уделял внимание вопросам истории аналитической химии в Казани и электроаналитической химии в СССР и России. Автор более 600 статей и более 20 книг. Один из наиболее цитируемых российских аналитиков.

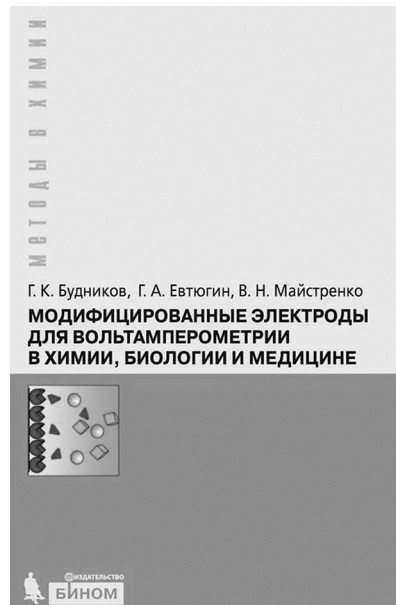


Рис. 4.7. Монография о модифицированных электродах.

Карякина – и кафедра аналитической химии Московского университета.

4.5. Другие достижения в области электрохимических методов

Довольно много усилий было отдано развитию кулонометрических методов; обзор российских исследований в этой области опубликовали, как уже говорилось, Г.К. Будников и В.И. Широкова [3]. В числе оригинальных работ – создание так называемой субстехиометрической кулонометрии [29]. Большой цикл исследований был посвящен кулонометрическому определению благородных металлов. Эти работы выполнялись в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР (РАН) и в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР (РАН) О.Л. Кабановой, Н.А. Езерской и другими, а также в Казанском университете. В Институте им. В.И. Вернадского были созданы прецизионные кулонометры (использовавшие потенциостатический вариант метода), которые обеспечивают очень высокую точность определения макроэлементов (В.А. Славный, А.Н. Могилевский, И.Г. Сентюрин). Приборы производятся и используются в атомной промышленности; в институте разработаны методики прецизионного определения более 15 элементов. Кулонометрическому анализу были посвящены по крайней мере две книги – А.П. Зозули [30] и П.К. Агасяна и Т.К. Хамракулова [31], ряд обзоров и журнальных публикаций. В настоящее время кулонометрия с электрогенерируемыми титрантами систематически применяется для определения индивидуальных антиоксидантов и для оценки интегральных показателей сложных объектов органической природы в Казанском университете (Г.К. Будников, Г.К. Зиятдинова).



Рис. 4.8. Прецизионный кулонометр ПИК-200, разработанный в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР.

Для электрохимических производств и в значительной степени для химического анализа существенное значение имели результаты глубокого изучения амальгам М.Т. Козловским [32]. Несколько групп

исследователей развивали высокочастотные методы анализа, в частности высокочастотное титрование [33] и контактную кондуктометрию [34]. Широкое практическое применение получили методы амперометрического титрования [35]. Наконец, надо вспомнить, что профессор Московского университета Ф.Ф. Рейсс еще в 1808 г. открыл явление электроосмоса.

Литература к главе 4

1. Electrochemistry in a Divided World. Innovations in Eastern Europe in the 20th Century. Ed. by F. Scholz. Heldeberg and oths.: Springer. 2015. 471 p.
2. Будников Г.К., Широкова В.И. Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64, № 12. С. 1309-1318.
3. Будников Г.К., Широкова В.И. Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70, № 1. С. 92-98.
4. Compton R.G.W., Gregory G.Z., Zakharova E.A. Stromberg A.G. First Class Scientists, Second Class Citizen: Letters from GULAG and History of Electroanalysis in the USSR. London: Imperial College Press. 2011. 380 pp.
5. Lubert K.H., Kalcher K. Electroanalysis. 2010. Vol. 22, No. 17-18. P. 1937.
6. Scholz F. J. Solid State Electrochemistry. 2013. DOI: 10.1007/s 10008-013-2107-2.
7. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. М.: Госхимиздат. 1959. 772 с.
8. Теория и практика полярографического анализа. Под ред. Ю.С. Ляликова. Кишинев: Штиинца. 1962. 426 с.
9. Nikolsky B.P. Acta Physicochim. 1937. Vol. 7. P. 597.
10. Никольский Б.П., Толмачева Т.А. Журн. физ. химии. 1937. Т. 10. С. 504.
11. Hayashi K., Yamanaka M., Toko K., Yamafuji K. Sensor and Actuators. 1990. Vol. 2. P. 205.
12. Toko K. Mat Sci. Eng. 1996. Vol. 4. P. 69.
13. Власов Ю.Г., Ермоленко Ю.Е., Легин А.В., Рудницкая А.М., Колодников В.В. Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 9. С. 900-

- 919.
14. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52, № 8. С. 837.
15. Калач А.В., Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф. Сенсоры в анализе газов и жидкостей. Воронеж. 2011. 240 с.
16. Кучменко Т.А. Аналитика и контроль. 2014. Т. 18, № 4. С. 373-383.
17. Сидельников А.В., Майстренко В.Н., Евтюгин Г.А. Вольтамперометрический электронный язык. В кн.: Проблемы аналитической химии. Т. 14. Химические сенсоры. Под ред. Ю.Г. Власова. М.: Наука. 2011. С. 285-313.
18. Полярография. Проблемы и перспективы. Под ред. Я.П. Страдыня и С.Г. Майрановского. Рига: Зинатне. 1977. 416 с.
19. Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. Под ред. П.К. Агасяна и С.И. Жданова. М.: Наука. 1985. 248 с.
- Каменев А.И., Витер И.П. Многокомпонентный инверсионный электрохимический анализ. Росс. хим. журн. (Ж. РХО им. Д.И. Менделеева). 1996. № 1. С. 77-91.
20. Стромберг А.Г., Каплин А.А., Карбаинов Ю.А., Назаров Б.Ф., Колпакова Н.А., Слепченко Г.Б., Иванов Ю.А. Химия и химтехнология. 2000. Т. 43. № 3. С. 10-33.
21. Brainina Kh. Stripping Voltammetry in Chemical Analysis. New York: J. Wiley. 1972. 222 pp.
22. Brainina Kh., Neyman E. Electroanalytical Stripping Methods. New York: J. Wiley. 1993. 198 pp.
23. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия. 1988. 240 с.
24. Каменев А.И., Витер И.П. Многокомпонентный инверсионный электрохимический анализ. Росс. хим. журн. (Ж. РХО им. Д.И. Менделеева). 1996. № 1. С. 77-91.
25. Songina O.A. Talanta. 1978. Vol. 25. P. 116.
26. Кабанова О.Л., Гончаров Ю.А. Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28, № 9. С. 1665.
27. Анохин Б.А., Игнатов В.И. Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29, № 6.

- С. 1221.
28. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2009. 416 с.
29. Агасян П.К., Хамракулов Т.К. Журн. аналит. химии. 1968. Т. 23, № 1. С. 19.
30. Зозуля А.П. Кулонометрический анализ. Л.: Химия. 1968. 160 с.
31. Агасян П.К., Хамракулов Т.К. Кулонометрический метод анализа. М.: Химия. 1984. 168 с.
32. Козловский М.Т. Избранные труды. I. Аналитическая химия. Электрохимические методы анализа. II. Электролиз с ртутным катодом и цементация амальгамами. Алма-Ата. 1974. Т. I, 303 с. Т. II, 324 с.
33. Заринский В.А., Ермаков В.И. Высокочастотный химический анализ. М.: Наука. 1970. 200 с.
34. Грилихес М.С., Филановский Б.К. Контактная кондуктометрия. Под ред. И.А. Агуфа. Л.: Химия. 1980. 176 с.
35. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. Изд. 3-е, перераб. М.: Химия. 1979. 304 с.

Глава 5

Химические методы анализа

5.1. Общие замечания

На протяжении нескольких столетий химические методы были если не единственными, то, безусловно, абсолютно преобладающими методами химического анализа. Если не считать знаменитого анализа короны царя Гиерона, выполненного Архимедом, физические методы начали свое победное шествие лишь после разработки в 1859 г. спектрального анализа Бунзеном и Кирхгофом. Примерно в то же время стали использовать электролиз – метод, который можно считать физико-химическим. До середины XX века химические методы играли огромную роль, причем иногда испытывали крутой подъем, как это было во время широкого распространения комплексонометрического титрования в послевоенные годы и создания автоматических титриметров, например для определения азота по Кьельдалю или воды по Фишеру.

Хорошо известно, что химические методы и теперь весьма широко используются практически, но постепенно перестают быть предметом масштабных научных исследований. Эти методы изучают в курсах аналитической химии университетов, поскольку, помимо прочего, они позволяют углубить общехимическую подготовку студентов в результате ознакомления с химическими реакциями, их кинетикой и термодинамикой, химическим равновесием, устойчивостью и другими характеристиками координационных соединений и т.д. Не говоря уже о том, что каждый химик должен уметь, например, определить концентрацию кислоты титрованием.

В России, конечно, многие исследователи занимались развитием и совершенствованием химических методов анализа.

Несколько реакций, предложенных в XIX и в начале XX века, вошли в число широко используемых, как, например, реакции фосфата с молибдатом аммония, кобальта с 1-нитрозо-2-нафтолом или никеля с диметилглиоксимом. Способами получения чистых осадков для гравиметрии занимался, например, Н.А. Тананаев. Он же, одновременно с австрийским химиком Фрицем Файглем, разработал капельный анализ. Необходимо отметить введение в практику эффективных органических реагентов для фотометрического определения элементов, но об этом говорилось в главе 1.

Большой цикл работ относился к титриметрическим методам, в частности к неводному титрованию. Нестандартные титранты предложили А.И. Бусев (соединения двухвалентного хрома) и В.С. Сыромоский (ванадатометрия). Интересные современные подходы к титриметрии развил Б.М. Марьянов.

Особо нужно отметить формирование кинетического метода К.Б. Яцимирским. Хотя отдельные кинетические методы были разработаны и до него, Яцимирский создал систему, предложил оригинальные приемы осуществления методов и разработал много конкретных методик.

5.2. Некоторые химические реакции

Широко используемая для определения фосфора реакция фосфата с молибдатом аммония, приводящая к образованию гетерополисоединения, была впервые описана в 1850 г. Г.В. Струве и Г. Сванбергом [1]. Позднее Струве обнаружил, что сходную реакцию дает мышьяк; был разработан метод обнаружения этого элемента.

Струве Генрих Васильевич (1822–1908). Член-корреспондент Петербургской академии наук, работал пробирером в Департаменте горных и соляных дел в Петербурге, затем экспертом по судебной химии на Кавказе. Раз-

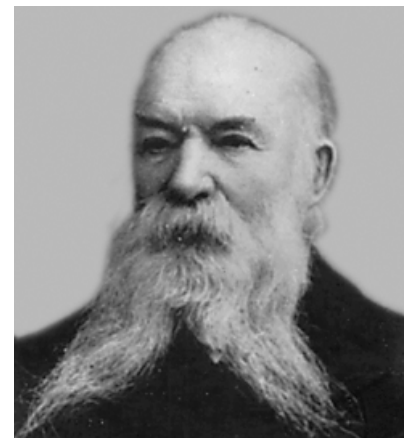


Рис. 5.1. Генрих Васильевич Струве (1822 – 22.03.1908) открыл реакцию фосфата с молибдатом аммония.

работал метод определения очень малых количеств пероксида водорода с помощью диоксида свинца (1869). Издал таблицы для вычисления результатов количественного анализа; в течение длительного времени таблицы использовались лабораторными работниками (Г.В. Струве. «Химические таблицы, служащие для вычисления количественных разложений». СПб., 1853).

Несколько других реакций, предложенных для определения элементов и некоторых соединений, приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1. Некоторые аналитические реакции и реагенты, предложенные российскими химиками

Аналит	Реакция, реагент	Автор	Год	Литература и комментарии
Фосфор	Молибдат аммония	Г.В. Струве, Г. Сванберг	1848	1
Ароматические углеводороды	β -Динитроантрахинон	Ю.Ф. Фрицше	1863	2 («Реактив Фрицше»)
Галоиды в органических соединениях	Зеленое пламя при нагревании в присутствии оксида меди	Ф.Ф. Бейльштейн	1872	2 («Проба Бейльштейна»)
Медь, никель, кобальт	Ксантогенаты	П.Н. Ахматов	1870	3
Кобальт	1-Нитрозо-2-нафтол	М.А. Ильинский, Г. Кнорре	1884	4
Мобильный водород в органических соединениях	—	Л.А. Чугаев, Ф.В. Церевитинов	Конец XIX в.	5 («Метод Церевитинова»)
Никель	Диметилглиоксим	Л.А. Чугаев	1905	6
Уран	Торон (Торин, Арсеназо)	В.И. Кузнецов	1941	7
Многие ионы металлов	Арсеназо III	С.Б. Саввин	1959	8

Определение элементов с использованием органических реагентов ниже будет рассмотрено подробнее.

Н.А. Тананаев сформулировал в 1920-х гг. правила получения чистых осадков для гравиметрического анализа. Параллельно с Ф. Файглем (Австрия) он разработал в те же годы капельный анализ [9]; позднее создал так называемый бесстружковый метод анализа металлов и сплавов [10].

Тананаев Николай Александрович (1878-1959). Доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки РСФСР, лауреат Государственной премии СССР (1949). Заведовал кафедрами

аналитической химии в Киевском политехническом институте (1921-1938) и Уральском индустриальном (политехническом) институте (1938-1959). С 1919 г. начал создавать капельный метод, который представлял собой прием качественного анализа. Обнаружение ионов в сложной смеси проводилось в капле испытуемого раствора на фильтровальной бумаге в виде окрашенных пятен или колец. Мешающие ионы предварительно не отделяли, а влияние их устраняли в этой же капле на бумаге действием реагентов. В дальнейшем идея обнаружения



Рис. 5.2. Николай Александрович Тананаев [06(18).05.1878 – 07.06.1959] разработал капельный метод анализа, метод бесстружкового анализа.

ионов в сложной смеси была с успехом претворена им при разработке дробного метода анализа, выполняемого в пробирках. Результаты исследований обобщены в книге «Капельный анализ», первое издание которой вышло в 1926 г. Значительная часть исследований Н.А. Тананаева посвящена совершенствованию гравиметрического анализа. Предложенные им способы осаждения кристаллических и аморфных осадков нашли применение в аналитической практике. Результаты исследований в этой области изложены в книге «Весовой анализ», первое издание которой вышло в 1931 г. В 1938 г. Н.А. Тананаев переезжает в Свердловск. В годы Отечественной войны он начал разработку быстрого метода анализа трофейных образцов вооружения. Необходимо было установить химический состав сплавов, из которых сделаны детали оружия, без разрушения их целостности. Так возник бесстружковый метод анализа сплавов черных, цветных и благородных металлов (позднее этот метод применен также для анализа изделий из стекла). За эту работу удостоен Государственной премии СССР.

5.3. Определение элементов с использованием органических реагентов

Под органическими аналитическими реагентами (ОАР) можно понимать органические соединения или их композиции, химически взаимодействующие с аналитами и используемые (за счет этого взаимодействия) для обнаружения или определения этих аналитов. Аналитами могут быть катионы или анионы, неорганические и органические соединения или отдельные функциональные группы. Реагенты используют в качестве индикаторов, титрантов, экстрагентов, их применяют в электрохимических и хроматографических методах, но чаще всего – в фотометрическом анализе. Истории ОАР были посвящены работы Стивена [11], Федоренко [12], Стрельниковой [13, 14] и др.

До конца XVIII в. в качестве органических реагентов использовали природные органические вещества. Вероятно, первое документированное использование органических веществ для распознавания «аналитов» – это описание Плинием применение папируса, пропитанного экстрактом дубильных орешков (выростов на нижних сторонах листьев дуба), чтобы отличить соли железа от солей меди. Железо дает цветную реакцию с производными таннина, содержащемся в дубильных орешках; образуется соединение черного цвета; медь же вызывает появление зеленого окрашивания. Следующие письменные свидетельства применения природных органических веществ для целей химического анализа относятся к XVI-XVII вв. Врач и фармацевт О. Тахений описал в 1666 г. реакции водных экстрактов дубильных орешков с растворами солей нескольких металлов. Стивен [11] считает, что это было первое систематическое исследование реакций реагента с ионами металлов. Другие ОАР тех же XVI-XVII вв., как и экстракты дубильных орешков, представляли собой экстракты растений, некоторые из которых применялись для окрашивания тканей. Активно изучал также экстракты Р. Бойль, это были экстракты фиалки, василька, лакмус. Одно из веществ, использованных Бойлем, было первым флуоресцентным индикатором на кислоту (флуоресценция при добавлении кислоты исчезала). Сок фиалки впоследствии послужил основой индикатора для кислотно-основного титрования, родившегося во второй половине XVIII в. Для этой цели использовали также лакмус и куркуму (К.Ф. Венцель, 1777).

В 1776 г. К. Шееле синтезировал щавелевую кислоту и показал, что она дает реакцию с кальцием (осадок). По-видимому, щавелевая кислота была первым синтетическим ОАР. В первой половине XIX века ряд органических соединений использовали в качестве индикаторов для титриметрии. П.Н. Ахматов предложил ксантогенаты как реагенты на кадмий и другие элементы в 1870 г. [3], М.А. Ильинский обнаружил реакцию кобальта с 1-нитрозо-2-нафтолом (1884) [4], Л.А. Чугаев – автор диметилглиоксима как реагента на никель (1905) [6]. Грисс создал реактив для определения нитрита. Однако наибольшее значение приобрело использование органических соединений в качестве колориметрических реагентов на ионы металлов и в качестве титрантов (комплексометрия, Г. Шварценбах, 1940-1950).

Фотометрические (изначально колориметрические) методы определения элементов получили очень широкое распространение еще в первой половине XX столетия. Неорганические реагенты, использовавшиеся для этой цели (тиоцианат, аммиак и др.), постепенно заменялись на органические, которые сначала появлялись как результат почти случайных наблюдений, а затем с учетом формирования обобщений, закономерностей. Принимая во внимание разнообразие ОАР по их химической природе и областям использования, следует сделать вывод, что общей теории действия ОАР быть не может. Однако когда речь идет о комплексообразующих реагентах, наиболее часто используемых для определения элементов, такая теория не только возможна, но и была неплохо развита; значительный вклад в ее формирование внесли Н.С. Курнаков, Л.А. Чугаев, В.И. Кузнецов, Л.М. Кульберг, С.Б. Саввин и другие российские химики-аналитики. Так, Н.С. Курнаков, Л.А. Чугаев, Л.М. Кульберг развили представления о характерных для данного элемента группировках атомов в молекулах комплексообразующих реагентов. Ниже по материалам статьи Н.В. Федоренко [12] освещен вопрос о характерных атомных группировках.

В работе Н.С. Курнакова «О сложных металлических основаниях» (1893) [15] впервые высказана мысль о том, что способность тех или иных групп органических соединений реагировать с определенным металлом зависит от наличия в их молекулах общего для данной группы реагентов сочетания атомов. Впоследствии это положение стало основной идеей, на которой развилась теория

действия органических комплексообразующих реагентов, однако то, что его впервые высказал Курнаков, было забыто. Исследуя в 1893 г. взаимодействие тиомочевина с солями платины, Курнаков пришел к выводу, что причиной взаимодействия является комплексообразование и что в образующихся комплексных соединениях платина непосредственно связана с молекулами тиомочевины. Он высказал мнение о том, что реакционная способность тиомочевины и ее производных определяется наличием в их молекулах определенной группировки атомов. Курнаков писал: «Способность к сочетанию тиомочевин зависит от присутствия в них группы CS» [15, с. 73]. В этой же работе он высказал предположение о том, что и другие органические соединения, содержащие эту группировку, должны взаимодействовать с солями платины подобно тиомочевине и образовывать аналогичные продукты реакций. Если способность тиомочевины давать сочетания с металлами обуславливается присутствием групп $CSNH_2$ или $C(NH) \cdot SH$, — писал Курнаков, — то очевидно, что тиамиды и тиоуретаны должны обладать теми же свойствами [15, с. 78]. Это предположение было подтверждено Курнаковым экспериментально. Были получены соединения платины и с тиамидами, и с тиоуретанами, по внешнему виду и свойствам подобные тиомочевинным.



Рис. 5.3. Лев Александрович Чугаев (16.10.1873 – 22.09.1922) внес вклад в изучение хелатов металлов, предложил диметилглиоксим как реагент на никель.

Однако для исследователей, занимавшихся органическими реагентами, вывод Курнакова прошел незамеченным. Причиной, по-видимому, было то, что исследование Курнакова посвящено изучению комплексных соединений, а действие органических аналитических реагентов в то время не связывали с образованием комплексов между органическими реагентами и металлами.

На эту связь первым обратил внимание, по-видимому, Л.А. Чугаев (1873–1922), крупный ученый, создавший школу исследователей комплексных соединений.

В 1905 г., как уже говорилось, он предложил диметилглиоксим для определения никеля [6]. Чугаев установил, что способность оксимов взаимодействовать с никелем связана с наличием в их молекулах определенного сочетания атомов двух групп $=NOH$ при соседних атомах углерода. Характеризуя оксимы как аналитические реагенты, Чугаев писал «Соединения эти характеризуются присутствием своеобразной атомной группировки, в которой оксимидные группы частью обменивают свой водород на металл и функционируют как кислотные остатки, частью играют роль, аналогичную роли аммиака в металло-аммиачных соединениях» [16, с. 490].

Таким образом и Н.С. Курнаков, и Л.А. Чугаев показали, что способность органического соединения взаимодействовать с элементом связана с наличием в его молекуле специфической для данного металла группы атомов, за счет которой и происходит взаимодействие. Но Н.С. Курнаков сделал это заключение на 15 лет раньше Л.А. Чугаева. Группировки, о которых говорили Курнаков и Чугаев, в современной литературе получили название «характерных атомных группировок». Это название было введено в 1925 г. Ф. Файглем [17, 18]. Однако иногда само открытие этих группировок приписывали ему. Учение о характерных атомных группировках развил и систематизировал Л.М. Кульберг [19].

В.И. Кузнецов предложил несколько общих подходов к направленному получению органических комплексообразующих реагентов, например так называемую «гипотезу аналогий» (аналогий действия органических и неорганических реагентов – лигандов, имеющих одинаковые атомы, непосредственно взаимодействующие с ионами металлов) [20]. Гипотеза, проводила качественную параллель между условиями осуществления реакций с органическими реагентами и простыми неорганическими реакциями (гидролиз, осаждение сульфидов, образование аммиакатов), содержащих соответствующие донорные атомы в составе функционально-аналитических групп. Гипотеза позволила предсказывать основные химические проявления реагентов.

В СССР были развернуты обширные исследования, нацеленные на создание новых органических реагентов; одновременно и в больших масштабах использовались и ранее предложенные реагенты – дитизон, дитиокарбаминаты, 8-гидроксихинолин и другие. Создание и исследование комплексообразующих реагентов опира-

лись на теоретическую базу, о которой шла речь выше. Среди создателей новых органических реагентов для чувствительного и/или селективного определения ионов металлов должны быть названы В.И. Кузнецов, С.Б. Саввин, А.М. Лукин, С.И. Гусев, Ю.М. Дедков, Н.Н. Басаргин и другие.

В.И. Кузнецов ввел в практику анализа несколько созданных им реагентов. Так, распространение во многих странах получил реагент торон, его использовали для определения урана и тория [7]. Реагент попал в каталоги ряда фирм, выпускавших химические реактивы. В числе других реактивов В.И. Кузнецова может быть назван арсеназо, или уранон (позднее его стали называть арсеназо I), близкий по структуре свойствам и области применения к торону, стильбазо и другим реагентам.

Кузнецов Виталий Иванович (04.05.1909-01.10.1987). Работал во Всесоюзном институте минерального сырья (ВИМС), заведовал одно время кафедрой аналитической химии в Московском институте тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, а потом в течение продолжительного времени руководил лабораторией органических реагентов в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР. Впоследствии был сотрудником Центрального института агрохимического обслуживания сельского хозяйства (ЦИНАО).



Рис. 5.4. Виталий Иванович Кузнецов (04.05.1909 – 01.10.1987) развивал теорию действия органических аналитических реагентов на ионы металлов, предложил серию эффективных реагентов.

Сотрудник В.И. Кузнецова, его ученик профессор Сергей Борисович Саввин синтезировал арсеназо III [8], реагент, ставший одним из самых распространенных. Его производили в нескольких странах, он нашел применение для фотометрического определения редкоземельных элементов, циркония, урана, плутония и ряда других элементов. Реагенту и его аналогам была посвящена монография [21].

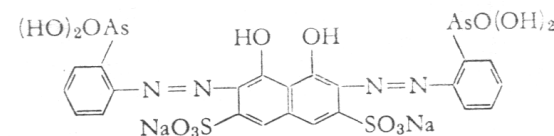


Рис. 5.5. Реагент Арсеназо III.

Вот неполный перечень новых реагентов, получивших распространение:

Диантипирилметан – С.И. Гусев, 1950;
Торон – В.И. Кузнецов, 1941;
Бериллон II – А.М. Лукин, Г.В. Заворихина, 1950;
Стильбазо – В.И. Кузнецов, Г.Г. Карнович, Д.А. Драпкина, 1950;
Арсеназо I – В.И. Кузнецов, 1955;
Арсеназо III – С.Б. Саввин, 1959;
Люмогаллион – А.М. Лукин, Е.А. Божевольнов, 1960;
Карбоксиарсеназо – К.Ф. Новикова, Н.Н. Басаргин, Цуганова, 1961;
Пикрамин Е – Ю.М. Дедков, 1970;
Сульфохлорфенол S – С.Б. Саввин, 1964.

Созданные Н.Н. Басаргиным органические фотометрические реагенты (Нитхромазо, Карбоксиарсеназо, Дихлорхромотроповая кислота, Арсеназохимду, Стильбазохимду и другие) получили применение, а некоторые реагенты вошли в каталоги фирм, выпускающих реактивы.

Органические реагенты, созданные В.И. Кузнецовым и другими способствовали решению крупных народнохозяйственных и оборонных задач, стоявших в 40-60-е гг. Особенно известны реагенты группы арсеназо и торон. Как сам реагент арсеназо, так и реагенты с удвоенной основной группировкой (арсеназо III и др.),



Рис. 5.6. Сергей Борисович Саввин (01.01.1931 – 06.07.2014), специалист в области органических аналитических реагентов, особенно для фотометрического анализа и концентрирования, автор известного реагента Арсеназо III.

позволили решить некоторые аналитические задачи в атомной промышленности; в частности, были разработаны высокочувствительные фотометрические методы определения урана, тория, других сопутствующих при переработке уранового сырья и ядерного горючего элементов. Решались теоретические и практические вопросы получения и идентификации трансплутониевых элементов, вопросы контроля в металлургии, при переработке минерального сырья, в медицине, сельском хозяйстве, при контроле загрязнений окружающей среды, в других областях.

5.4. Развитие титриметрических методов

В середине прошлого века были предложены и развиты новые титриметрические методы, в основном окислительно-восстановительные. А.И. Бусев разработал хромометрию – метод определения окислителей, основанный на использовании в соединений хрома (II) качестве титранта. Анализ проводится в кислой среде, конечную точку титрования определяют потенциометрически, амперометрически с вращающимся платиновым микроанодом или с помощью химических редокс-индикаторов. Было разработано много методик титрования, например, для определения церия (IV), мышьяка (V), ряда органических соединений [22].

В.С. Сырокомский создал ванадатометрию, метод определения восстановителей с использованием соединений ванадия (V) в качестве титранта-окислителя; ванадий при этом восстанавливается до ванадия (IV) [23]. Создано немало конкретных методик определения. Индикаторы – дифениламин, п-фениларсоновая кислота. Достигается большая селективность по сравнению, например, с хроматометрией или цериметрией. Можно, скажем, определять гидрохинон в присутствии крезолов или малеиновую кислоту в присутствии муравьиной.

Интересны исследования Б.М. Марьянова [24, 25]. Используя современные приемы, особенно хеометрические, он смог существенно увеличить общий потенциал титриметрии. Например, Марьянов показал возможность существенно продвинуть диапазон концентраций, определяемых методами титриметрии, в сторону низких значений.

Марьянов Борис Михайлович (04.04.1932–06.02.2006). Доктор химических наук, профессор, заведовал кафедрой аналитиче-

ской химии Томского университета. Окончил (1955) химический факультет Томского университета, работал там же, начиная с должности ассистента кафедры аналитической химии. Работы по теории титрования, по хеометрии, автор 140 трудов, в том числе 3 книг. Под его руководством подготовлено 9 кандидатов наук. Читал общий и специальные курсы по аналитической химии.

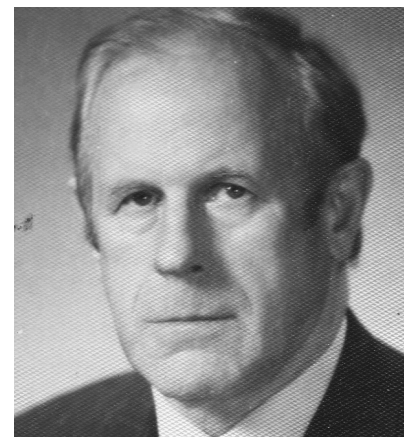


Рис. 5.7. Борис Михайлович Марьянов (04.04.1932 – 06.02.2006) усовершенствовал титриметрический метод анализа.

5.5. Кинетические методы

Отдельные методики анализа, являющиеся по своему механизму кинетическими, были описаны в XIX веке и в первой половине XX столетия. Например, одна такая методика была разработана американскими аналитиками И.М. Кольтгофом и Е.Б. Сенделом [26]. Кратко история таких определений освещена в книге Ю.А. Золотова и В.И. Вершинина [27]. Однако в качестве универсального метода анализа кинетический метод фактически был создан К.Б. Яцимирским.

К.Б. Яцимирский в Ивановском химико-технологическом институте в 1950–1960 гг. сформулировал основные теоретические положения метода, обоснованы критерии их применения, показал возможности и ограничения метода, разработал экспериментальные подходы. Он показал, что использование скорости каталитической химической реакции в качестве аналитического сигнала позволяет определять количества катализаторов с очень низкими пределами обнаружения, при этом не требуется дорогостоящее и сложное оборудование. Предложены различные варианты кинетических методов, прежде всего каталитических, – определение непосредственно по скорости реакции с использованием интегральной или дифференциальной формы кинетического уравнения, определение по продолжительности индукционного периода реакции, каталитическое титрование, полярографические катали-

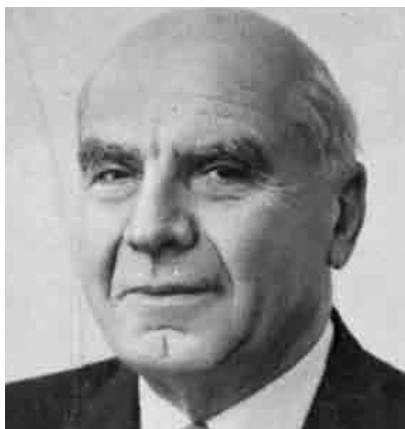


Рис. 5.8. Константин Борисович Яцимирский (04.04.1916 – 21.06.2005) внес решающий вклад в кинетические методы анализа.

тические токи. Глубокое изучение кинетики и механизма используемых в кинетических методах реакций стало основой усовершенствования методов за счет введения активаторов.

Под руководством и при непосредственном участии К. Б. Яцимирского его учениками были разработаны кинетические методы определения большого числа элементов. При этом многие из предложенных методик отличаются не только низкими пределами обнаружения, но и достаточно высокой селективностью, что позволяет использовать

их в анализе природных материалов или технологических растворов. В монографии К.Б. Яцимирского «Кинетические методы анализа» впервые обосновано применение кинетических закономерностей в анализе. Эта книга издавалась два раза на русском языке [28, 29], переведена на английский, польский, венгерский языки.

Яцимирский Константин Борисович (04.04.1916–21.06.2005). Академик Национальной академии наук Украины, доктор химических наук, профессор. Заведовал кафедрой аналитической химии Иванковского химико-технологического института, был директором Института физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР. Окончил (1941) Среднеазиатский университет в Ташкенте, сразу после окончания учебы защитил в том же 1941 г. кандидатскую диссертацию. Во время Великой Отечественной войны преподавал военно-химическое дело в Подольском пехотном училище. С 1945 по 1961 г. работал в Ивановском химико-технологическом институте, где прошел путь от ассистента до заведующего кафедрой аналитической химии и заместителя директора института. В 1948 г. защитил докторскую диссертацию, в 1961 г. избран членом-корреспондентом, а в 1964 г. – действительным членом Академии наук Украины. С 1962 г. работал в Акаде-

мии наук УССР в Киеве – заведовал отделами в Институте общей и неорганической химии, а затем в Институте физической химии им. Л. В. Писаржевского, директором которого он был с 1969 по 1982 гг.

Выдающийся химик в области неорганической и аналитической химии. Наибольшее значение имеют работы по неорганической и координационной химии (термохимия и термодинамика координационных соединений, их электронное строение и структурные параметры, кинетика и катализ реакций с участием координационных соединений, координационные

соединения с макроциклическими лигандами и биолигандами). Практически все результаты исследований в перечисленных направлениях в той или иной степени связаны с аналитической химией – это использование полученной в его работах новой информации о свойствах координационных соединений в различных методах определения. Главные же достижения К. Б. Яцимирского в аналитической химии связаны с кинетическими методами анализа, в развитии которых он был основоположником.

К. Б. Яцимирский был известен как блестящий лектор, популяризатор научных знаний. Был Заслуженным деятелем науки и техники и лауреатом Государственной премии Украины, лауреатом премий им. Л.А. Чугаева АН СССР и им. Л.В. Писаржевского НАН Украины. Был награжден Золотой медалью им. Я. Гейровского Чехословацкой АН, избран доктором honoris causa Вроцлавского университета, почетным членом Польского химического общества, членом-корреспондентом Academia Peloritana dei Pericolanti (Италия). Автор более тысячи публикаций, в том числе 24 монографий и 4 учебников. Среди его учеников 17 докторов и 59 кандидатов.



Рис. 5.9. Монография К.Б. Яцимирского «Кинетический метод анализа». 1 изд. 1963 г.

5.6. Другие химические методы

Были синтезированы и изучены комплексообразующие аналитические реагенты, содержащие на периферии молекулы группу, являющуюся стабильным свободным радикалом (см. главу 1). Имелось в виду, что путь меченной таким образом реагента может быть отслежен методом электронного магнитного резонанса. Реагенты использовали для экстракционно-радиоспектроскопического (ЭПР) определения ионов металлов, связанных в комплексы за счет комплексообразующей группы реагента. Трудности возникали на стадии отделения комплекса от избытка реагента, который ведь тоже дает сигнал ЭПР. Тем не менее в этом направлении было выполнено много работ, был даже опубликован большой их обзор [30].

Литература к главе 5

1. Struve G.V., Svanberg L. Z. Pract. Chemie. 1848. Bd. 44. S. 291.
2. Золотов Ю.А. Кто был кто в аналитической химии в России и СССР. М.: УРСС. 2006.
3. Ахматов П.Н. О реакциях ксантогенатов с соединениями некоторых металлов. М. 1874.
4. Il'inskii M.A., Knorre G. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1884. Bd. 17. S. 2581-2593.
5. Волков В.А., Куликова М.Б. Российская профессура. XVIII-начало XX в. Химические науки. Биографический словарь. Санкт-Петербург: Изд-во РХГУ. 2004. 275 с.
6. Tschugaeff L. Ber. Dtsch. Chem. Geselsch. 1905. Jg. 38. Bd. 3. S. 2520-2522.
7. Кузнецов В.И. Докл. АН СССР. 1941. Т. 31. С. 895.
8. Саввин С.Б. Докл. АН СССР. 1959. Т. 127. С. 1231.
9. Тананаев Н.А. Капельный метод. М.-Л. Госхимиздат. 1954. 275 с.
10. Тананаев Н.А. Бесстружковый метод анализа черных, цветных и драгоценных сплавов. Свердловск-М.: Металлургиздат. 1948. 210 с.
11. Stephen W.I. The Analyst. 1977. Vol. 102, # 1220. P. 793-803.
12. Федоренко Н.В. Вопросы истории естествозн. и техники. 1982. № 1. С. 89-91.
13. Стрельникова Е.Б. Вопросы истории естествозн. и техники. 1986. № 4. С. 48-54.
14. Саввин С.Б., Стрельникова Е.Б. Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38, № 4. С. 727-735.
15. Курнаков Н.С. Цит. по [12].
16. Чугаев Л.А. Избранные труды. В 3 т. М.: Изд. АН СССР. 1954-1962.
17. Feigl F. Chemistry of Specific, Selective and Specific Reactrons. 1950. 550 pp.
18. Feigl F. Monatsh. 1924. Bd. 45. S. 115.
19. Кульберг Л.М. Органические реактивы в аналитической химии. М.-Л.: Госхимиздат. 1950. 264 с.
20. Кузнецов В.И. Журн. аналит. химии. 1947. Т. 2, № 1. С. 67.
21. Саввин С.Б. Арсеназо III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. М.: Атомиздат. 1966. 256 с.
22. Бусев А.И. Применение соединений двухвалентного хрома в аналитической химии. М.: ВИНТИ. 1960. 161 с.
23. Сырокомский В.С., Клименко Ю.В. Ванадатометрия. Новый метод объемного химического анализа. Свердловск-Москва: Металлургиздат. 1950. 171 с.
24. Марьянов Б.М. Метод линеаризации в инструментальной титриметрии. Томск: Изд-во Томск. ун-та. 2001. 158 с.
25. Марьянов Б.М., Чашина О.В. Расчеты ионных равновесий. Пособие по аналитической химии. Изд. 3-е, перераб и доп. Томск: Изд-во Томск. ун-та. 2006. 152 с.
26. Sandell E.B., Kolthoff I.M. J. Am. Chem. Soc. 1934. Vol. 56. P. 1426.
27. Золотов Ю.А., Вершинин В.И. История и методология аналитической химии. М.: ИЦ Академия. 2007. 464 с.
28. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. М.: Госхимиздат. 1963.
29. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. Изд. 2-е, испр. и доп. М.: Химия. 1967. 204 с.
30. Nagy V.Yu., Petrukhin O.M., Zolotov Yu.A. CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 1987. Vol. 17, No. 3. P. 265-315.

Глава 6

Методы разделения и концентрирования (без хроматографических)

6.1. Общие замечания

Если не считать попыток алхимиков превратить разные металлы в золото и создать «эликсир жизни», то предыстория химии – это в значительном степени история разложения природных веществ и выделения отдельных компонентов. Целенаправленный синтез развивался со значительным отставанием и вышел на приоритетные позиции лишь в XIX в., на подъеме органической химии. В классическом качественном химическом анализе, особенно систематическом, разделение веществ последовательным осаждением занимало ключевые позиции. Количественный анализ химическими методами не всегда требовал обязательного разделения смесей (титриметрия), но тем не менее и в этом случае рассматриваемые операции играли и играют важную роль. С развитием инструментальных методов анализа операции разделения смесей и концентрирования малых количеств в какой-то мере стали приобретать характер вспомогательных, хотя и очень существенных, а часто и просто необходимых.

В ходе же становления гибридных методов анализа разделение и концентрирование вошли в состав таких методов как имманентная, неотъемлемая часть. Мы видим это в современной хроматографии (разделение плюс детектирование в одном приборе), капиллярном электрофорезе, в ряде вариантов проточно-инжекционного анализа. Да и в таких методах, как масс-спек-

трометрия или спектрометрия ионных подвижностей, разделение смесей (точнее, ионов соответствующих компонентов смесей) присутствует «внутри» метода. Одним словом, для химического анализа рассматриваемые операции, несомненно, очень важны.

Целям аналитического разделения и концентрирования служат многочисленные методы; в научно-методическом плане они развиты в разной степени и сильно отличаются масштабами использования. Их арсенал, разумеется, не исчерпан, постоянно появляются все новые и новые методы или по крайней мере их варианты. Объекты приложения этих методов, точнее сказать объекты, при анализе которых используют методы разделения и концентрирования, чрезвычайно разнообразны; проще сказать, что это практически любые объекты.

Методы разделения, используемые в аналитической химии, применяются также в радиохимии; технические приемы, применяемые при этом, – в основном тоже похожи. Очевидный пример – жидкость-жидкостная экстракция, в сообществе специалистов по этому методу много аналитиков и много радиохимиков. Подтверждением сходства является и то, что многие химики работали и работают одновременно в областях «аналитического» и «радиохимического» разделения; особенно это относится к разработке методов разделения элементов.

Для концентрирования микроколичеств обычно используют те же методы, что и для разделения смесей, но не все, и не всегда. Так. хроматографию редко применяют для концентрирования, а направленную кристаллизацию и зонную плавку – для разделения смесей. Интерес к тем или иным методам аналитического разделения и концентрирования со временем меняется. В первом приближении пик внимания к самым распространенным методам концентрирования смещался от осаждения (отчасти соосаждения) к ионному обмену и особенно к экстракции, затем к сорбции; в случае разделения смесей – от осаждения, дистилляции – к хроматографии, причем последняя в настоящее время безраздельно торжествует.

В СССР была сформулирована общая методология аналитического концентрирования, нацеленная главным образом на предварительное концентрирование микроэлементов. В 1950-1980 гг., как и во всем мире, в СССР много внимания уделялось жидкость-жидкостной экстракции; в этом направлении очень активно работало

несколько групп, и было сделано многое в теории, создании прикладных приемов, новых экстрагентов и особенно в аналитическом применении. Потом центр интересов стал смещаться в сторону сорбционных методов. Из других методов можно назвать капиллярный изотахофорез.

6.2. Методология аналитического концентрирования

Концентрирование микрокомпонентов перед их определением занимает в аналитической химии важное место. Определяется это недостаточной чувствительностью методов прямого определения; стремлением иметь дело с однотипными пробами при определении, дабы облегчить градуировку; невозможностью прямого анализа проб, в которых нужные компоненты распределены неомогенно, как, например, золото в горных породах. Будучи первоначально развито в приложении к микроэлементам, аналитическое концентрирование в настоящее время очень широко используется при анализе органических веществ и биообъектов, в особенности в сочетании с хроматографическим определением (твердофазная микроэкстракция, жидкостная микроэкстракция и др.).

Разработана общая методология аналитического концентрирования [1-3]. Она включает ряд утверждений, рекомендаций, оценок и т.д., некоторые из которых представляются очевидными, известными; другие, может быть, кажутся оригинальными, но несколько спорными. Однако в совокупности отдельные утверждения, обобщения и т.д. образуют систему, которую можно считать методологией. Вот её элементы.

1. Дефиниция аналитического концентрирования. Деление концентрирования на абсолютное и относительное, групповое и индивидуальное.
2. Количественные характеристики концентрирования.
3. Перечень достоинств и недостатков концентрирования.
4. Перечень ситуаций, когда концентрирование целесообразно (или нецелесообразно).
5. Сопоставление методов концентрирования.
6. Оценка рациональности сочетаний методов концентрирования с методами последующего определения, вычленение наиболее удачных сочетаний. Понятие о гибридных и комбинированных методах.

В 1977 г. были предложены понятие и термин «гибридные методы анализа» [4, 5]. Это методы химического анализа, основанные на сочетании разделения и концентрирования веществ, с одной стороны, и их определения (детектирования) – с другой. Такое объединение может быть настолько плотным, что фактически появляется новый метод, который одновременно является и методом разделения, и методом определения. Примерами служат капиллярный электрофорез и почти все варианты современной хроматографии, в которых комбинируется разделение смеси веществ в хроматографической колонке с последующим определением концентрации разделенных веществ с помощью различных детекторов (спектрофотометрических, электрохимических, масс-спектрометрических и др.). Это не просто последовательность методов: характеристики одного исходного метода, например разделения в колонке, влияют на особенности и характеристики другого, а иногда и диктуют их.

В англоязычной литературе, наряду с относительно редко используемым термином *hybrid methods*, устоялся близкий к нему термин *hyphenated methods*. Гибридные методы широко используют на практике, с их помощью проводят миллионы анализов, в том числе сложных смесей органических веществ.

Довольно широкое практическое применение нашло концентрирование элементов-примесей путем отгонки матрицы, в том числе в результате химических реакций. Этот прием используется при анализе неорганических веществ высокой чистоты (Нижний Новгород, Новосибирск, Москва).



Рис. 6.1. Титульный лист книги Н.М. Кузьмина и Ю.А. Золотова о концентрировании микрокомпонентов.

6.3. Жидкость-жидкостная экстракция

В 1950-1980 гг. исследования и практические разработки в области жидкость-жидкостной экстракции проводились в СССР в очень больших масштабах. С помощью этого метода решали важные задачи радиохимической переработки облученного ядерного горючего, гидрометаллургии (урана, ниобия, тантала, циркония, редкоземельных элементов и др.) и, конечно, аналитической химии. В химическом анализе экстракцию широко использовали для экстракционно-фотометрического (флуориметрического) определения элементов, для селективного выделения и концентрирования элементов перед их определением другими методами, для группового концентрирования микроэлементов перед их определением, например, атомно-эмиссионным или рентгенофлуоресцентными методами. Российский научный вклад в эту область был существенным; по-видимому, одним из наиболее крупных.

Была развита теория экстракции хелатов, особенно в аспекте выбора растворителя для координационно насыщенных и координационно ненасыщенных хелатов (донорно-активные растворители для ненасыщенных) и в аспекте извлечения в органическую фазу заряженных гидрофильных хелатов [6]. Введено было понятие о гидратно-сольватном механизме экстракции кислот [7, 8] и открыто явление подавления экстракции одного элемента другим [9].

Ю.А. Золотовым и Б.Я. Спиваковым предложена теория обменной экстракции хелатов. Этими же исследователями вместе с О.М. Петрухиным развита теория экстракции комплексов металлов с позиций координационной химии, внесен вклад в теорию синергетической экстракции. Выявлены закономерности влияния на экстракцию комплексов их устойчивости, заряда, гидратации. В результате сформулированы рекомендации по выбору оптимальных экстракционных систем.

Для экстракции комплексов металлов с водорастворимыми лигандами Б.Я. Спиваковым предложено использовать двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров. Исследован химизм экстракции металлов в системах полимер – соль – вода и полимер – полимер – вода [10, 11]. Применение таких систем значительно расширило круг экстракционных реагентов и позволило работать в отсутствие обычных органических растворителей, что повышает безопасность работы с экстракционными системами. Эти

работы получили развитие в США, где подобные системы используются для разделения радионуклидов. Водорастворимые полимеры, образующие комплексы с металлами, предложено также использовать в мембранной фильтрации. Метод нашел применение в аналитической практике и в радиохимии.

Доклады Академии наук СССР
1968. Том. 180, № 6

УДК 541.123:542.61:543.72

ХИМИЯ

Ю. А. ЗОЛОТОВ

СОЭКСТРАКЦИЯ И ПОДАВЛЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ МЕТАЛЛОКИСЛОТ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 6 XII 1967)

В работах Карабаша, Мосеева и др. (¹⁻⁴) наблюдалась соэкстракция микроэлементов с макроэлементами, которые извлекали в виде комплексных металлгалогенидных кислот. Например, In, Sn (IV) или Sb (V) соэкстрагировались с железом (III) при извлечении последнего диэтиловым или диизопропиловым эфирами из солянокислых растворов. Как было показано, соэкстрагируются лишь те элементы, которые сами в какой-то степени извлекаются в данных условиях, т. е. речь идет об увеличении коэффициентов распределения одних экстрагирующих элементов в присутствии других. Соэкстракция наблюдалась при использовании простых эфиров, кроме β , β' -дихлордиэтилового, но отсутствовала при использова-

Рис. 6.2. Фрагмент статьи Ю.А. Золотова о подавлении экстракции одного элемента другим.

Эти работы были выполнены Ю.А. Золотовым и его коллегами в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР. В 2005 г. Ю.А. Золотов был награжден за вклад в развитие экстракционного метода медалью К. Хансона, присуждаемой Международным комитетом экстракционной химии и технологии. За работы по экстракции он награжден был также золотой медалью им. Д.И. Менделеева Российской академии наук и Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. Ю.А. Золотов, О.М. Петрухин и Б.Я. Спиваков получили премию им. Л.А. Чугаева РАН, а Ю.А. Золотов, Б.Я. Спиваков и Л.Н. Москвин – премию им. В.Г. Хлопина РАН.

В.И. Кузнецов предложил так называемые легкоплавкие экстрагенты (в момент извлечения они жидкие, при охлаждении до ком-

натной температуры затвердевают и легко отделяются) [12]. Они удобны, например, для последующего рентгенофлуоресцентного определения элементов [13]. Группа под руководством В.П. Живописцева, Б.И. Петрова, М.И. Дегтева в Перми развивала экстракцию в трехфазных системах (для концентрирования веществ в третьей фазе) [14, 15].

Предложены новые экстрагенты. Получили распространение органические сульфиды (специалисты из Уфы и Новосибирска), диантипирилметан (С.И. Гусев, 1950), 1-фенил-3-метил-4-бензоил-пиразолон-5 (ФМБП) (Ю.А. Золотов, М.К. Чмута). Предложен и изучен новый класс металлоорганических экстрагентов для анионов, в которых комплексообразующим атомом является не кислород, азот или сера, а атом металла (олова), взаимодействующий с кислородными атомами аниона. Уникальность реагентов в том, что они обладают высокой экстракционной способностью по отношению к анионам с высокой энергией гидратации; они до сих пор являются лучшими из известных экстрагентов для кислородсодержащих анионов, прежде всего арсенат- и фосфат-ионов.

Большой цикл работ был выполнен в Воронеже под руководством Я.И. Коренмана по экстракции фенолов и многих других органических соединений. Новые ионные жидкости (и новые приемы их использования) использовал в экстракции И.В. Плетнев в Московском университете им. М.В. Ломоносова [16]. В.Н. Бехтерев (город Сочи) разработал метод экстракции вымораживанием.

Аналитиками СССР разработано огромное число методик определения элементов или их групп с использованием экстракции в системе жидкость-жидкость. Среди создателей этих методик И.П. Алимрин, А.И. Бусев, И.А. Блюм, В.П. Живописцев, В.М. Пешкова, Ю.А. Золотов, Б.Я. Спиваков, О.М. Петрухин, В.Г. Торгов, А.Г. Карабаш и многие другие. Некоторые методики широко использовали и используют в практике анализа, например при определении платиновых металлов или золота. Издано много книг по жидкостной экстракции, например [17, 18].

6.4. Новые сорбенты и их применение для концентрирования

Считается, что Т.Е. Ловиц (1757-1804) обнаружил в 1796 г. адсорбцию из растворов (на древесном угле) и использовал ее в техно-

логических и аналитических целях.

Для предварительного концентрирования следов элементов перед их определением различными, главным образом спектрометрическими, методами были созданы и использованы различные комплексообразующие сорбенты [19].

Г.В. Мясоедовой с сотрудниками [20, 21] синтезирован ряд селективных комплексообразующих полимерных сорбентов с группами 3(5)-метилпиразола, имидазола, бензимидазола, хинолинов, 2-меркаптобензотиазола, амидоксима, тиогликольанилида, арсеназо для концентрирования благородных, редких и других металлов. Перспективными областями их применения в неорганическом анализе являются: групповое и избирательное концентрирование элементов платиновой группы и золота при их определении в природных и промышленных материалах, концентрирование золота, серебра, урана, редкоземельных элементов, ряда тяжелых металлов при их определении в природных и сточных водах. С применением сорбентов ПОЛИОРГС (товарный знак) разработаны комбинированные методики определения указанных элементов в различных объектах, включающие сорбционное концентрирование и последующее определение атомно-эмиссионным, в том числе с ИСП, атомно-абсорбционным, рентгенофлуоресцентным, нейтронно-активационным, спектрофотометрическим и другими методами. Сорбенты перспективны также для извлечения ценных металлов из растворов, морских и сбросных вод, для очистки сточных вод, извлечения платиновых металлов из технологических растворов. Предложены и применены для концентрирования элементов селективные сорбенты нового типа – волокнистые материалы, наполненные комплексообразующими ионообменниками.



В 1984 г. опубликована монография Г.В. Мясоедовой и С.Б. Саввина «Хелатообразующие «Полиоргс» и методов анализа, основанных на их использовании».

Рис. 6.3. Галина Владимировна Мясоедова (род. 20 июля 1929 г.) разработала серию сорбентов «Полиоргс» и методов анализа, основанных на их использовании.

сорбенты» [22], в которой были изложены методы синтеза комплексообразующих сорбентов на основе различных полимерных матриц, описаны физико-химические и аналитические свойства сорбентов и охарактеризованы области применения.

Мясоедова Галина Владимировна. Род. 20.07.1929 г. Окончила Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева (1953). Доктор химических наук. Ведущий научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

Группа сорбентов, разработанных Г.И. Цизиным и А.А. Формановским, была основана на прививке к полимерной матрице конформационно подвижных комплексообразующих групп [23, 24]. Сорбенты предназначены для одновременного концентрирования большого числа элементов перед их определением многоэлементными спектроскопическими методами. Сорбент DETATA (диэтилентриамин тетрацетатная группа на основе, например, полистирольной или целлюлозной матрицы) практически во всех отношениях превосходит сходные по назначению коммерчески доступные сорбенты – Chelex 100 и других.

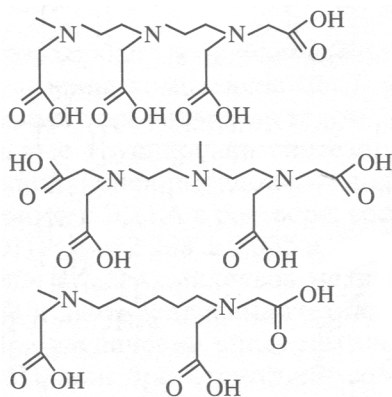


Рис. 6.4. Структура сорбентов DETATA.

Цизин Григорий Ильич. Род. 31.03.1957. Доктор химических наук, профессор. Главный научный сотрудник кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Работы в области аналитического концентрирования элементов и органических

соединений. С его использованием в виде фильтров разработана широко используемая (в сотнях лабораторий) методика определения большого числа элементов рентгенофлуоресцентным методом. Для концентрирования гидрофобных органических соединений предложены фторсодержащие сорбенты [25]. Развита методология динамического сорбционного концентрирования, использованная при решении многих практических задач [26].

соединений. Лауреат премии им. В.А. Коптюга РАН.

Цикл работ В.Н. Лосева посвящен использованию химически модифицированных кремнеземов для сорбционного концентрирования, разделения и последующего спектроскопического определения благородных и цветных металлов [27, 28]. Ведутся исследования по синтезу сорбентов на основе материалов растительного происхождения, химически модифицированных различными функциональными группами, и на основе неорганических оксидов, модифицированных полимерными полиаминами и сульфопроизводными органических реагентов. Сорбенты используются в сорбционно-спектроскопических и тест-методах определения ионов металлов в объектах различного состава.

В последние годы проводятся работы по определению элементов и форм их нахождения в биологических объектах. В этом направлении выполнено много работ, в том числе фундаментального характера [29, 30].

Обширную серию работ по использованию пенополиуретана, особенно модифицированного, в качестве сорбента и аналитического реагента провела С.Г. Дмитриенко с сотрудниками [31]. Очень удачным сорбентом для концентрирования микрокомпо-



Рис. 6.5. Григорий Ильич Цизин (род. 31 марта 1957 г.) – автор эффективных сорбентов «DETATA» и методов с их применением.

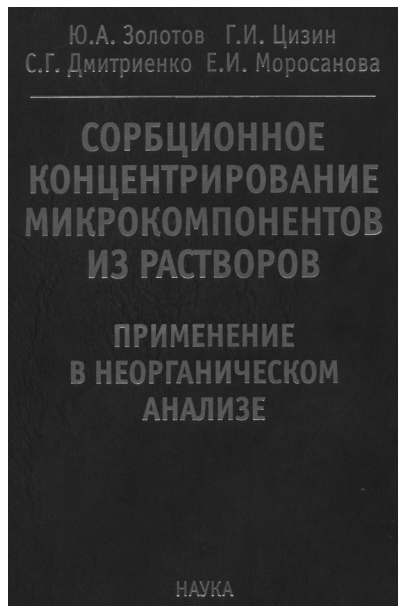


Рис. 6.6. Книги о сорбционном концентрировании.

нентов оказался созданный В.А. Даванковым сверхсшитый полистирол; его весьма широко применяют [32].

6.5. Капиллярный изотахофорез и другие методы

Метод изотахофореза разработали в 1923 г. Дж. Кендалл и Э. Криттенден. Капиллярный изотахофорез предложен в ленинградском Физико-техническом институте АН СССР Б.П. Константиновым и О.В. Ошурковой. Их статья была опубликована в Докладах Академии наук [33].

Доклады Академии наук СССР

1963. Том 148, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик Б. П. КОНСТАНТИНОВ, О. В. ОШУРКОВА

ЭКСПРЕССНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ДВИЖУЩЕЙСЯ ГРАНИЦЫ

В аналитической химии существует много различных направлений для разработки количественных и качественных методов анализа. Настоящей работой открывается одно из новых направлений в этой области — экспрессный микроанализ методом движущейся границы. Метод движущейся границы известен давно, со времени работы Лоджа⁽¹⁾, который пытался использовать его для определения абсолютных скоростей движения ионов. Впоследствии этот метод применялся для определения чисел переноса ионов^(2,3) для разделения химических элементов^(4,5), для разделения изотопов^(6,7) Лонгсворт⁽⁸⁾ попытался использовать этот метод для количест-

Рис. 6.7. Фрагмент первой статьи о капиллярном изотахофорезе.

Прибор для капиллярного электрофореза был сделан еще в 1950-х годах, в 1957-1960 гг. его показывали на выставках в СССР, Польше и Болгарии, одна шведская фирма (видимо, LKB) хотела приобрести лицензию на выпуск прибора, но авторы не согласились с предложением и предпочли научную публикацию. Метод затем развивали в Чехословакии и других странах, его усовершенствовал Эвэрертс [34, 35]. Приборы для капиллярного изотахофореза начали в свое время производить крупные фирмы — LKB (Швеция), Shimadzu Seisakusho (Япония).

В.И. Кузнецовым был предложен новый метод концентрирования элементов — соосаждение с органическими соосадителями [36, 37]. В 50-е гг. чувствительности методов определения элементов не хватало, а потребности в определении следовых количеств,

особенно редких и рассеянных элементов, возросли. Органические соосадители позволили решить ряд сложных аналитических задач. Под руководством В.И. Кузнецова это направление было развито в теоретическом плане и разработаны методики концентрирования почти всех элементов, включая актиниды, из очень разбавленных растворов.

А.Б. Бланк в Харькове (Институт монокристаллов) развил еще один метод концентрирования — направленную кристаллизацию [38]. Метод был использован при анализе ряда высокочистых веществ.

Литература к главе 6

1. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия. 1982. 288 с.
2. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М.: Наука. 1988. 268 с.
3. Zolotov Yu.A., Kuz'min N.M. Preconcentration of Trace Elements. (Comprehensive Analytical Chemistry. Vol. XXV). Amsterdam: Elsevier. 1990. 372 pp.
4. Золотов Ю.А. Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32, № 10. С. 2085-2086.
5. Zolotov Yu.A. Analyst. 1978. Vol. 103. No. 1222. P. 56-67.
6. Zolotov Yu.A. Extraction of Chelate Compounds. Ann Arbor, London: Ann Arbor — Humphrey. Sci. Publ. 1970. 310 pp.
7. Золотов Ю.А. Докл. АН СССР. 1962. Т. 145, № 1. С. 100-103.
8. Золотов Ю.А. Успехи химии. 1963. Т. 32, № 2. С. 220-238.
9. Золотов Ю.А. Докл. АН СССР. 1968. Т. 180, № 6. С. 1367-1369.
10. Зварова Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. Докл. АН СССР. 1983. Т. 273, № 1. С. 107-110.
11. Zvarova (Nifant'eva) T.I., Shinev V.M., Spivakov B.Ya., Zolotov Yu.A. Microchimica Acta. 1984. Vol. III. P. 449.
12. Кузнецов В.И., Серякова И.В. Журн. аналит. химии. 1959. Т. 14, № 2. С. 161-166.
13. Лобанов Ф.И. Экстракция неорганических соединений расплавами органических веществ. В кн.: Итоги науки и техники.

- Сер. Неорганическая химия. Т. 7. М. 1980. 84 с.
14. Живописцев В.П., Мочалов К.И., Петров Б.И., Яковлева Т.П. К вопросу об образовании трехфазных систем при экстракции элементов диантипирилметаном. В кн.: Химия процессов экстракции. М. 1972.
15. Петров Б.И., Калиткин К.В., Наземцева К.А. Изв. Алтайск. гос. ун-та. 2013. № 3 (79). С. 198-208.
16. Плетнев И.В., Смирнова С.В., Хачатрян К.С., Зернов В.В. Рос. хим. ж. (Журн. Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. 48, № 6. С. 51-59.
17. Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы с применением основных красителей. М.: Наука. 1970. 220 с.
18. Золотов Ю.А. Экстракция в неорганическом анализе. М.: Изд-во МГУ. 1988. 83 с.
19. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М.: Наука. 2007. 320 с.
20. Myasoedova G.V., Savvin S.B. Crit. Rev. Anal. Chem. 1986. Vol. 17, № 1. P.1.
21. Myasoedova G.V. Solvent Extraction and Ion Exchange. 1988. Vol. 6. P. 301.
22. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука. 1984. 174 с.
23. Цизин Г.И., Серегина И.Ф., Сорокина Н.М., Формановский А.А., Золотов Ю.А. Заводск. лаборатория. Диагн. материалов. 1993. Т. 59, № 10. С. 3-5.
24. Varshal G.M., Velyukhanova T.K., Pavlutzkaya V.I., Starshinova N.P., Formanovsky A.A., Seregina I.F., Shilnikov A.M., Tsysin G.I., Zolotov Yu.A. Int. J. Environm. Anal. Chem. 1994. Vol. 57, No. 2. P. 107-124.
25. Архипова А.А., Статкус М.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70, № 12. С. 1235-1254.
26. Цизин Г.И., Статкус М.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. М.: ЛЕНАНД. 2016. 480 с.

27. Лосев В.Н., Бородина Е.В., Буйко О.В., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К. Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69, № 5. С. 462-468.
28. Дидух С.Л., Лосев В.Н., Мухина Л.Н., Трофимчук А.К. Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71, № 11. С. 1137-1144.
29. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия. 1986.
30. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков: Фолио. 2000.
31. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В. Пенополиуретаны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: КРАСАНД. 2010. 264 с.
32. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials. Synthesis, Structure, Properties and Applications. Amsterdam: Elsevier. 2010. 648 pp.
33. Константинов Б.П., Ошуркова О.В. Докл. АН СССР. 1963. Т. 148. С. 1110.
34. Evaraets F.M., Verheggen Th.P.E.M. High Resolution Isotachophoresis of Means of Direct Conductivity Measurements with Miniature Sensing Electrodes. J. Chromatogr. 1972. Vol. 73, No. 1. P. 193-210.
35. Martin A.J.P. Evaraerts F.M. Proc. Royal Soc. London. 1970. Vol. A316. P.493.
36. Кузнецов В.И. Органические соосадители (коллекторы). Теоретические основы действия органических соосадителей. Журн. аналит. химии. 1954. Т. 9, № 4.
37. Кузнецов В.И., Акимова Т.Г. Концентрирование актиноидов соосаждением с органическими соосадителями. М.: Атомиздат. 1968.
38. Бланк А.Б. Анализ чистых веществ с применением кристаллизационного концентрирования. М.: Химия. 1986. 184 с.

Глава 7

Различные методы

7.1. Общие замечания

В эту главу включены очень разные разработанные в России методы, которые из-за своей оригинальной природы не попадают ни в одну из уже рассмотренных групп. Некоторые из этих методов признаны специалистами и практически используются, причем не только в стране, где они родились; другие, в том числе весьма любопытные, в силу разных причин пока не получили широкого применения (а один, возможно, и не получит). При ознакомлении с некоторыми методами из этой группы хочется выразить восхищение изобретательностью, креативностью их создателей.

Что же это за методы? Сейчас их можно только назвать и очень кратко охарактеризовать, ниже о них сказано подробнее.

Один из методов – так называемый стехиографический, метод дифференцирующего растворения, разработанный В.В. Малаховым. Это метод фазового анализа сложных по химическому и минералогическому составу (многофазных) неорганических веществ и материалов. Он заключается в проведении непрерывного дифференцирующего растворения объекта анализа в динамическом режиме и непрерывном же многоэлементном анализе получаемого раствора. Метод реализован на специальной установке, называемой стехиографом.

Второй метод с мало что говорящем названием – метод молекулярных ядер конденсации – предложен Я.И. Коганом. Он базируется на том, что при определенных условиях все молекулы присутствующего в парах и газах органического вещества становятся центром конденсации. Грубо говоря, каждая молекула приводит к образо-

ванию капли. Концентрацию капель можно определить методом нефелометрии (турбодиметрии). В идеале чувствительность метода – фантастическая.

В этой главе уделено также место тест-определениям – химическим и биохимическим. В целом это вовсе не российское изобретение, но в данном направлении сделаны полезные шаги.

Л.А. Грибов, М.Е. Эляшберг и их коллеги разработали свою систему расшифровки строения молекул органических соединений, основанную на данных спектроскопии – ЯМР и колебательной. Используются подходы, базирующиеся на экспертных системах (системах искусственного интеллекта) и глубоком понимании физики молекул.

Наконец, есть небольшой раздел о полуполупроводниковых газовых сенсорах, рождение которых, кажется, связано с именем И.А. Мясникова, сотрудника московского Физико-химического института им. Я.Л. Карпова.

7.2. Стехиографический метод дифференционного растворения

Автор этого метода фазового анализа В.В. Малахов писал в 2009 г. примерно следующее.

Уже много лет в журналах по аналитической химии публикуется мало статей по фазовому анализу. Проблема оказалась слишком сложной, например, для наиболее известного химическим методом фазового анализа – избирательного растворения. Как разделить смесь твердых фаз и узнать, что за фазы, если только и известно, что в составе смеси, например, десять элементов. До недавнего времени в аналитической химии отсутствовали методы, пригодные для эффективного решения подобных задач. Фактическая монополия физических методов привела к неприятию «мокрых» химических методов фазового анализа. Сложности проблемы разделения твердых фаз привели к потере интереса и самих химиков-аналитиков к решению задач определения в твердых многофазовых смесях как стехиометрического состава, так и содержания каждой из фаз. Но ведь речь не идет о каких-то частных вопросах и задачах. Фазовый анализ – это громадная по объему и по разнообразию объектов актуальная область неорганического анализа.

Ситуация изменилась после 1986 г., когда был создан стехио-



Рис. 7.1. Владислав Вениаминович Малахов (род. 20 октября 1934 г.), автор стехиографического метода дифференцирующего растворения.

графический метод дифференцирующего растворения [1, 2].

Существо метода заключается в том, что твердая многокомпонентная, многофазная система (например, сложный катализатор или горная порода) подвергается градиентному растворению. Состав растворителя, например раствора кислоты, в процессе растворения изменяется в сторону увеличения его растворяющей силы. В результате последовательно растворяются различные компоненты сложной системы. Полученный после растворения раствор непрерывно анализируется (обычно методом

с индуктивно связанной плазмой). Регистрирующее устройство отслеживает не только содержание химических элементов, но и их соотношения. А соотношения позволяют делать вывод о том, какие соединения (фазы) в каждый данный момент растворяются.

Прибор для проточного анализа (стехиограф) был создан в Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН. Блок-схема стехиографа включает емкости для компонентов растворителя, перистальтические насосы с электронной системой программирования состава и температуры растворителя, смеситель компонентов растворителя, термостатируемый проточный реактор, блок отбора проб и пробоподготовки, детектор элементного состава, блок накопления и обработки информации. Отдельные блоки комплекса соединены между собой системой капилляров. В качестве детектора используется, как уже сказано, спектрометр АЭС ИСП, позволяющий определять в потоке образующегося раствора одновременно и с периодичностью обычно 11 с 38 элементов (плюс еще один из остальных по выбору) с пределами обнаружения на уровне, 10–2–10–3 мкг/мл и погрешностью 1–5% отн. По ходу растворения можно сделать несколько сотен и тысяч измерений, что делает запись кинетики фактически непрерывной.

С помощью этого метода решено много задач расшифровки фазового состава различных объектов. Подробнее о методе см., например, [3–5].

Малахов Владислав Вениаминович. Род. 20.10.1934 г. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Окончил Казахский университет им. С.М. Кирова в Алма-Ате (1957), работал инженером в лаборатории Лениногорского полиметаллического комбината. Окончил аспирантуру Казахского университета и в 1964 г. защитил кандидатскую диссертацию. В 1964 г. поступил на работу в Институт неорганической химии СО РАН в Новосибирске, а в 1966 г. возглавил аналитическую лабораторию Института катализа. Руководил исследованиями по развитию поликапиллярной хроматографии, в 1979 г. была изготовлена первая колонка (ПКК). На основе ПКК были созданы экспрессные анализаторы типа «Эхо». Решал проблему анализа веществ неизвестного фазового состава. В 1988 г. защитил докторскую диссертацию «Химические методы фазового анализа гетерогенных катализаторов». Автор около 250 научных публикаций, в том числе изобретений. Был председателем Сибирского отделения Научного совета РАН по аналитической химии. Неоднократно он был председателем оргкомитетов конференций «Аналитика Сибири и Дальнего Востока».



Рис. 7.2. Сотрудница Малахова А.А. Почтарь за работой на стехиографе.

7.3. Метод молекулярных ядер конденсации

В начале 1960-х гг. Я.И. Коган разработал новый метод определения примесей в газах. Каждая молекула примеси при определенных условиях становится ядром аэрозольной частицы, концентрацию таких частиц определяют нефелометрически. Метод оказался одним из наиболее чувствительных в современной аналитической химии.

Частицы аэрозоля образуются из отдельных молекул определяемого сочинения (или, чаще, продукта его трансформации) в пересыщенном паре специально вводимых труднолетучих органических веществ с высокой молекулярной массой. Операции, обеспечивающие образование аэрозольных частиц на молекуле соединения-примеси, осуществляются в непрерывном потоке анализируемого газа или анализируемого газа, смешанного с газом-носителем.

Молекулы большинства соединений, присутствующих в виде примеси в газе, сами по себе не способны служить ядрами конденсации, поэтому их активируют воздействием УФ-излучения, электрического разряда, высокой температуры или подвергают химической трансформации. При такой активации получают соединения, способные выступать в роли ядер конденсации. Это, например, оксиды металлов, диоксид кремния, координационно-ненасыщенные соединения типа SnCl_4 . Так, в первых работах Я.И. Когана нужно было определять ультранизкие концентрации карбонила никеля. Этот карбонил воздействием кислорода при 60°C переводился в оксид NiO_2 , молекулы которого могут быть ядрами конденсации.

Вторая (не обязательная) операция – активация молекулярных ядер конденсации. К этой операции прибегают, если хотят достичь наивысшей чувствительности определений. На поток анализируемого газа действуют парами веществ-активаторов, например щавелевой кислоты. Молекулы активаторов присоединяются к уже образовавшимся молекулярным ядрам конденсации и на несколько порядков увеличивают вероятность превращения зародышей в частицы аэрозоля на следующих стадиях.

Третья операция называется проявлением. На ядра конденсации воздействуют парами проявителя – труднолетучего органического вещества, способного к взаимодействию с ядрами конденсации. При этом образуются необратимо растущие частицы аэрозоля. Их укрупнению способствует еще одна стадия – обработка пересыщенным паром диизобутилфталата; при этом образуются монодисперсные частицы диаметром ~ 0.5 мкм, концентрацию которых удобно измерять нефелометром, что и осуществляется на заключительной стадии.

Аэрозольные газоанализаторы существовали и ранее, однако отличие рассматриваемого метода (сокращенно МоЯК) заключается в том, что частицы аэрозоля образуются на *каждой* молекуле

примеси, в то время как в других аэрозольных анализаторах частица аэрозоля образуется в результате коагуляции большого числа молекул. Отсюда и чрезвычайно низкий предел обнаружения, достигаемый в методе МоЯК. Кроме того, метод характеризуется большим линейным диапазоном аналитического сигнала.

На основе рассмотренного принципа были разработаны детекторы МоЯК, пригодные в качестве хроматографических. В этом случае требуется большой расход газа-носителя, однако есть пути его снижения; кроме того, в качестве газа-носителя можно использовать сухой чистый воздух.

Примеры достигнутых пределов обнаружения примесей в газах с помощью метода МоЯК, мг/л: карбонилы металлов – до 10^{-13} , галогениды элементов III-IV групп периодической системы – до 10^{-10} (пламенно-фотометрический детектор обеспечивает 10^{-4}), фосфорорганические соединения – 10^{-8} , диоксид серы – 10^{-8} (ПФД – $3 \cdot 10^{-6}$), аммиак – $3 \cdot 10^{-6}$.

Метод создан в НПО «Неорганика» (г. Электросталь Московской области); там же разработаны устройства для его применения при решении различных аналитических задач. Метод и соответствующие приборы вначале использовали для определения карбониллов металлов. Впоследствии метод был применен при контроле эффективности фильтров для очистки газов, в том числе воздуха, при проверке герметичности ответственных изделий – теплообменников атомных реакторов на быстрых нейтронах, тепловыделяющих элементов для атомных электростанций, кессон-баков в крыльях самолетов и др.

Важная область использования метода МоЯК – определение отравляющих веществ при их уничтожении. При этом достигается чувствительность, достаточная для контроля не только



Рис. 7.3. Книга Я.И. Когана о молекулярных ядрах конденсации.

в рабочей зоне, но и в окружающей атмосфере. Так, предел определения люизита $\leq 10^{-8}$ г/м³ при ПДК для рабочей зоны $2 \cdot 10^{-7}$. Из других определяемых веществ можно отметить 1,1-диметилгидразин – компонент жидкого ракетного топлива; в этом случае предел определения – до 10^{-7} г/м³ при ПДК для рабочей зоны $1 \cdot 10^{-4}$. Для тетракарбонила никеля – 10^{-12} .

Первая открытая публикация о методе МойК относится к 1965 г. [6]*. Впоследствии Я.И. Коган опубликовал довольно большое число статей; все они цитируются в работе [7]. Можно указать и небольшую книгу Я.И. Когана [8].

7.4. Тест-методы

Провести четкую границу между «обычными» и тест-методами анализа практически невозможно. Более того, мы наблюдаем, как «обычные» методы, будучи воплощены в умные методики и простые в использовании недорогие портативные устройства, переходят в разряд тест-методов. Примерами могут служить ставшие практически бытовыми глюкометры или нитратомеры.

Характерными чертами тест-методов являются возможность массового изготовления соответствующих средств, относительная дешевизна и простота их использования, отсутствие необходимости в специальном образовании и подготовки у пользователя, возможность непосредственно получать результат в понятной для пользователя форме. Такие методы и средства их реализации давно известны, широко используются и производятся многими фирмами. Средства подобного типа очень разнообразны: бумажные полоски, ампулы, индикаторные трубки, таблетки, карманные

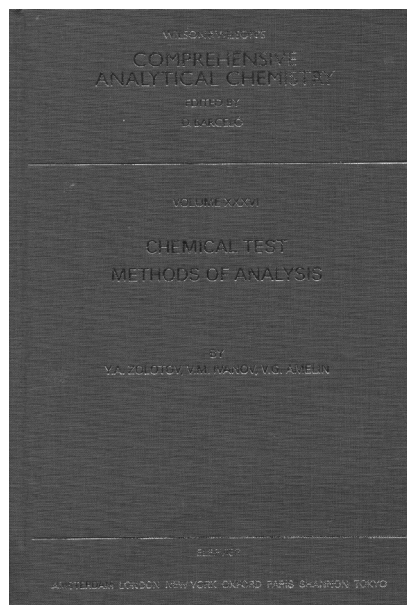


Рис. 7.4. Книга о тест-методах анализа (2003 год).

* Насколько я помню, я помог опубликовать эту статью. – Ю.З.

наборы реактивов с пластиковыми пробирками и т.д. Такие средства удобны, в частности, для школьных кабинетов химии, для химических и экологических кружков и экспедиций. Их используют и профессионалы – химики, геологи, медики, агрономы и др.

Н.А. Тананаев в Киевском политехническом институте в 1920-е годы развивал, параллельно с австрийским химиком Ф. Файглем, так называемый капельный анализ, ориентированный, правда, больше на использование аналитиками в лаборатории. Всплеск интереса к химическим тест-методам в России относится к 1990-м годам; он в значительной степени был стимулирован работами, выполнявшимися в Московском университете (МГУ), и связан с развитием внелабораторного анализа. В этом университете созданы (Ю.А. Золотов, Е.И. Моросанова, С.Г. Дмитриенко и др.) многочисленные тест-методы и тест-средства; среди них индикаторные трубки для анализа растворов; таблетки из пенополиуретана с импрегнированными реагентами; наборы для осуществления химических и ферментивных реакций. Создано несколько небольших фирм, выпускающих тест-наборы. Результаты начального этапа этого цикла работ были отражены в монографии, изданной на русском и английском языках [9,10].

Отдельным направлением является развитие иммунотестов, этим занимаются, например, в Институте биохимии им. А.Н. Баха РАН и Московского университета им. М.В. Ломоносова (Б.Б. Дзантиев, С.А. Еремин и др.) [11].

7.5. Расшифровка структур органических соединений по спектроскопическим данным

Л.А. Грибов, М.Е. Эляшберг и другие разработали систему расшифровки структур органических соединений на основе спектроскопических данных – сначала данных колебательной спектроскопии, затем, во все большей степени, – данных ЯМР.

Использована методология экспертных систем (искусственного интеллекта) [12, 13]. Созданы алгоритмы и программы, которые стали коммерческим продуктом. Система ACD/Structure Educator приобретена несколькими организациями и в России.

Использование экспертной системы позволяет обнаруживать и исправлять ошибочные структуры, предотвращать получение неправильных структур. Есть примеры применения системы для

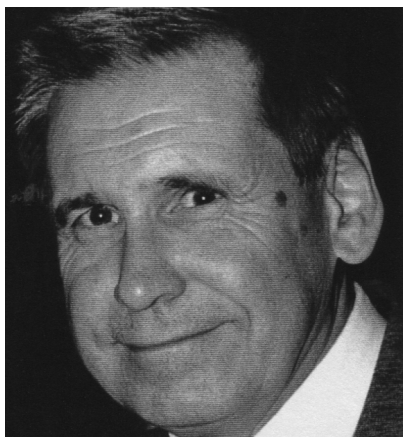


Рис. 7.5. Лев Александрович Грибов (род. 23 мая 1933 г.) разработал приемы создания экспертных систем для расшифровки структур органических соединений.



Рис. 7.6. Михаил Евгеньевич Эляшберг (род. 7 мая 1936 г.) разработал эффективную экспертную систему для оценки структур соединений на основе спектров ЯМР.

выявления структур, расшифровка которых традиционными методами анализа двумерных ЯМР спектров была признана *невозможной*. Применение атомно-силовой микроскопии в сочетании с экспертной системой и квантово-химическим расчетом геометрии и химических сдвигов ^{13}C позволяет определять структуру молекул в случаях, когда рентгеноструктурный анализ невозможен. Синергетическое сочетание эмпирических и квантовых методов расчета ЯМР спектров оказывается оптимальным способом различать очень близкие структуры. См. об этом [14-16].

7.6. Полупроводниковые газовые сенсоры

Принцип действия полупроводниковых газовых сенсоров заключается в изменении электрических характеристик некоторых оксидов металлов при сорбции на их поверхности тех или иных газов. Величина электрического сигнала соответствует числу молекул, сорбированных из окружающей среды или появившихся на поверхности сенсора за счет гетерогенной химической реакции. Хотя изменение электрофизических характеристик оксидов при абсорбции газов было известно ранее, мысль использовать этот эффект для определения концентрации газов была одновременно

высказана Г. Хайландом [17] и И.А. Мясниковым [18]. Предыстория использования полупроводниковых сенсоров в химическом анализе (а точнее, история создания самих полупроводниковых сенсоров) кратко была освещена в книге И.А. Мясникова и др. [19]:

«Необходимость использования электронных представлений для решения ряда физико-химических задач, возникающих при исследовании гетерогенных процессов, была осознана Писаржевским уже в начале 20-х годов [20], а некоторые нетривиальные идеи о влиянии адсорбции на электрофизические свойства полупроводниковых адсорбентов были заложены в классических работах Иоффе [21], Рогинского [22] и других исследователей. Дальнейшее теоретическое развитие эти идеи получили в трудах Волькенштейна и его учеников (см. монографию [23] и содержащийся там список литературы), а также в работах Хауффе [24] и ряда других.*

Главная идея Ф.Ф.Волькенштейна – основоположника электронной теории хемосорбции – заключалась в том, что хемосорбированная частица и твердое тело представляют единую квантовомеханическую систему, при анализе которой необходимо учитывать изменения электронного состояния как аддачастицы, так и самого адсорбента [23]. Другими словами, адсорбция в этом случае представляет собой химическое соединение молекул с адсорбентом».

А теперь приведем выдержку из той же книги (с. 23), относящуюся уже к собственно химическим (газовым) сенсорам:

«Идея,... заключающаяся в возможности контроля состава окружающий полупроводник газовой атмосферы, исходя из анализа изменений его электрофизических характеристик, насколько нам известно, впервые и практически одновременно была высказана Хайландом [17] и Мясниковым [18]. Именно эта идея и явилась основой ныне широко распространенного метода полупроводниковых сенсоров.

Основная посылка высказанного в этих работах предложения заключалась в следующем: детальное изучение изменений электрофизических характеристик полупроводникового адсорбента, обусловленных адсорбцией определенного газа в достаточно широком интервале давлений последнего, делает возможным решение обратной задачи об определении концентрации этого газа в окру-

* Ссылки на другие публикации Хауффе и статьи «ряда других» опущены. – Ю.З.

жащем адсорбент объеме по вызванному его присутствием изменению электрофизических характеристик адсорбента».

Многие, занимающиеся газовыми сенсорами, считают родоначальником этого направления японскую группу, опубликовавшую свои работы в 1962 г., т.е. позднее Хайланда и Мясникова.

Остается добавить, что данное направление получило мощное развитие, опубликовано огромное число работ, книги, фирмы производят разнообразные газовые сенсоры.

7.7. Некоторые другие оригинальные приборы и устройства

В дополнение к упомянутым в этой и других главах устройствами* можно назвать некоторые другие приборы и лабораторные установки, которые для своего времени были либо первыми, либо существенно усовершенствованными.

В 1970 г. в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР был разработан атомно-абсорбционный спектрометр с источником непрерывного спектра (ксеноновой лампой).

Это был действующий и прошедший регистрацию макет прибора, который, однако, не удалось пустить в серию. Через много лет подобный прибор стала производить фирма AnalytikJena.

Первой портативный ионный хроматограф ХПИ-1 создала в начале 1980 г. фирма «Химавтоматика».

Под руководством Н.С. Гришина в Казани разработана целая серия устройств для пробоподготовки.

Рис. 7.7. Анализатор ртути фирмы «Люмэкс» продавался в ряде стран.



Довольно широкое распространение имеют некоторые приборы петербургской фирмы «Люмэкс» – ртутный анализатор, прибор для люминесцентного анализа «Флуорат» и другие.

* Например, о первом микроколоночном жидкостном хроматографе («Обь», «Милихром») говорилось в гл. 3, о многочисленных устройствах для масс-спектрометрии тоже в гл. 3, о прецизионном кулонометре – в гл. 4.

Литература к главе 7

1. Малахов В.В. Докл. АН СССР. 1986. Т. 290, № 5. С. 1152.
2. Малахов В.В. Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64, № 11. С. 1125-1135.
3. Малахов В.В. Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44, № 7. С. 1177.
4. Малахов В. В., Власов А.Л., Болдырева Н.Н., Довлитова Л.С. Заводск. лаборатория. 1996. Т. 62, № 2. С. 1.
5. Малахов В.В., Власов А.А. Кинетика и катализ. 1995. Т. 36, №4. С. 503.
6. Коган Я.И. Докл. АН СССР. 1965. Т. 161, № 2. С. 388.
7. Кянджециан Р.А., Кателевский В.Я., Валюхов В.П., Демин С.В., Капашин В.П., Полков А.Б., Майоров А.В. Рос. хим. журн. Журн. РХО им. Д.И. Менделеева. 2003. Т. 46, № 6. С. 20.
8. Коган Я.И. Молекулярные ядра конденсации и сопутствующие явления. СПб.: Изд. СПбГПУ. 2003. 75 с.
9. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС. 2002. 304 с.
10. Zolotov Yu.A., Ivanov V.M., Amelin V.G. Chemical Test Methods of Analysis. (Comprehensive Analytical Chemistry, Vol. XXXVI). Amsterdam: Elsevier. 2002. 317 pp.
11. Дзантиев Б.Б. Иммуноаналитические методы. В кн.: Биохимические методы анализа (Проблемы аналитической химии, т. 12). Под ред. Б.Б. Дзантиева. М.: Наука. 2010. С. 303–332.
12. Gribov L.A. Computer-aided identification of organic molecules by their molecular spectra.
13. Gribov L.A., Elyashberg M.E. Crit. Reviews in Analytical Chemistry. 1979. Vol. 8, No. 2. P. 111-220.
14. Elyashberg M.E., Williams A.J. Computer-based structure education from spectral data. The art of solving problems. Heidelberg: Springer. 2015. 447 pp.
15. Elyashberg M.E. Trends in Anal. Chem. 2015. Vol. 69. Spec. Issue. P. 88-97.
16. Elyashberg M.E., Williams A.J., Blinov K.A. Contermorery Computer Assisted Approaches to Molecular Structure Education. Cambridge:

- RSC Publ. 2012. 468 pp.
17. Heiland G. Zeitsch. Phys. 1957. Bd. 148. S. 15-26.
 18. Мясников И.А. Журн. аналит. химии. 1957. Т. 31. С. 1721-1728.
 19. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука. 1991. 327 с.
 20. Писаржевакий Л.В. Избранные труды. Киев: Изд-во АН УССР. 1936. 273 с.
 21. Иоффе А.Ф. Сообщения о научно-технических работах в республике: Катализ. Л.: НТХИ. 1930. С. 53.
 22. Рогинский С.З., Шульц Е.И. Укр. хим. журн. 1928. Т. 3. С. 177-182.
 23. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука. 1987. 345 с.
 24. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. Т.1. 456 с.

Глава 8

Анализ конкретных объектов. Аналитическая химия отдельных аналитов и их групп

8.1. Общие замечания

Очень значительная часть усилий аналитиков-исследователей и в России и во всем мире тратится на решение задач, обозначенных в названии этой главы. Действительно, большая часть публикаций в научных журналах посвящена новым приемам идентификации или особенно количественного определения тех или иных веществ в конкретных объектах анализа.

Фокус внимания исследователей к группам объектов анализа в России смещался приблизительно в такой последовательности: минеральное сырье; металлы и сплавы; атомные материалы; разные вещества высокой чистоты, особенно для электроники; объекты окружающей среды; лекарственные вещества, пищевые продукты, биообъекты.

Наибольший вклад, вероятно, внесен в анализ минерального сырья, особенно в определение платиновых металлов и других редких элементов; в анализ высокочистых веществ, включая те, что используются в атомной технологии и электронике; в анализ экологических объектов. В этих областях накоплен и большой практический опыт.

8.2. Атомные материалы

Как известно, с начала 1940-х годов в США, СССР и Германии были почти одновременно развернуты работы по использованию

атомной (точнее, конечно, ядерной) энергии – в то время исключительно для военных целей. Практически сразу стала актуальной проблема создания материалов для ядерных реакторов и атомных бомб. Конструкционные материалы для реакторов должны были отвечать исключительным и ранее никогда не предъявлявшимся требованиям. Так, в цирконии практически не должен был содержаться гафний. Понадобился графит с исключительно низким ($<10^{-4}\%$), содержанием элементов, сильно поглощающих нейтроны, – бора, кадмия, некоторых редкоземельных элементов. Жестким требованиям и не только по элементному, но и по изотопному составу должен был удовлетворять уран. Получение этих и других материалов с заданными характеристиками невозможно было без соответствующих методик анализа. Поэтому в рамках «урановых проектов» и в СССР, и в США были созданы специальные научные подразделения, отвечающие за обеспечение аналитического контроля и соответственно, за научно-технические решения в этой области. Подбору специалистов и исследованиям в данной области мешала засекреченность «урановых проектов». В советской открытой печати одно время даже было запрещено упоминать само слово «уран». До сих пор в научной печати опубликовано не так уж много материалов о химико-аналитических исследованиях, связанных с этими проектами.



Рис. 8.1. Александр Павлович Виноградов [9(21).08.1895 – 16.11.1975] руководил химико-аналитическим направлением советского атомного проекта.

В СССР за «химико-аналитическую» часть атомного проекта отвечал А.П. Виноградов, будущий академик. Многие крупные аналитики, принимавшие участие в советском проекте, в то время, как и Виноградов, работали в институтах Академии наук СССР (П.Н. Палей, Д.И. Курбатов и многие другие). Частично методические работы проводились в научных учреждениях в Москве и других городах, частично непосредственно «на местах» – на комбинате 817 (будущий комбинат «Маяк» под Челябинском), на

Уральском электрохимическом комбинате и т.д. В нарождающейся атомной промышленности сложились группы высококвалифицированных аналитиков. Например, во Всесоюзном институте неорганических материалов работали аналитиками будущие или уже состоявшие доктора наук Л.В. Липис, В.К. Марков, С.В. Елинсон, А.Е. Клыгин, И.В. Моисеев, А.В. Виноградов и другие; во Всесоюзном институте химической технологии – В.А. Пчелкин, Ю.К. Кварацхели, В.К. Лукьянов и ряд других, в Физико-техническом институте (г. Обнинск) – А.Г. Карабаш. В числе первых аналитиков, занимавшихся плутонием и другими трансуранными элементами, был Борис Васильевич Курчатов – брат научного руководителя «уранового проекта» И.В. Курчатова.

На первой стадии выполнения «уранового проекта» в Советском союзе начался поиск месторождений урана, потребовавший нового аналитического обеспечения. Так, в 1945 г. был налажен серийный выпуск гамма-радиометров, такие приборы устанавливали даже на самолеты. В развитие данной области важный вклад внес А.Л. Якубович. Почти одновременно были развернуты исследования по технологии получения и очистки урана, по разделению и обогащению его изотопов, по созданию особо чистых конструкционных материалов для строительства будущих атомных реакторов. Результаты анализов были нужны на всех этапах выполнения проекта, и химико-аналитические исследования проводили сразу в нескольких направлениях.

Вот выдержка из совершенно секретного документа [1], датированного августа 1946 г. и направленного правительственному куратору атомного проекта – Л.П. Берия. Это отчет организаторов

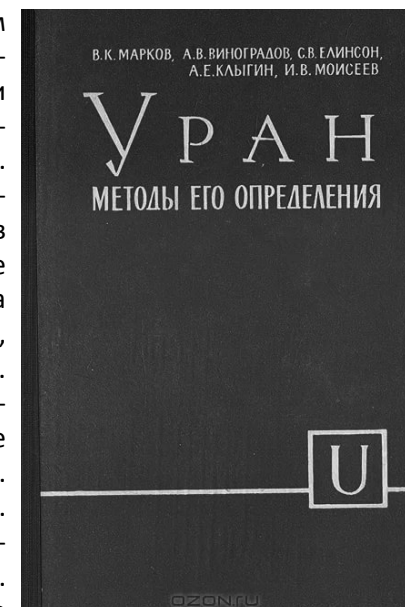


Рис. 8.2. Авторы книги об определении урана многое сделали для аналитического контроля в атомной промышленности.

проекта Б.Л. Ванникова, И.В. Курчатова, М.Г.Первухина, И.И. Малышева, И.К. Кикоина о работе за полтора года (1945–1946 гг.). Напомним, что советская атомная бомба будет взорвана еще только через три года.

«На протяжении всей работы осуществления проекта уран-графитового котла разработка достаточно точных методов химического анализа явилась первостепенной, очень сложной и трудноразрешимой. Задача получения чистого металла оказалась очень сложной как потому, что технология получения химически чистого урана вообще очень мало разработана, так и потому, что необходимо определять некоторые примеси в количестве... одна двухсоттысячная [доля] процента, с которыми в практике наши аналитические лаборатории и институты не встречались. За истекшее время в 1946 г. научно-исследовательские институты и лаборатории, привлеченные к разработке аналитического метода, нашли способ определения большинства наиболее опасных примесей для котла и в настоящее время эта сложная исследовательская работа подходит к завершению...по всем видам примесей. Химический анализ ряда партий металлического урана, выпускаемого заводом № 12, показал, что уран может быть получен достаточно чистым, и, таким образом, есть все основания ожидать, что к моменту постройки уран-графитового котла он будет обеспечен металлом».

Для определения элементного состава материалов атомной промышленности в то время применяли различные методы, в том числе фотометрические (с применением органических реагентов), полярографию, атомно-эмиссионный анализ. В 1962 г. вышла в свет книга «Аналитическая химия урана», в которой были систематизированы и обобщены разработанные к этому времени методы определения урана [2]. В ней, в частности, отмечено: «Методы определения урана с неокрашенными реагентами в последние годы не всегда стали удовлетворять возросшим требованиям по чувствительности. Поэтому наметилась тенденция к использованию органических окрашенных реагентов, как правило, более чувствительных. Из них наибольшее применение, видимо, нашел реагент арсеназо 1 (или уранон), синтезированный и предложенный для определения урана в 1941 г. В.И. Кузнецовым».

Большой опыт анализа сырья для атомной промышленности, а также соединений урана, бериллия и других элементов накопился

во Всесоюзном институте химической технологии. Здесь, как и в других лабораториях, занимавшихся материалами атомной техники, роль химических методов (включая электрохимические и фотометрические) постепенно снижалась. Снижалась значимость методов разделения и концентрирования элементов (экстракции, сорбции, ионного обмена), которые вначале применяли очень широко. Зато постоянно расширялось применение мощных физических методов.

Разработка методов анализа урана на нейтронопоглощающие и другие примеси в значительной мере стимулировала создание и совершенствование методов определения очень низких содержаний любых элементов. Такого рода работы применительно к атомно-эмиссионному анализу были обобщены в книге «Спектральный анализ атомных материалов», написанной А.Н. Зайделем, Н.И. Калитеевским, Л.В. Липисом и М.П. Чайкой (1960 г.).

При исследовании продуктов деления урана возникла задача определения большого числа радиоактивных элементов в их сложных смесях (радиохимический анализ). Под радиохимическим анализом понимали идентификацию, оценку содержания, а иногда и определение каких-либо физических характеристик радионуклидов в их смесях. Этот вид анализа родился еще в начале XX в., задолго до уранового проекта. С подобными же задачами позднее столкнулись физики при расшифровке состава продуктов, полученных при облучении каких-либо элементов или соединений на циклотронах и синхрофазотронах. Решением подобных задач занимались и занимаются в основном радиохимики, но и аналитики тоже. В рамках радиохимического анализа возникла совершенно новая проблема – создание аналитической химии трансурановых элементов, прежде всего плутония, затем нептуния, америция и других. Возникшая временами идея создать ториевый реактор стимулировала интерес к протактинию.

Анализ облученных материалов, сред с высокой активностью – нелегкая задача не только с научной точки зрения, но и с точки зрения безопасности работы: радиоактивность есть радиоактивность. Это как раз та область, где нужна максимальная автоматизация, необходим дистанционный анализ. В этом направлении было многое сделано в разных странах. Еще в конце 1960-х годов достигнутое в рассматриваемой области было обобщено в книге Б.В. Шелемина [3].

В 1940–1950-е годы возник интерес к ультрамикрoанализу. Этим термином называли совокупность методик, предполагающих операции с очень малыми количествами анализируемого вещества – с пробами массой порядка нескольких микрограммов, с объемами около микролитра. Внимание к ультрамикрoанализу было стимулировано задачами радиохимического анализа. Ведь количества трансурановых элементов в первые годы были ничтожны! Исследования по ультрамикрoанализу успешно развивались в США (П. Кирк, А. Бенедетти-Пихлер [4, 5] и др.), а в послевоенные годы получили продолжение и в СССР (И.П. Алимарин, М.Н. Петрикова). Тогда в ультрамикрoанализе применяли чисто химические методы. Но уже через несколько лет ультрамикрoанализ (в этом понимании) потерял свое значение в связи с появлением более мощных физических методов.

Существенным разделом аналитических исследований в рассматриваемой области был (и остается) изотопный анализ. Долгое время он был лишь методом научного исследования. Его применяли физики, потом физикохимики, радиохимики, геологи (определение возраста горных пород), археологи (датировка углеродным методом). Однако при решении атомной проблемы с начала 1940-х годов он фактически стал методом производственного контроля; особенно это относилось к определению изотопов урана (^{235}U , ^{238}U). Другая важная область изотопного анализа – контроль состава «тяжелой воды».

Разделять изотопы урана (точнее – обогащать уран его активным изотопом) необходимо было в больших масштабах. В СССР для этого использовали газодиффузионный метод, потом ультрацентрифугирование. Степень разделения изотопов надлежало тщательно контролировать. В США такие работы вели в лаборатории, которая впоследствии получила название «Окриджская национальная лаборатория» (штат Теннесси), в СССР – на Уральском электрохимическом комбинате (г. Новоуральск, Свердловская обл.). На этом комбинате масс-спектрометрическая лаборатория изотопного анализа гексафторида урана существует с 1948 г. Эта лаборатория не только обслуживала производство, но и сама разрабатывала масс-спектрометры. Помимо масс-спектрометрии для изотопного анализа применяли характеристики изотопного распада, атомно-эмиссионный спектральный метод, впоследствии ядерный магнитный резонанс.

Однако масс-спектрометрия и в настоящее время остается основным методом изотопного анализа. Не случайно уже в начале XXI в. Министерство атомной энергии Российской Федерации заказало Институту аналитического приборостроения РАН разработку изотопных масс-спектрометров нового поколения.

В Ленинградском университете в 1948 г. на кафедре оптики была организована лаборатория спектрального анализа (А.Н. Зайдель), ее задачей была разработка и внедрение чувствительных методов элементного анализа высокочистых атомных материалов; эти работы отражены в уже упомянутой монографии [3]. Но в 1950-х годах лаборатория занялась изотопным спектральным анализом и многого добилась в этом направлении (А.А. Петров, А.Г. Жиглинский, В.М. Немец и др.). На эту тему написано несколько книг; укажем монографию А.А. Петрова «Спектрально-изотопный метод исследования материалов» (1974 г.).

В 1960-е годы на первый план вышли атомные материалы гражданского назначения. Это было, в частности, «ядерное топливо» для атомных электростанций. Государственные организации, отвечающие за атомную энергетику, с того времени выступают в роли заказчика и спонсора исследований в области аналитической химии. В России это Государственная корпорация Росатом. Для аналитической химии открылось новое поле исследований, возникли новые задачи, требующие нестандартных подходов, например задача контроля состава отработанного ядерного топлива. Интересные и сложные задачи появились и в других направлениях (обнаружение сверхнизких количеств синтезируемых транскюриевых элементов, обнаружение следов ядерных взрывов).

Аналитическую химию трансурановых элементов активно развивал коллектив радиохимической лаборатории Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР (ГЕОХИ). Этот коллектив возглавляли сначала П.Н. Палей, затем – долгие годы – Б.Ф. Мясоедов.

Мясоедов Борис Федорович. Род. 02.09.1930 г. Окончил Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева. Академик РАН, профессор, работал заместителем директора ГЕОХИ, заместителем главного ученого секретаря РАН. Был активным членом Международного союза теоретической и прикладной химии. Лауреат многих премий, награжден



Рис. 8.3. Борис Федорович Мясоседов (род. 2 сентября 1930 г.) с сотрудниками разработали многочисленные методы анализа

международной медалью им. Хевеши. Совместно с коллективом лаборатории созданы многочисленные методы выделения и определения протактиния, урана, нептуния, плутония, америция и других элементов. При участии лаборатории создан и используется в атомной промышленности прецизионный кулонометр.

8.3. Материалы для микроэлектроники и другие высокочистые вещества

О каких-то крупных чисто фундаментальных достижениях российских аналитиков в этой области говорить трудно. Результаты здесь несколько иного характера: успешное (уже упоминавшееся) решение трудных задач анализа урана и других ядерных материалов на примеси; разработка способов и методик определения примесей в кремнии, а также в алюминии, галлии, мышьяке, германии и других элементах, используемых в микроэлектронике; аналогичное решение задач при изготовлении оптических волокон или жаропрочных сплавов.

Конечно, при решении этих задач рождались новые идеи и создавались и распространялись нестандартные приемы. Одним из таких приемов, получивших широкое применение, было сочетание концентрирования определяемых микроэлементов, например, упариванием экстрактов на графитовом порошке, для последующего атомно-эмиссионного анализа на большое число элементов-примесей. Эти методы называли химико-спектральными.

Необходимость определения очень низких содержаний большого числа примесей стимулировала интерес к методам, способным, в принципе, решать такие задачи. В числе таких методов были, помимо химико-спектральных, также нейтронно-активационный анализ, искровая масс-спектрометрия, а затем и многие другие, широко используемые сейчас методы. Большой накопленный опыт

анализа веществ высокой чистоты в той или иной степени запечатлен в разного рода изданиях, например [6, 7].

Большая совокупность тщательно проанализированных высокочистых веществ, собранная в Нижнем Новгороде, образовала Выставку-коллекцию таких веществ на базе Института химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук [8].

Еще одним центром, причем очень крупным, был Государственный институт редкометаллической промышленности (Гирредмет) в Москве. В области анализа материалов электронной техники и других чистых веществ активно работали в этом институте Ю.А. Карпов (много лет руководил аналитическим отделом института), В.В. Недлер, Б.Я. Каплан, В.Г. Горюшина, Л.С. Василевская и многие другие.

Большой вклад в становление и развитие в СССР анализа высокочистых материалов был внесен И.Г. Юделевичем и созданной им лабораторией в Новосибирске. В лаборатории активно разрабатывались и развивались комбинированные методы анализа, основанные на сочетании различных приемов концентрирования (экстракции, сорбции, дистилляции и др.) с высокочувствительными инструментальными методами – атомно-эмиссионной, атомно-абсорбционной и масс-спектрометрией, нейтронно-активационным анализом. Лаборатория продолжает свои исследования и разработки (А.И. Сапрыкин, И.Р. Шелпакова и другие).

Юделевич Иосиф Гершевич (1920-1993). Доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации. Родился в г. Слоним в Польше в 1920 г. Получив образование в гимназии, поступил в физико-математический лицей, а затем в 1940 г. – на физико-математический факультет Белорусского государственного университета, где учился до начала войны. Закончил учебу в Алма-Ате, а его семья – родители



Рис. 8.4. Книга о выставке-коллекции особо чистых веществ.

и младший брат – погибли в Белоруссии в 1942 г. Трудовую деятельность Юделевич начал на Чимкентском свинцово-цинковом комбинате, а затем работал заведующим лабораторией спектрального анализа в институте ВНИИЦВЕТМЕТ в Усть-Каменогорске. В 1963 г. организовал и возглавил лабораторию контроля чистоты полупроводниковых материалов в Институте неорганической химии Сибирского отделения АН СССР. Под руководством Юделевича было защищено более 50 кандидатских диссертаций, пятеро его учеников впоследствии стали докторами наук. Юделевич возглавлял Сибирское отделение Научного совета АН СССР по аналитической химии. По его инициативе в 1982 г. в Тюмени стартовала конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», которая стала одной из крупнейших конференций по аналитической химии в России. Им был организован Новосибирский аналитический семинар. Юделевичу принадлежит идея организации Российско-Германо-Украинского Симпозиума (ARGUS), который тоже стартовал в Новосибирске.

Должен быть назван также Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР (РАН), где выполнены работы по концентрированию элементов-примесей, по радиоактивационному анализу материалов электронной техники; на начальном этапе таких работ здесь использовали искровую масс-спектрометрию. В этом институте работы выполнялись под руководством А.П. Виноградова и И.П. Алимарина при активном участии Ю.В. Яковлева, М.С. Чупахина, Ю.А. Золотова и многих других.



Рис. 8.5. Иван павлович Алимарин (11.09.1903 – 17.12.1989) возглавлял коллективы, многое сделавшие в анализе веществ высокой чистоты.

Алимарин Иван Павлович (11.09.1903 – 17.12.1989). Аналитик широкого профиля, академик АН СССР, лауреат Государственной премии СССР, заведовал кафедрой аналитической химии в МГУ им. М.В. Ломоносова (1953-1989) и лабораторией в ГЕОХИ. Возглавлял Научный совет АН СССР по

аналитической химии, был главным редактором «Журнала аналитической химии». Имел высокий авторитет и за рубежом, входил в состав редакционных советов ряда журналов, участвовал в работе ИЮПАК, имел ряд международных наград.

Работы по анализу минерального сырья, веществ высокой чистоты, по методам разделения и концентрирования, по радиоаналитическим методам. Во многом способствовал постановке новых перспективных направлений и подготовке кадров аналитиков.

8.4. Редкие элементы, платиновые металлы

Иногда аналитики то ли в шутку, то ли всерьез говорили, что в Советском Союзе по аналитической химии редких элементов было опубликовано работ больше, чем во всех остальных странах вместе взятых. Возможно, так оно и было; в частности, это может относиться к редкоземельным элементам. Разработано множество методик определения практически всех редких элементов, с использованием всего арсенала методов анализа. Часть методик вошла в практику промышленных, геологических, экологических и других лабораторий для повседневного использования. Аналитической химии редких элементов, особенно в 1950-1970 гг., была посвящена большая литература, например [9, 10]. Многим редким элементам были посвящены отдельные тома серии «Аналитическая химия элементов», издававшейся в 1970-1990 гг. Институтом геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР (см., например, [9-13]). Некоторые аналитики-исследователи посвящали едва ли не всю свою научную жизнь аналитической химии одного элемента, как, скажем, Л.В. Борисова в только что названном институте – аналитической химии рения. На кафедре аналитической химии Московского университета им. М.В. Ломоносова существовала отдельная лаборатория аналитической химии редких элементов, которой заведовал профессор А.И. Бусев. Интерес к этим элементам был вызван их резко возросшим во всем мире использованием в различных областях экономики или обеспечения безопасности.

Напротив, интерес к платиновым металлам зародился в России очень давно, и уже в XVIII-XIX веках было многое сделано в части выделения, обнаружения и количественного определения этих



Рис. 8.6. Карл Карлович Клаус (22.01.1796 – 24.03.1864), открывший рутений, разработал несколько методов определения платиновых металлов.

металлов (П.Г. Соболевский, К.К. Клаус и др.).

К.К. Клаус, открывший рутений, в 1840-1850 гг. разработал некоторые методы выделения и обнаружения платиновых металлов [14]. Отдельные соединения этих элементов он использовал как аналитические реагенты, этому была посвящена даже отдельная книга [15]. В XX столетии большое число исследований было связано с обеспечением аналитического контроля технологий извлечения платиновых металлов из сырья Норильского горно-металлургического комбината, последующего аффинажа металлов на Красно-

ярском заводе цветных металлов и разного рода переработки на Свердловском (Екатеринбургском) заводе по обработке цветных металлов. Существенную часть исследовательских работ, внедрявшихся в контрольно-аналитические лаборатории этих предприятий, была выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР в 1940-1960 гг., позднее в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения АН СССР (Новосибирск), в Московском институте тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, многих отраслевых институтах – Гиредмет, Гипроникель, ЦНИГРИ и других.

Большую роль в разработке практически полезных методик определения платиновых металлов сыграл уже упомянутый Государственный институт редкометаллической промышленности (Гиредмет), где отделом аналитической химии длительное время руководил Ю.А. Карпов.

Карпов Юрий Александрович. Род. 01.03.1937 г. Академик РАН, профессор. Окончил Московский институт стали и сплавов, работал в Институте металлургии АН СССР, но преимущественно в Гиредмете (в последнее время он главный научный сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова).

Заместитель председателя Научного совета РАН по аналитической химии, главный редактор журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». Президент ассоциации «Аналитика».

Работы по определению газов в металлах, анализу высокочистых веществ, аналитической химии редких и платиновых металлов, по аналитической метрологии и стандартизации.

Накопленный опыт был отражен в ряде книг [16, 17]. Опыт освещается на регулярно проводимых конференциях, которые называются Черняевскими конференциями по химии, технологии и аналитике платиновых металлов (И.И. Черняев был директором Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, специалистом по комплексным соединениям платиновых металлов).

8.5. Объекты окружающей среды

Эта группа объектов стала занимать ведущие позиции во многих лабораториях начиная с 1970 гг.; пик интереса пришелся, вероятно, на 1990 гг. Создано множество полезных методик, специализированных приемов, стандартных образцов и т.д. В эти работы вовлечены многие кафе-



Рис. 8.7. Юрий Александрович Карпов (род. 1 марта 1937 г.) руководил работами по анализу высокочистых веществ в институте Гиредмет.

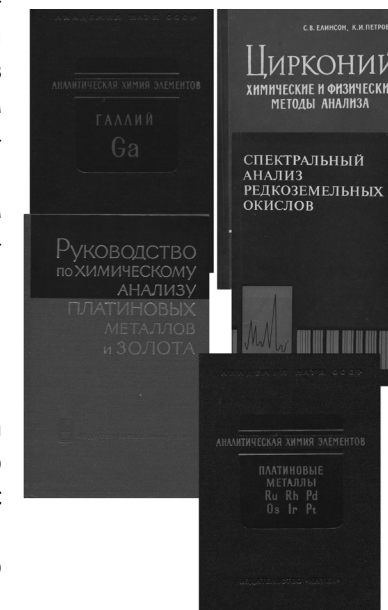


Рис. 8.8. Несколько книг по анализу конкретных объектов и по аналитической химии платиновых металлов.

дры университетов, институты Академии наук, контрольно-аналитические лаборатории многих ведомств. Накоплен огромный опыт, например по анализу воды московским Центром контроля качества воды «Роса».

Делались попытки сформулировать общую методологию контроля объектов окружающей среды. Одна из схем [18] изложена ниже.

Основная задача анализа и контроля объектов окружающей среды – это, конечно, обнаружение, идентификация и количественное определение вредных веществ антропогенного происхождения. Однако есть и проблема. контроля естественных компонентов, как, например, диоксида углерода и озона в атмосферном воздухе или растворенного кислорода в водах.

Контроль объектов окружающей среды в части определения их химического состава встречается с большими трудностями. Часть трудностей связана с особенностями самих объектов окружающей среды, например с многообразием их природного состава и лабильностью, изменчивостью во времени. Другие имеют своим происхождением масштабность задач, объем необходимых работ. В самом деле, растет число веществ, содержание которых, казалось бы, нужно контролировать. Известно, что, например, для природных вод предельно допустимые концентрации (ПДК) установлены в России приблизительно на полторы тысячи веществ. Увеличивается число требующихся анализов даже на самые распространенные загрязнители. Появляются даже новые типы самих объектов, которые желательно контролировать. Все это замечательно, это отражает заботу общества, государств о чистоте среды обитания, об улучшении качества жизни, но обязанности аналитиков, контролирующих служб (по всему миру) при этом должны непомерно множиться.

Дело осложняется и тем, что часто применяемая ныне общая методология анализа и контроля объектов окружающей среды не позволяет решать усложняющиеся задачи. Скажем, на все 1,5 тысячи нормируемых в водах веществ нужно иметь надежные методики определения. Допустим, что они разработаны. Однако ни одна контролирующая лаборатория не может определять все эти вещества одновременно – хотя бы из-за громадного объема требующихся при этом усилий. Конечно, мы понимаем, что в реальных

условиях все эти вещества одновременно определять и не нужно, по это другой вопрос. Что же мы имеем реально? Хорошие ответственные лаборатории определяют 100-150 показателей, обычные – 20-30, некоторые и того меньше.

Выход, по-видимому, состоит в изменении самой методологии, общих подходов к анализу и контролю. Концепция контроля объектов окружающей среды в части определения их химического состава может включать несколько составных частей; из них рассмотрим шесть. Надо подчеркнуть, что эти элементы тесно между собой связаны.

Первой такой частью можно считать обеспечение массового двухступенчатого анализа (или даже трехступенчатого) со скринингом проб на первом этапе. Скрининг намного облегчает и упрощает контроль. На этом первом этапе отбраковываются пробы, давшие отрицательный результат при полуколичественной, упрощенной оценке присутствия или отсутствия искоемых веществ. Отрицательный результат – т.е. данные об отсутствии искоемых веществ или, точнее, об их возможном присутствии ниже заданного предела концентрации – считается окончательным, и к этим пробам больше не возвращаются. Образцы, давшие положительный результат, проходят на вторую стадию анализа, на которой используют более прецизионные методы. На первой стадии удобны недорогие и простые средства, ибо здесь задача – обеспечить массовость и экспрессность оценки.

Вторым важным элементом методологии можно считать гораздо более широкое, чем сейчас, использование обобщенных, интегральных показателей. На этом пути мы частично уходим от наиболее трудоемкого покомпонентного анализа. Обобщенные показатели особенно ценны, понятно, на первом этапе контроля. Важно расширять отыскание новых обобщенных показателей, их проверку и «вписывание» в систему многоэтапного анализа. В будущем, по-видимому, можно будет исключить из использования или усовершенствовать известные приемы (химическое потребление кислорода, общий органический углерод, тесты на сумму тяжелых металлов и др.). Особого внимания заслуживает создание и улучшение биотестов, прежде всего в приложении к воде. Но они должны быть быстрыми, дешевыми, основанными на применении доступных, долго хранимых, транспортируемых организмов. Биотесты

должны быть и выполнимыми в полевых условиях, т.н. простыми. Существующие правила требуют также, чтобы они были аттестованы. Биотесты применяют на самом первом этапе контроля.

Еще одним способом уйти от покомпонентного анализа – на этот раз почти совсем – является использование распознавания образов. Распознавание общего образа объекта исследования с помощью прежде всего электронного языка и электронного носа в практике анализа объектов окружающей среды пока используется мало. Однако по мере распространения коммерческих технических средств указанного типа этот прием будет, как можно думать, шире применен и в рассматриваемой области. Например, электронный язык наверняка будет свидетельствовать об изменении состава воды.

Очевидным и успешно работающим элементом обсуждаемой концепции является перемещение химического анализа из стационарной лаборатории к тому месту, где находится анализируемый объект, в поле. Достоинства внелабораторного анализа очевидны. Экономятся время и средства на консервацию и транспортировку проб. Можно анализировать образцы фактически в режиме реального времени. При полевом анализе часто используют более простые и дешевые средства, чем в лаборатории, и, следовательно, снижаются требования к исполнителям. Еще важнее то, что есть объекты, которые трудно анализировать в лаборатории или это вообще не имеет смысла. Это относится к лабильным образцам, к чрезвычайным ситуациям, в том числе и природного происхождения. Разумеется, самые сложные анализы самых сложных объектов в поле проводить пока не удается.

Обеспечению массового анализа, его доступности, особенно в полевых условиях, способствует создание и широкое использование мобильных средств анализа. В принципе, арсенал мобильных средств включает подвижные лаборатории на автомобилях, катерах, железнодорожных вагонах, вертолетах и самолетах. Далее это портативные приборы, в том числе карманных размеров; химические и биохимические тест-наборы, тест-системы, а также системы химических сенсоров. В этом ряду подвижные лаборатории – средство, конечно, паллиативное, промежуточное между стационарными лабораториями и системами портативных устройств.

Существенным условием осуществления массовых анализов

является, конечно, их автоматизация. Один вариант – это создание автоматически работающих в непрерывном режиме станций и постов, контролирующих состав воздуха и воды. Однако самые токсичные органические соединения таким способом определять не удастся. Другой вариант – это автоматизация массового лабораторного анализа, прежде всего воды. Много сделано, в частности, на пути использования методов, основанных на проточно-инжекционном анализе и его аналогах. Это, несомненно, перспективный путь. Не будем забывать, что многие современные приборы в большой степени сами по себе автоматизированы.

Большой цикл работ выполнен по контролю стойких органических веществ [19], например по диоксину в Институте экологии и эволюции им. Северцова РАН (начались эти работы на базе Вьетнама).

8.6. Другие объекты анализа и аналиты

Большое внимание уделялось и уделяется анализу минерального сырья, геологических, геохимических объектов. В этой области накоплен большой опыт, многие ведущие аналитики XX века начинали в лабораториях данного профиля, особенно во Всесоюзном институте минерального сырья (ВИМС) в Москве. Многие новые для своего времени методы анализа проходили «обкатку» в институтах этого профиля (полярнография, ядерно-физические методы, атомно-абсорбционная спектрометрия и др.). То же, конечно, относится к анализу металлов и сплавов, где основные аналитические задачи решаются теперь спектрометрическими методами.

Как и во многих других странах, разрабатываются новые методы анализа пищевых продуктов и фармпрепаратов. В последние годы ведущие лаборатории создают новые методы анализа биомедицинских объектов, в том числе для целей диагностики заболеваний. В 2015 г. в Москве проведена крупная конференция «Химический анализ и медицина».

8.7. Обеспечение качества химического анализа

В СССР была создана государственная служба стандартных образцов (СО), организующая разработку и выпуск стандартных образцов состава веществ и материалов. Научно-методический центр службы находился в Екатеринбурге, который тогда назывался

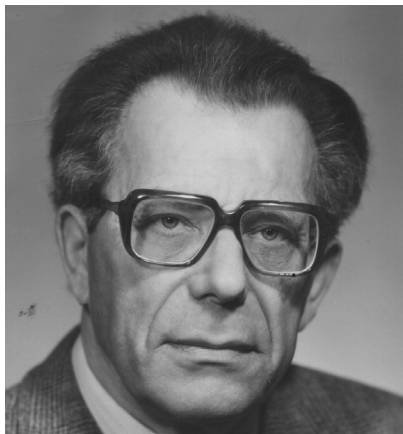


Рис. 8.9. Арон Борисович Шаевич (24.10.1924 – 2017) во многом способствовал созданию системы стандартных образцов состава.

Свердловском. Существенную роль в организации службы стандартных образцов состава сыграл А.Б. Шаевич (1924-2017), автор ряда книг, в том числе книги «Аналитическая химия как система» [20].

Хорошо были организованы разработка и выпуск СО черных металлов, сплавов и вообще материалов черной металлургии (шлаков, флюсов и т.д.). Этим много занимался один из отраслевых институтов черной металлургии, находящийся в том же Свердловске-Екатеринбурге. Многочисленные исследовательские институты

цветной металлургии, например институт, находившийся в Мценске, создавали стандартные образцы медных сплавов и других продуктов цветной металлургии. Несколько институтов геологической службы, а также три-четыре института Академии наук создавали и создают СО соответствующих природных объектов. Например, в этом направлении успешно работал Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН. Всероссийский институт метрологии им. Д.И. Менделеева (Петербург) много занимается стандартными газовыми смесями. Ассоциация «Экоаналитика» в Москве выпускает СО ряда объектов окружающей среды.

Многие аналитики занимаются традиционной метрологией химического анализа – не столько в научном отношении, сколько в аспекте обобщения, адаптации, популяризации, обучения. Более внушительны работы по хемометрике в части обработки многомерных данных (А.Л. Померанцев, О.Е. Родионова, Б.М. Марьянов, В.И. Вершинин и другие).

Аккредитацией лабораторий в течение многих лет занималась ассоциация аналитических центров «Аналитика». Общие требования к аттестации лабораторий базируются на рекомендациях Международной организации по стандартизации (ISO) и российской правительственной организации Росстандарт.

Можно обратить внимание на книгу В.И. Дворкина «Метрология и обеспечение качества химического анализа» [21].

Литература к главе 8

1. Атомный проект СССР. Документы и материалы. Атомная бомба. 1945-1954 Под ред. Д.Д. Рябева. М.: Наука-Физматлит. 2000. 552 с.
2. Марков В.К., Верный Е.А., Виноградов А.В. и др. Уран. Методы его определения. Изд. 2-е. испр. и дополн. М.: Атомиздат. 1964.
3. Шелемин Б.В. Автоматические анализаторы радиохимических сред. 2-е изд. М.: Атомиздат. 1971.
4. Кирк П. Количественный ультрамикрoанализ. Пер. с англ. под ред. И.П. Алимарины. М.: Изд-во иностр. лит. 1952.
5. Бенедетти-Пихлер А. Техника неорганического микроанализа. Пер. с англ. под ред. И.П. Алимарины. М.: Изд-во иностр. лит. 1952.
6. Методы анализа веществ высокой чистоты. Ред. И.П. Алимарин. М.: Наука. 1965. 532 с.
7. Методы анализа высокочистых веществ. (Проблемы аналитической химии. Т. 7). М.: Наука. 1987. 311 с.
8. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука. 2003. 236 с.
9. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия (Аналитическая химия элементов). М.: Наука. 1966.
10. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия. 1978. 431 с.
11. Дымов А.М., Савостин А.П. Аналитическая химия галлия (Аналитическая химия элементов.) М.: Наука. 1968.
12. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Аналитическая химия рутидия и цезия (Аналитическая химия элементов). М.: Наука. 1975. 224 с.
13. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения (Аналитическая химия элементов.) М.: Наука. 1973.
14. Claus C. Beiträge zur Chemie der Platin-metalle. Festschrift zur jubelfeier des fünfzigjährigen Bestehens der Universität. Kazan.

- 1854.
15. Клаус К.К. Избранные труды по химии платиновых металлов. М.: Наука. 1954. 304 с.
16. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука. 1972. 614 с.
17. Аналитическая химия металлов платиновой группы. Под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшал, В.М. Иванова. М.: УРСС. 2003. 592 с.
18. Золотов Ю.А. Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 3. С. 227-228.
19. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2004. 323 с.
20. Шавевич А.Б. Аналитическая служба как система. М.: Химия. 1981. 264 с.
21. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества химического анализа. М.: МИТХТ. 2014. 424 с.

Глава 9

Учебники. Журналы. История и методология аналитической химии. Популяризация этой науки

9.1. Общие замечания

Успехи любой естественной науки во многом определяются наличием нужных приборов, реактивов и т.д., рациональной организацией работы (или, другими словами, финансовыми, материальными и административными условиями). Однако главным фактором успешного развития науки являются, конечно, люди – эрудированные, творческие, мотивированные, ответственные, трудолюбивые. Система подготовки научных кадров в идеале должна быть нацелена на выращивание и отбор таких исследователей.

Профессиональная подготовка аналитиков включает немало составляющих, требует использования различных форм и средств. Одним из таких средств являются, понятно, учебники, а также разного рода вспомогательная литература – справочники, методические разработки для практикумов и т.д.

И обучающиеся, и преподаватели, и активно работающие исследователи должны быть также знакомы с историей своей науки, понимать логику развития идей, методов, приемов работы, знать основоположников, первооткрывателей в своей области. В.И. Вернадский писал, что изучение истории науки – это инструмент создания нового.

Для развития конкретной области науки существенна и поддержка ее обществом, понимание государством и широкими массами людей ее важности, ее полезности. От этого в какой-то сте-

пени зависит приток людей в эту науку и даже ее финансирование. Отсюда желательность пропаганды, популяризации данной науки. Это относится, конечно, и к аналитической химии.

9.2. Учебники и справочники. Серийные издания

Первые руководства по аналитической химии появились в начале XIX столетия. Так, в 1801 г. В.М. Севергин (1765-1826) издал книгу «Пробирное искусство, или Руководство к испытанию металлических руд». В 1854 г. Н.А. Иванов (1816-1883), работавший в Петербургском горном институте, выпустил трехтомное руководство по химическому анализу под названием «Начальные основания аналитической химии», отмеченное Демидовской премией. Работавший в Петербургском технологическом институте Ф.Ф. Бейльштейн в 1867 г. написал совместно с Л.Ю. Явейном «Руководство к качественному химическому анализу». Одновременно книга вышла на немецком языке в Лейпциге, в 1868 г. учебник переведен на голландский, в 1873 г. – на английский, в 1876 г. – на французский. В



Рис. 9.1. Николай Александрович Меншуткин (12.10.1842 – 23.01.1907) заведовал кафедрой аналитической химии Петербургского университета, написал учебник «Аналитическая химия», издававшийся на русском языке 16 раз и переведенный на основные европейские языки.

России «Руководство» выдержало 9 изданий (последнее в 1909 г.) и в течение нескольких десятилетий служило важным учебным пособием по аналитической химии. Федор Федорович Бейльштейн (1838-1906), известный своим справочником по органической химии, был членом Петербургской академии наук. Учебник Н.А. Меншуткина «Аналитическая химия», вышедший первым изданием в 1871 г. и потом переиздававшийся в России еще 15 раз (до 1932 г.!), был также переведен на основные европейские языки. Николай Александрович Меншуткин (1842-1907) заведовал кафедрой аналитической химии Петербургского университета, а в конце жизни работал также в Петербург-

ском политехническом институте, одним из создателей которого он был.

В середине XX века были популярны учебники В.Н. Алексеева, переводившиеся на ряд языков; их особенно широко использовали в развивающихся странах и странах Восточной Европы. Эти учебники («Качественный анализ», «Курс качественного химического полумикроанализа», «Количественный анализ») отличались удачным построением, ясностью изложения, четкостью формулировок, но освещали только химические методы анализа.

Из современных учебников на

следует назвать учебники, подготовленные в Московском [1] и Петербургском университетах [2] и в Московском университете тонких химических технологий [3].

Из справочников наиболее был известен справочник Ю.Ю. Лурье, выходивший несколькими изданиями под названием «Справочник по аналитической химии».

В числе серийных изданий: «Аналитическая химия элементов», «Методы аналитической химии», «Аналитические реагенты», «Проблемы аналитической химии». На многие издания из этих серий есть ссылки в этой книге.

9.3. Журналы

Первым специализированным научным журналом, в котором аналитическая химия заняла существенное место, был журнал «Заводская лаборатория», созданный в 1932 г. Он издается и в настоящее время под названием «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». Помимо проблем химического анализа журнал уделяет внимание испытаниям физических и механических свойств, математическим методам.

Основным научным журналом по аналитической химии в Рос-

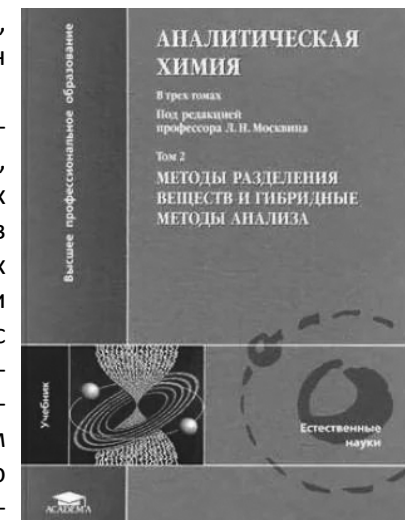


Рис. 9.2. Учебник аналитической химии под редакцией Л.Н. Москвина.



Рис. 9.3. Журнал «Аналитика».

сии является «Журнал аналитической химии», издаваемый Академией наук с 1946 г. Журнал одновременно выходит в русскоязычной и англоязычной версиях (последняя распространяется издательством Springer). Публикуются оригинальные статьи, обзоры, так называемые статьи общего характера, информационные материалы, сведения об истории или преподавании аналитической химии.

В Екатеринбурге выходит журнал «Аналитика и контроль», в Воронеже «Сорбционные и хроматографические процессы». Рекламно-информационный жур-

нал «Аналитика» издается в Москве. Публикации по аналитической химии печатаются, конечно, во многих других журналах.

Статьи по аналитической химии публикуют и многие другие журналы – Доклады Академии наук, Известия РАН. Серия химическая, Радиохимия, Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, Химия в интересах устойчивого развития и других.

9.4. Работы по истории и методологии аналитической химии

Профессионально историей аналитической химии в России занимались и занимаются немногие. Отечественной истории посвящали свои исследования А.Х. Баталин [4], М.Г. Цюрупа [5], Н.Н. Ушакова [6], Е.Б. Стрельникова [7, 8], Ю.А. Золотов и С.Э. Апендова [9]. Особенно нужно отметить большую работу Е.М. Сенченковой по истории создания хроматографии М.С. Цветом [10, 13]. Л.Б. Павлова и А.Н. Шамин составили список публикаций, посвященных истории аналитической химии [14]. Ю.А. Золотов и В.И. Вершинин опубликовали хронологию важнейших открытий в области аналитической химии [15].

Общая методология («философия») аналитической химии – одна из любимых тем нескольких российских аналитиков – Ю.А. Клячко, А.Б. Шаевича, В.И. Вершинина, Ю.А. Золотова. В их статьях и книгах рассматривались названия науки об определении химического состава, ее дефиниции, стимулы развития, соотношение в аналитической химии фундаментального и прикладного аспектов, место аналитической химии в системе наук, связи аналитической химии с другими науками, гибридизация методов анализа. Ю.А. Золотов и В.И. Вершинин в 2007 г. издали книгу «История и методология аналитической химии» [15].

Можно рассмотреть это направление более подробно, по существу.

Периодически вспыхивающие дискуссии о самых общих проблемах аналитической химии, относящихся к ее самопознанию, позволяют, хотя и медленно, продвигаться к согласованному пониманию основных понятий; к формулированию все более точных определений, нахождению приемлемых для большинства терминов; решению, хотя подчас и паллиативному, ряда спорных вопросов, например, о том, является ли аналитическая химия прикладной наукой или ее правильнее отнести к фундаментальным.

Круг методологических вопросов включает, как минимум, следующие: определение аналитической химии (в том относящиеся понятия цели, предмета, методов и их соотношения); стимулы ее развития; положение в системе наук (в том числе в историческом аспекте, а главное с позиций взаимосвязей и границ между областями), корни и пути создания методов анализа (вопрос, тесно связанный с предыдущим); соотношение между аналитической химией и аналитической службой и отчасти, но только отчасти, прилегающий сюда уже упомянутый вопрос о том, фундаментальная это наука или прикладная; наконец, проблема самого названия науки об определении химического состава.

Распространена точка зрения, что заниматься подобными вопросами серьезным людям не стоит, других – конкретных – дел невпроворот; пусть этим упражняются науковеды, если это им интересно; у нас для таких дискуссий времени нет. Между тем такую позицию едва ли можно считать правильной (кстати, она отражает не столько невероятную занятость серьезных людей, решающих особо важные аналитические проблемы, сколько неумение под-

няться над повседневными задачами и выйти на уровень «философии» науки). Дело в том, что от согласованного, «правильного» понимания ряда указанных и не указанных общих проблем в известной степени зависит положение аналитической химии в системе знаний и даже в обществе; в какой-то мере даже сама судьба нашей науки и сферы наших трудовых усилий.

Один пример. В структуре одного института или одного предприятия, под одной крышей можно увидеть лабораторию аналитической химии и лабораторию спектрального анализа. Это означает, что руководители института или предприятия не понимают, что современная аналитическая химия включает спектральный анализ, как и многие другие направления и методы изучения химического состава. А аналитики – химики, физики, инженеры, – работающие в названных лабораториях, не смогли объяснить этого руководителям. Они не растолковали своим начальникам, что в словосочетании «аналитическая химия» смысловую нагрузку имеют оба слова; может быть, первое – даже основную. Не надо доказывать, что сейчас аналитическая химия использует едва ли не больше физических методов, чем химических, – это оптические спектральные, рентгеновские, масс-спектрометрические, ядернофизические, например радиоактивационный, методы, основанные на измерении теплопроводности (катарометры) и многие другие. А начальники, видимо, полагают, что аналитическая химия – это только чисто химические методы анализа.

Страдает ли от такого непонимания сообщество аналитиков? Еще как! Хотя бы от искусственной разобщенности. Между тем специалистов, занимающихся разными методами, должно многое объединять: рациональное распределение объектов анализа «по методам», решение вопросов о взаимозаменяемости и взаимодополняемости методов, сопоставление результатов, единообразное решение многих метрологических проблем и т. д.

А чего стоит мнение отдельных деятелей от науки, что аналитическая химия призвана лишь обслуживать, в том числе «их» области знания, что это не самостоятельная научная дисциплина. Они, эти деятели, не знают разницы между аналитической химией как наукой и аналитической службой как системой обеспечения анализами, в том числе и смежных и несмежных наук. Это все равно как если бы какой-нибудь обыватель под химией понимал бы

лишь производство удобрений для его дачного участка и хороших стиральных порошков для его любимой жены. Такие мнения нельзя просто игнорировать, ведь их сторонники выступают на заседаниях ученых советов, голову суют, некоторые из них занимают важные должности, на которых принимаются организационные решения. Не отсюда ли происходят нередкие закрытия кафедр аналитической химии в университетах или назначение заведовать ими не специалистов-аналитиков. В аналитике, как в литературе или медицине, все разбираются...

Эти и подобные вопросы рассматривались на различных семинарах и конференциях, в том числе на двух российских конференциях по истории и методологии аналитической химии.



Рис. 9.4. Научно-популярная книга о химическом анализе.

9.5. Пропаганда и популяризация аналитической химии

Популяризации и пропаганде аналитической химии уделяется мало внимания (в США, может быть, больше, чем в других странах, но тоже немного). В России такая работа ведется, как и везде, в весьма малых масштабах, о чем можно пожалеть.

Можно отметить отдельные статьи в газетах («Поиск» и др.) и массовых журналах («Химия и жизнь», «Наука и жизнь») и популярную книгу Ю.А. Золотова «Химический анализ для всех, всех, всех» (2012 г.) [16].

Литература к главе 9

1. Основы аналитической химии. В 2-х ч. Под ред. Ю.А. Золотова. Изд. 6-е. М.: ИЦ «Академия». 2014. Т. 1. 400 с. Т. 2. 416 с.
2. Аналитическая химия. В 3-х т. Под ред. Л.Н. Москвина. М.: ИЦ

- «Академия». Т. 1. 2008. 576 с. Т. 2. 2008. 304 с. Т. 3. 2010. 368 с.
3. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2-х т. Под ред. А.А. Ищенко. М.: ИЦ «Академия». 2010. Т. 1. 352 с. Т. 2. 416 с.
4. Баталин А.Х. Аналитическая химия и пути ее развития (История возникновения и развития основных методов и направлений аналитической химии). Тр. Оренбургск. сельхоз. ин-та. Т. 12. Оренбург. 1961. 368 с.
5. Цюрупа М.Г. Краткий очерк развития аналитической химии. Ч. 1. Развитие аналитической химии до начала XX века. М.: МГУ. 1976. 42 с.
6. Ушакова Н.Н., Фигуровский Н.А. Василий Михайлович Севергин. М.: Наука. 1981. 160 с.
7. Стрельникова Е.Б. Вопросы истории естествознания и техники. 1986. № 4. С. 48-54.
8. Саввин С.Б., Стрельникова Е.Б. Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38, № 4. С. 727-735.
9. Золотов Ю.А., Апенюкова С.Э., Кара-Мурза С.Г. Рождение и развитие методов химического анализа. М.: Изд-во «Знание» (Новое в жизни, науке, технике, 11/1991). 1991. 31 с.
10. Сенченкова Е.М. Михаил Семенович Цвет. М.: Наука. 1973. 307 с.
11. Сенченкова Е.М. Рождение идеи и метода адсорбционной хроматографии. М.: Наука. 1991. 448 с.
12. Сенченкова Е.М. М.С. Цвет – создатель хроматографии. М.: Янус-К. 1997. 440 с.
13. Сенченкова Е.М. От составителя. В кн.: Цвет М.С. Избранные труды. Отв. ред. Ю.А. Золотов. Составитель, автор очерков и комментариев Е.М. Сенченкова. М.: Наука. 2013. 679 с.
14. Павлова Л.Б., Шамин А.Н. Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47, № 1. С. 230-238.
15. Золотов Ю.А., Вершинин В.И. История и методология аналитической химии. М.: ИЦ «академия». 2007.
16. Золотов Ю.А. Химический анализ для всех, всех, всех. М.: ГЕОС. 2012. 232 с.

Глава 10

Организационный вклад

10.1. Общие замечания

Есть несколько направлений научно-организационной и издательской деятельности международного масштаба, в которых в той или иной степени проявили себя российские специалисты по аналитической химии.

Среди этих направлений – работа в международных организациях, в редакционных коллегиях и редакционных советах международных журналов, организация международных конференций в России. Можно отметить также лекционные туры российских аналитиков по другим странам. Несколько российских аналитиков, переехав в другие страны, выполнили там крупные работы.

10.2. Работа в международных организациях

Российские аналитики работали и работают во многих международных организациях, связанных с химией или, более узко, с аналитической химией. Среди этих организаций Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC, ИЮПАК), Европейская ассоциация химических и молекулярных наук (EuChemS), Европейское содружество по метрологии в аналитической химии (EURACHEM), Содружество по международной прослеживаемости в аналитической химии (CITAC) и другие.

В Отделение аналитической химии ИЮПАК российские аналитики входят с 1960 годов; первым, по-видимому, был И.П. Алимарин, который состоял членом комитета Отделения и по крайней мере в одной комиссии – комиссии по номенклатуре аналитической химии. С 1971 по 1987 г. в Отделении работал Ю.А. Золотов, дважды

входивший в состав комитета Отделения; он был также членом нескольких комиссий. В числе членов Отделения аналитической химии были С.Б. Саввин, Ю.Г. Власов, Е.А. Терентьева, Э.Э. Гельман, Б.Я. Спиваков, В.П. Колотов, Т.А. Марютина, П.С. Федотов и многие другие. П.С. Федотов был избран председателем отделения «Химия и экология» ИЮПАК.



Рис. 10.1. Активисты Отделения аналитической химии Федерации европейских химических обществ (ныне EuChemS). Слева направо: Я. Лабуда, Дж. Хорваи, Ю.А. Золотов, , С. Гроб, В.Н. Зайцев, М. Караяннис (1990-е годы).

В Отделении аналитической химии Федерации европейских химических обществ (ФЕХО, FECS), переименованной затем в EuChemS, длительное время работал Ю.А. Золотов, представлявший Российское химическое общество и получивший за эту работу в 2012 г. специальную награду. Затем его сменил С.Н. Штыков. После вступления в EuChemS Научного совета РАН по аналитической химии активным представителем совета стал Б.Я. Спиваков. С.Н. Штыков возглавляет в Отделении рабочую группу по нанотехнологиям [1].

На конференциях «Евроанализ», регулярно организуемых Отделением аналитической химии EuChemS, в научные комитеты входили Ю.А. Золотов, Б.Я. Спиваков, С.Н. Штыков, О.А. Шпигун и другие.

Ассоциация аналитических центров «Аналитика» (о ней сказано

ниже) – член Европейского сообщества по метрологии в аналитической химии (EURACHEM). Россию в этом сообществе представляют В.Б. Барановская и М.Ю. Медведевских. Ассоциация «Аналитика» взаимодействует также с Содружеством по международной прослеживаемости в аналитической химии (Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry, CITAC); Россию в ней представляет Ю.А. Карпов. «Аналитика» входит и в Азиатско-Тихоокеанское содружество по аккредитации лабораторий (Asia-Pacific Cooperation for Laboratory Accreditation, APLAC) и имеет контакты с Международным содружеством по аккредитации лабораторий (International Laboratory Accreditation Cooperation, ILAC). См. об этом статью [2].

10.3. Работа в международных журналах

В 1970-1990 годы российские аналитики входили в состав большинства ведущих журналов по аналитической химии, кроме, может быть, журнала *Analytical Chemistry*. Это *Analytica Chimica Acta*, *Talanta*, *Analytical Letters*, *Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie* (*Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*), *Microchimica Acta*, *The Analyst*, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* и другие.

Помимо указанных широкопрофильных изданий, российские аналитики принимали участие в работе редакционных советов многих специализированных журналов – *Journal of Chromatography*, *Chromatographia*, *Spectrochimica Acta*, *Journal of Radiochemistry and Nuclear Chemistry*, *Electroanalysis*, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* и других.

Можно привести несколько примеров. Е.И. Моросанова входила в состав редакционного совета журнала *Talanta*, В.Г. Березкин – *Chromatographia*, Ю.Г. Власов – *Sensor and Actuators* и др., Ю.А. Золотов – *Analytica Chimica Acta*, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, *Talanta* и др., А.И. Бусев и А.М. Егоров – *Analytical Letters*.

10.4. Организация международных конференций

Вот некоторые крупные международные конференции, организованные на территории России:

1. Конференция по применению радиоактивных изотопов в аналитической химии (Москва, 1957).

2. Аналитическая секция Международного конгресса по теоретической и прикладной химии (Москва, 1965).

3. Международная конференция по жидкостной экстракции (Москва, 1988).

4. Международный симпозиум по кинетике в аналитической химии (Москва, 1995).

5. Международные конгрессы по аналитической науке (Москва, 1997, 2006).

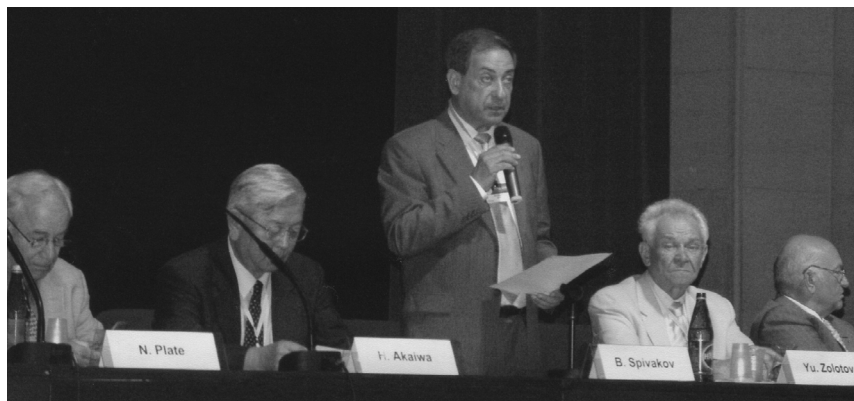


Рис. 10.2. В Президиуме Международного конгресса по аналитическим наукам (Москва, 2006). Слева направо: вице-президент РАН академик Н.А. Платэ, профессор Х. Акаива (Япония), член-корреспондент РАН Б.Я. Спиваков, академик Ю.А. Золотов, мэр г. Москвы Ю.М. Лужков.

6. Конференция, посвященная столетию хроматографии (2003).

7. Советско-Японские симпозиумы по аналитической химии (1984, 1988, 1992, 1996).

8. Российско-Украинско-Германские симпозиумы по аналитической химии (1986-2007).

Проводились также Дунайский симпозиум по аналитической химии, конференция по аналитической химии стран Черноморского бассейна и другие мероприятия.

10.5. Кадровый вклад

Речь здесь идет о тех, кто уехал из России, кто живет и работает в других странах. Некоторые специалисты, учившиеся и прежде работавшие в России, проявили себя как активно действующие канадские, австралийские, израильские и т.д. аналитики. Многие из

них поддерживают связи с родной, участвуют в научных конференциях, организуемых в России, иногда проводят совместные исследования.

Это относится, например, к И. Кусельману, который работает в израильской Физической лаборатории. Он известный специалист по обеспечению качества химического анализа, по метрологии. В той же иерусалимской лаборатории в свое время работали Ф. Шерман, бывший сотрудник Института органической химии им. Н.Д. Зелинского, где он занимался, в частности, акваметрией, и доктор химических наук Я. Турьян, из Краснодара, известный ученый в области электрохимических методов анализа, автор ряда книг.

Бывший сотрудник кафедры аналитической химии МГУ им. М.В. Ломоносова О. Крохин хорошо проявил себя (в Канаде) в области масс-спектрометрического анализа биообъектов. Австралии кафедра подарила известного хроматографиста профессора университета Тасмании П. Нестеренко и окончившую спирантуру Т. Комарову, которая проводит работы по пассивным пробоотборникам в Брисбене. Микрофлюидными аналитическими системами занимается в Токийском университете А. Смирнова. После отъезда в другие страны продолжили свою научную деятельность в области химического анализа Д. Кацков (атомная абсорбция, Южная Африка), Ю. Казакевич (хроматография и другие методы, США) и другие.



Рис. 10.3. Илья Исаевич Кусельман, сотрудник Физической лаборатории, Иерусалим, Израиль.



Рис. 10.4. Павел Николаевич Нестеренко, профессор университета в Хобарте, Австралия.



Рис. 10.5. Александр Алексеевич Макаров, основной создатель масс-спектрометров Орбитрэп.

Особо нужно было бы сказать об Александре Макарове. Уехав из Московского инженерно-физического института и работая на фирме Thermo Scientific в Бремене, он разработал оригинальный масс-спектрометр Orbitrap (см. главу 2). Анатолий Вереников, бывший сотрудник Института аналитического приборостроения РАН, разработал новый масс-спектрометр, основанный на многоходовом времяпролетном масс-анализаторе.

10.6. Организация исследований в России

Ключевую объединяющую, организаторскую роль в российской аналитической химии играет Научный совет по аналитической химии Российской академии наук [3]. Он был создан в 1940 году и до 1970 года назывался Комиссией по аналитической химии Академии наук СССР. В настоящее время совет включает приблизительно 200 ведущих аналитиков страны; они приглашаются в совет его председателем, которого в свою очередь назначает Академия наук. При совете работают предметные комиссии и несколько региональных отделений.

Направления деятельности совета:

- созыв научных конференций;
- организация семинаров в различных городах;
- участие в организации ежегодной выставки «АналитикаЭкспо» (Москва);
- издательская деятельность (подготовка серий монографий и сборников);
- согласование терминологии;
- совершенствование преподавания аналитической химии и содействие переподготовки работающих аналитиков;
- совершенствование аналитических служб;

- обеспечение качества анализа;
- участие в решении государственных задач (экспертиза, прогнозы и т.д.);
- международная деятельность;
- организация конкурсов и присуждение премий;
- популяризация аналитической химии.



Рис. 10.6. Международная конференция по координационной химии (Москва, 1973).

Ниже названы серии регулярно проводимых советом научных конференций: спектроскопические (оптические) методы; рентгеновские методы; хроматография; электроаналитические методы; аналитические приборы; анализ объектов окружающей среды. Ранее совет организовывал также регулярные конференции по органическим аналитическим реагентам, жидкостной экстракции, анализу органических веществ, радиоактивационному анализу, тест-методам, анализу высокочистых веществ.

Укажем серии монографий, в том числе коллективных, издававшихся под эгидой научного совета: Аналитическая химия элементов (54 том, 1960-1990. Издательство «Наука»); Методы аналитической химии (около 15 томов, 1970-1980 гг. Издательство «Химия»); Аналитические реагенты (около 10 томов, 1970-1980 гг. Издательство «Наука»); Проблемы аналитической химии (20 томов, 1990-2015 гг. Издательство «Наука»).

Прикладные, особенно промышленные аналитические лаборатории объединены Ассоциацией аналитических центров «Ана-

литика». Она занимается вопросами аккредитации лабораторий, стандартизации методик, метрологии химического анализа, повышения квалификации работников лабораторий. Как уже говорилось выше, ассоциация активна и на международной арене.



Рис. 10.7. Председатели Научного совета РАН по аналитической химии академики А.П. Виноградов (1941 – 196), И.П. Алимарин (196 –1989), Ю.А. Золотов (с 1989 г.)

До конца 1980 гг. функционировали ведомственные структуры, объединявшие работников соответствующих аналитических служб. Например, аналитики, работавшие в геологической отрасли, опекались Научным советом по аналитическим методам, функционировавшим на базе Всесоюзного института минерального сырья. Ведущие научно-исследовательские институты отраслей промышленности, сельского хозяйства, здравоохранения, охраны природы и т.д. проводили семинары работников аналитических лабораторий, снабжали их методическими материалами, организовывали централизованные закупки приборов и т.д.

Литература к главе 10

1. Спиваков Б.Я., Штыков С.Н. Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82, № 12. С. 66-70.
2. Барановская В.Б., Болдырев И.В., Карпов Ю.А., Федотов П.С. Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1 (Ч. II). С. 5-12.
3. Золотов Ю.А. Аналитическая химия: наука, приложения, люди. М.: Наука. 2009. С. 149-260.

Научное издание

Ю.А. Золотов

РОССИЙСКИЙ ВКЛАД В АНАЛИТИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Верстка А. Д. Лысенко

издательство
PRESS-BOOK.RU
редкие книги

Сдано в набор 19.10.2017г.

Гарнитура «Calibri»

Формат 60x84/16. Бумага офсетная

Тираж 300 экземпляров. Заказ №

Отпечатано в ОАО «Первая Образцовая типография»

Филиал «Чеховский Печатный Двор»

142300, Московская область, г. Чехов, ул. Полиграфистов, д. 1