

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
Физико-химический институт им. А. В. Богатского
*Отдел аналитической химии и физико-химии
координационных соединений*

**В. П. Антонович
А. О. Стоянов**

**К ВОПРОСАМ
ИСТОРИИ И МЕТОДОЛОГИИ
ХИМИИ**

Сборник статей

Одесса
«Астропринт»
2015

УДК 543
ББК 24.4
А72

Авторы:

Валерий Павлович Антонович, д-р хим. наук, профессор;
Александр Олегович Стоянов, канд. хим. наук

Рецензенты:

академик НАН Украины, д-р хим. наук, проф. *Г. Л. Камалов*;
д-р хим. наук, проф. *В. Ф. Зинченко*

Рекомендовано ученым советом Физико-химического института
им. А. В. Богатского НАН Украины.
Протокол № 9 от 29.09.2014 г.

Антонович В. П.

А72 К вопросам истории и методологии химии : сборник статей / В. П. Антонович, А. О. Стоянов. — Одесса : Астропринт, 2015. — 144 с.

ISBN 978–966–190–949–5

В книге рассмотрены в историческом и методологическом планах некоторые общие вопросы химии редких элементов, аналитической химии, проблемы контроля загрязнений объектов окружающей среды. В первой главе обсуждается история создания и современное состояние Периодического закона химических элементов Д. И. Менделеева. Вторая глава посвящена историческим аспектам развития химии и технологии, аналитической химии редких элементов в Одессе. В третьей главе представлены статьи, посвященные методологии аналитической химии. Заключает книгу четвертая глава, представляющая интерес для специалистов в области экологической химии.

Книга предназначена химикам, как начинающим, так и профессиональным, которых интересует история и методология этой науки, развитие химии в Украине.

УДК 543
ББК 24.4

ISBN 978–966–190–949–5

© Антонович В. П.,
Стоянов А. О., 2015

Содержание

Глава 1

| | |
|---|----|
| ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА | 5 |
| 1.1. Краткие биографические данные Д. И. Менделеева | 6 |
| 1.2. К истории открытия периодической системы химических элементов | 10 |
| 1.3. Количественные закономерности периодического закона | 17 |
| 1.4. О современной форме периодической таблицы | 28 |
| 1.5. «Алхимический» период системы химических элементов | 32 |
| 1.6. О химических свойствах сверхтяжелых элементов | 39 |
| Список использованной литературы | 41 |

Глава 2

| | |
|--|----|
| ИСТОРИЯ ХИМИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОДЕССЕ | |
| 2.1. Одесская школа химиков-аналитиков | 43 |
| 2.2. Василий Андреевич Назаренко | 54 |
| Список использованной литературы | 62 |
| 2.3. Исидор Владимирович Винаров | 62 |
| 2.4. Николай Федорович Захария | 66 |
| 2.5. Развитие химии и химической технологии редких элементов в Физико-химическом институте НАН Украины | 69 |
| 2.6. К истории создания метода холодного пара — непламенного атомно-абсорбционного определения ртути | 77 |
| Список использованной литературы | 80 |

Глава 3

К МЕТОДОЛОГИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

| | |
|--|-----|
| 3.1. «Легенды» аналитической химии | 83 |
| Список использованной литературы | 90 |
| 3.2. О некоторых методологических вопросах аналитической химии | 93 |
| Список использованной литературы | 102 |
| 3.3. О защитах в Украине диссертаций по специальности 02.00.02 в период 2008–2012 гг. | 104 |
| 3.4. Обеспечение правильности химического анализа веществ и материалов. Мифы и реальность | 110 |

Глава 4

ЭКОАНАЛИТИКА

| | |
|---|-----|
| 4.1. Некоторые вопросы химико-аналитического контроля качества вод | 116 |
| Список использованной литературы | 121 |
| 4.2. Токсикология и аналитическая химия | 122 |
| Список использованной литературы | 131 |
| 4.3. Экология и химия. Технологические аспекты и мониторинг | 133 |
| Список использованной литературы | 140 |
| 4.4. Прогнозы и «предсказания» | 141 |

Глава 1

ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

По видимости, периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройки и развитие обещает.

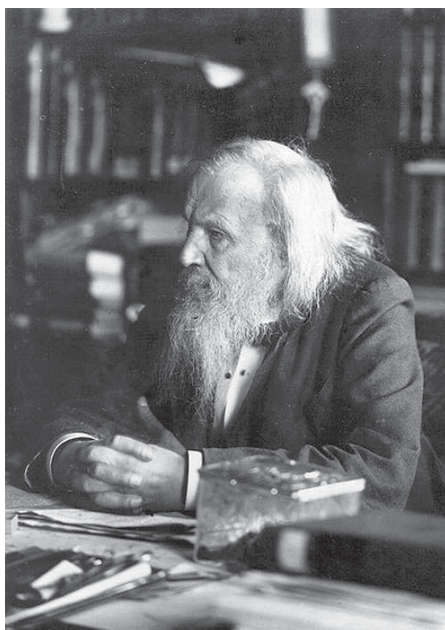
Д. И. Менделеев, 1905 г.

Открытие Д. И. Менделеева относится к фундаментальным законам мироздания, таким, как закон всемирного тяготения Ньютона или теория относительности Эйнштейна, а Д. И. Менделеев стоит в одном ряду с именами этих великих физиков.

Академик А. И. Рusanов

И нигилизм здесь был беззлобен,
И дух естественных наук
(Властей ввергающих в испуг)
Здесь был религии подобен.

А. Блок



Д. И. Менделеев в своём кабинете
(Главная палата мер и весов, Санкт-Петербург)

1.1. КРАТКИЕ БИОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Д. И. Менделеев родился 27 января (8 февраля) 1834 г. в Тобольске. Был последним, семнадцатым ребёнком в семье директора Тобольской гимназии и училищ Тобольского округа Ивана Павловича Менделеева и Марии Дмитриевны Менделеевой (Корнильевой).

В 1841 г. поступил в Тобольскую гимназию, среди учителей которой был автор «Конька-горбунка» — поэт Пётр Павлович Ершов. В гимназии Д. И. Менделеев, несмотря на математические способности, показал посредственные успехи, особенно в латыни, немецком языке. В 1849 г. Д. И. Менделеев окончил Тобольскую гимназию и вместе с матерью переехал в Петербург, где в мае 1850 г. поступил на физико-математический факультет Главного педагогического института.

В институте Дмитрий Иванович слушал лекции математика М. В. Остроградского, физика Э. Х Ленца, химика А. А. Воскресенского. Под влиянием Воскресенского Менделеев выполнил и опубликовал в 1854 г. свою первую научную работу «Химический анализ ортита из Финляндии».

В мае 1855 г. Учёный совет института присудил Менделееву звание «Старший учитель» и наградил золотой медалью. Остаться в Петербурге для работы над магистерской диссертацией он не смог по состоянию здоровья и по настоянию врачей уехал на юг.

В 1855 г. — старший учитель естественных наук Симферопольской мужской гимназии. С октября 1855 г. по май 1856 г. преподавал математику, физику и естественные науки в гимназии при Ришельевском лицее. В Одессе на здании бывшего Ришельевского лицея установлен барельеф Д. И. Менделеева работы скульптора В. Голованова, автора барельефов А. Мицкевича и П. И. Чайковского в Одессе.

В 1856 г. блестяще защитил диссертацию «на право чтения лекций» «Строение кремнезёмных соединений» (оппоненты А. А. Воскресенский и М. В. Скобликов), с успехом прочёл вступительную лекцию «*Строение силикатных соединений*». В конце января 1856 г. отдельным изданием в Петербурге вышла в свет кандидатская диссертация Д. И. Менделеева «*Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу*».

В 1857 г. утверждён в звании приват-доцента Петербургского университета по кафедре химии. В 1857—1890 гг. преподавал в Петербургском университете (с 1865 года — профессор химической технологии,

с 1867 — профессор общей химии), во 2-м кадетском корпусе читает лекции по химии; одновременно в 1863—1872 годах — профессор Петербургского технологического института, руководил химической лабораторией института.

В 1859—1861 гг. находился в научной командировке в Гейдельбергском университете, где работали Р. Бунзен, Г. Кирхгоф, Г. Гельмгольц, Э. Эрленмейер. В Германии Д. И. Менделеев встретился с Дж. У. Гиббсом, в 1860 году принимал участие в работе первого Международного химического конгресса в Карлсруэ.

В этот период сконструировал пикнометр — прибор для определения плотности жидкостей. В 1860 г. при исследовании зависимости поверхностного натяжения жидкостей от температуры обнаружил «абсолютную температуру кипения», фактически открыл явление критического состояния вещества.

После возвращения на родину в 1861 году Д. И. Менделеев издал первый в России учебник органической химии, который А. М. Бутлеров охарактеризовал как «единственный и превосходный оригинальный труд по органической химии». Эта книга по представлению Н. Н. Зинина была удостоена высшей в то время научной награды России «Демидовской премии» (1000 рублей!). 31 января 1865 г. Д. И. Менделеев на заседании совета физико-математического факультета Санкт-Петербургского университета защитил докторскую диссертацию «*О соединении спирта с водой*», в которой были заложены основы его учения о растворах. Его избирают профессором по кафедре технической химии Петербургского университета, где он читает курс неорганической химии, а занятия по органической химии вёл приглашённый из Казани по настоянию Менделеева Александр Михайлович Бутлеров.

В 1876 г. избран членом-корреспондентом Императорской Санкт-Петербургской академии наук, в 1880 году выдвигался в академики, но был забаллотирован, что вызвало резкий общественный протест.

Принимал участие в разработке технологий запущенного в 1879 году первого в России завода по производству машинных масел в поселке Константиновский в Ярославской губернии, который ныне носит его имя.

В 1890 г. покинул Петербургский университет из-за конфликта с министром просвещения, который во время студенческих волнений отказался принять от Менделеева петицию студентов. В 1892 г. по предложению министра финансов С. Ю. Витте Д. И. Менделеев ста-

новится учёным — хранителем Депо образцовых гирь и весов, которое в 1893 г. по его инициативе было преобразовано в Главную палату мер и весов (ныне ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева).

Практически заложил основы химической метрологии. И сегодня справедливы его слова: «Наука начинается с тех пор, как начинают измерять. Точная наука немислима без меры». В российский закон о мерах и весах (1899 г.) наряду с основными единицами измерения (фунтом и аршином), включил международные метрические меры — килограмм и метр. Создал точную теорию весов, разработал лучшие конструкции коромысла и арретира, предложил оригинальный метод взвешивания при постоянной нагрузке.

8 октября 1901 г. по инициативе Дмитрия Ивановича Менделеева в Харькове была открыта первая в Украине поверочная палатка для вымерки и клеймения торговых мер и весов. С этого времени берёт начало не только история метрологии и стандартизации в Украине, но более чем столетняя история «Института метрологии».

В 1900 г. участвует в работе Всемирной выставки в Париже; им написана первая на русском языке большая статья о синтетических волокнах «Вискоза на Парижской выставке».

В январе 1907 г. Д. И. Менделеев простудился. Простуда перешла в воспаление лёгких, и утром 20 января (2 февраля) 1907 г. Д. И. Менделеев скончался. Его похороны вылились в многотысячную демонстрацию студентов, интеллигенции и простых людей города. Над траурной процессией возвышался громадный транспарант, на котором была изображена Периодическая система. Похоронен на «Литературных мостках» Волковского кладбища в Санкт-Петербурге.

Официальные признания заслуг Д. И. Менделеева

Д. И. Менделеев — автор фундаментальных исследований по химии, химической технологии, физике, метрологии, воздухоплаванию, метеорологии, сельскому хозяйству, экономике, народному просвещению.

В представлении большинства людей Менделеев — великий химик. Но оказывается, из всего количества его трудов (1500, среди которых классические «Основы химии») собственно химии посвящено лишь 9 %. С гораздо большим основанием Дмитрия Ивановича можно было бы назвать физико-химиком, физиком или технологом, ибо каждой из этих областей он посвятил примерно 20 % своих работ.

Наконец, немалая доля его исследований приходится на геофизику (5 %) и экономику (8 %).

Научный авторитет Д. И. Менделеева был огромен. Список титулов и званий его включает более ста наименований. Практически всеми Российскими и большинством зарубежных академий, университетов и научных обществ он был избран своим почётным членом. Тем не менее, свои труды, частные и официальные обращения он подписывал без указания регалий: «Д. Менделеев» или «профессор Менделеев», крайне редко упоминая какие-либо присвоенные ему почётные звания.

В числе прочего Д. И. Менделеев кавалер орденов: Святого Владимира I степени, Святого Александра Невского, Белого орла, святой Анны I степени, Святого Станислава I степени, Почётного легиона.



Медаль Х. Дэви, которой Лондонское королевское общество наградило в 1882 году Д. И. Менделеева и Л. Мейера



Медаль Г. Колпи, которой Д. И. Менделеева наградило Лондонское королевское общество в 1905 году

Учёный удостоен медали Дэви Лондонского королевского общества (1882), медали Академии метеорологической аэростатики (Париж, 1884), Фарадеевской медали Английского химического обще-

ства (1889), медали Колпи Лондонского королевского общества (1905) и многих других наград.

Академия наук СССР в 1962 г. учредила премию и Золотую медаль имени Д. И. Менделеева за лучшие работы по химии и химической технологии.

В феврале 1955 г. американские учёные Г. Сиборг, А. Гиорсо, Б. Гарвей, Г. Чоппин и С. Томпсон синтезировали элемент 101. Автор открытия Г. Сиборг (будущий нобелевский лауреат) писал по этому поводу: «Для нового элемента было предложено наименование «менделеевий» в знак признания заслуг русского химика Д. И. Менделеева, который первый использовал для предсказания химических свойств неоткрытых элементов периодическую систему элементов, принципы которой явились ключом для открытия большинства трансурановых элементов».

В 1964 г. имя Менделеева было занесено на Доску почёта науки Бриджпортского университета в США рядом с именами Евклида, Архимеда, Коперника, Галилея, Ньютона и Лавуазье.

1.2. К ИСТОРИИ ОТКРЫТИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Наиболее полно и методически строго этот вопрос рассмотрен в статье Л. Ю. Аликберовой [4].

В процессе написания своего фундаментального учебника «Основы химии» (изданного 8 раз при жизни автора и 5 раз после его смерти) Д. И. Менделеев столкнулся с трудностями систематизации фактического материала. На тот момент было известно 63 химических элемента, атомные веса многих из них определены неточно или неправильно, ни один инертный элемент не открыт, большинство будущих лантанидов неизвестны, понятие «атом» носит гипотетический характер. Все доменделеевские попытки осуществить естественную классификацию химических элементов (даже когда оставалось сделать последний шаг) были тщетными.

К середине февраля 1869 года, обдумывая структуру учебника, он постепенно пришел к выводу, что свойства простых веществ (а это есть форма существования химических элементов в свободном состоянии) и атомные массы элементов связывает некая закономерность.

Свои соображения о периодической системе элементов Д. И. Менделеев очень долго не мог представить в виде ясного обобщения, строгой и наглядной системы. Как-то после трёхдневной напряжённой работы он прилёг отдохнуть и забылся сном. Потом он рассказывал:

«Ясно вижу во сне таблицу, где элементы расставлены, как нужно. Проснулся, тотчас записал на клочке бумаги и заснул опять. Только в одном месте впоследствии оказалась нужной поправка» (известна легенда о том, что периодическая система просто приснилась Дмитрию Ивановичу).

Решающая идея: сопоставить близкие атомные массы различных химических элементов и их химические свойства родилась 1 марта (14 февраля) 1869 г.

Записав на обратной стороне визитных карточек символы элементов, их атомные массы и химические свойства, Д. И. Менделеев начал располагать карточки в горизонтальные ряды. Уже на этом первичном этапе он прежде всего руководствовался свойствами простых веществ.

Так, вначале он положил карточку с элементом бериллием (атомная масса 14) рядом с карточкой элемента алюминия (атомная масса 27,4), по тогдашней традиции приняв бериллий за аналог алюминия. Однако затем, сопоставив химические свойства, он поместил бериллий над магнием.

Усомнившись в общепринятом тогда значении атомной массы бериллия, он изменил ее на 9,4, а формулу оксида бериллия переделал из Be_2O_3 в BeO (как у оксида магния MgO). Кстати, «исправленное» значение атомной массы бериллия подтвердилось только через десять лет.

Постепенно Дмитрий Иванович пришел к окончательному выводу, что элементы, расположенные по возрастанию их атомных масс, проявляют явную периодичность физических и химических свойств.

В течение всего дня Менделеев работал над системой элементов, а вечером 1 марта 1869 года он набело переписал составленную им таблицу и под названием «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве» послал ее в типографию.

Отпечатанные листки с таблицей Менделеев разослал многим отечественным и зарубежным химикам и выехал из Петербурга для обследования артельных сыроварен в Тверской губернии.

| ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ | | | | | |
|--|----------|------------|--------------|------------|-------------|
| ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ | | | | | |
| | | | Tl = 50 | Zr = 90 | ? = 180. |
| | | | V = 51 | Nb = 94 | Ta = 182 |
| | | | Cr = 52 | Mo = 96 | W = 186. |
| | | | Mn = 55 | Rh = 104,4 | Pt = 197,4. |
| | | | Fe = 56 | Ru = 104,4 | Ir = 198 |
| | | | Ni = Co = 59 | Pt = 106,6 | Os = 199. |
| H = 1 | | | Cu = 63,4 | Ag = 108 | Hg = 200 |
| | Be = 9,4 | Mg = 24 | Zn = 65,2 | Cd = 112 | |
| | B = 11 | Al = 27,4 | ? = 68 | U = 116 | Au = 197? |
| | C = 12 | Si = 28 | ? = 70 | Sn = 118 | |
| | N = 14 | P = 31 | As = 75 | Sb = 122 | Bi = 210? |
| | O = 16 | S = 32 | Se = 79,4 | Te = 128? | |
| | F = 19 | Cl = 35 | Br = 80 | I = 127 | |
| Li = 7 | Na = 23 | K = 39 | Rb = 85,4 | Cs = 133 | Tl = 204 |
| | | Ca = 40 | Sr = 87,6 | Ba = 137 | Pb = 207 |
| | | ? = 45 | Ce = 92 | | |
| | | ?Er = 56 | La = 94 | | |
| | | ?Yt = 60 | Di = 95 | | |
| | | ?In = 75,6 | Th = 118? | | |

Д. Менделѣевъ

Первая периодическая таблица элементов, составленная Д. И. Менделеевым (1869)

До отъезда он передал Н. А. Меншуткину рукопись статьи «Соотношение свойств с атомным весом элементов» — для публикации в «Журнале Русского химического общества» и для сообщения на предстоящем заседании общества.

6 (18) марта 1869 года Н. А. Меншуткин от имени Менделеева сделал доклад, в котором содержались практически все основные положения, составляющие суть периодического закона:

1. Элементы, расположенные по возрастанию их атомного веса, представляют явственную периодичность свойств;

2. Сходные по свойствам элементы имеют или близкие атомные веса (Os, Ir, Pt), или последовательно и однообразно увеличивающиеся (K, Rb, Cs);

3. Сопоставление элементов или их групп по величине атомного веса отвечает их так называемой валентности;

4. Элементы с малыми атомными весами имеют наиболее резко выраженные свойства, поэтому они являются типическими элементами;

5. Величина атомного веса элемента может быть исправлена, если знать аналоги данного элемента;

6. Следует ожидать открытия еще многих неизвестных элементов, например, сходных с Al или Si, с паем (атомной массой) 65–75.

Доклад вначале не привлек особого внимания химиков, а президент Русского химического общества академик Н. Н. Зинин (1812–1880) заявил, что Менделеев делает не то, чем следует заниматься настоящему исследователю. Правда, через два года, прочтя статью Дмитрия Ивановича «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств некоторых элементов», Н. Н. Зинин изменил свое мнение и написал Менделееву: «Очень, очень хорошо, премного отличных сближений, даже весело читать, дай Бог Вам удачи в опытном подтверждении Ваших выводов. Искренне Вам преданный и глубоко Вас уважающий Н. Зинин».

Сообщение Д. И. Менделеева было опубликовано в мае 1869 года в «Журнале Русского химического общества» (1869. — Т. 1, вып. 2–3. — С. 60–77). Следующее опубликованное сообщение об открытии закона сделано уже самим Менделеевым в августе 1869 года на втором Съезде естествоиспытателей и врачей в Москве. В этом сообщении он углубляет понимание закона, показывая, что атомные объёмы простых тел являются периодической функцией от атомных весов.

В. Ю. Рихтер для журнала Немецкого химического общества написал большой реферат, в котором сообщил о периодическом законе, а также о том, что Менделеев предсказал ряд неизвестных элементов, исправил атомный вес урана на 240 (вместо 120), тория — на 232 (вместо 116), церия — на 138 (вместо 98), индия — на 113 (вместо 75,6). Этот реферат появился в декабре 1870 года (Berichte. — 1873. — Bd. III. — S. 990–992). Кроме того, ещё в 1869 году в немецком журнале «Zeitschrift für Chemie» (Bd. V. — S. 405–406) напечатан реферат статьи Д. И. Менделеева «Соотношение свойств с атомным весом элементов».

В 1871 г. в журнале «Annalen der Chemie» была осуществлена развёрнутая публикация Д. И. Менделеева, посвящённая его открытию — «Die periodische Gesetzmäßigkeit der Elemente» (Периодическая закономерность химических элементов).

В течение 1869–1870 гг. Дмитрий Иванович совершенствовал систему элементов, он ввёл понятия «группа, ряд, период»: каждому элементу в системе был присвоен порядковый номер. В результате появились две работы Менделеева, ставшие химической классикой: «Естественная система элементов и применение её к указанию

свойств неоткрытых элементов» (1870 г.) и «Периодическая законность химических элементов» (1871 г.). Вторая статья была опубликована в немецком журнале «*Liebig's Annalen*» и содержала формулировку Периодического закона:

«Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений химических элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов».

В конце 1870 г. Менделеев доложил РХО статью «Естественная система элементов и применение её к указанию свойств неоткрытых элементов», в которой предсказал свойства неизвестных ещё элементов — аналогов бора, алюминия и кремния (соответственно экабор, экаалюминий и экасилиций).

Нужно отметить, что некоторые известные ученые к первым сообщениям о периодическом законе отнеслись скептически. В. Оствальд назвал его «принципом классификации чего-то неопределенного». Р. Бунзен считал, что Менделеев увлекает химиков в «надуманный мир чистых абстракций». Профессор Лейпцигского университета Г. Кольбе, который предлагал первого нобелевского лауреата по химии Вант-Гоффа «исключить из рядов настоящих ученых и зачислить в лагерь спиритов», назвал открытие Д. И. Менделеева «спекулятивным».

В сущности работа Д. И. Менделеева была лишь первым анализом большого массива эмпирических данных (часто противоречивых и не всегда достоверных), который привёл к открытию фундаментального закона природы. В истории науки такие факты — исключительная редкость.

В связи с периодической таблицей химических элементов иногда поднимается вопрос о приоритете. Сегодня необходимо признать: приоритет Менделеева в открытии периодического закона химических элементов является совершенно неоспоримым.

Мейер, Шанкуртуа, Ньюлендс и Одлинг систематизировали элементы, указывая на наличие закономерности в численных величинах атомных весов. Однако никто до Менделеева не решился счесть эти закономерности общим законом природы. Заслуга Менделеева состоит в том, что он не просто расположил элементы в определённом порядке, но взял на себя смелость на основании предположения, что именно атомная масса предопределяет свойства элемента, изменить принятые атомные веса некоторых элементов и подробно описать свойства неоткрытых ещё элементов — прежде всего экабора, экаалюминия и экасилиция.

Можно считать, что окончательную «точку» в дискуссии о приоритете открытия периодического закона поставил Л. Майер, который написал в 1870 г. (*Annalen der Chemie und Pharmacie*. — S. 354–364):

«В 1869 году, раньше, чем я высказал свои мысли о периодичности свойств элементов, появился реферат статьи Менделеева, в которой написано, что: 1) при расположении элементов в порядке восходящих атомных весов наблюдается ступенчатое изменение свойств элементов, 2) величина атомных весов определяет свойства элементов, 3) атомные веса некоторых элементов требуют исправления, 4) должны существовать некоторые еще не открытые элементы... Это все было Менделеевым опубликовано до меня и вообще впервые. Я открыто сознаюсь, что у меня не хватило смелости для таких дальновидных предположений, какие с уверенностью высказал Менделеев».

Важным и сугубо химическим этапом признания периодического закона в качестве фундаментального положения естествознания стал период открытия предсказанных Д. И. Менделеевым элементов.

В 1875 г. французский химик Л. Э. Лекок де Буабодран открыл в минерале вюртците — сульфиде цинка ZnS новый элемент, который назвал галлием (латинское название Франции — Галлия). Менделеев сразу же указал, что галлий представляет собой экаалюминий. Дальнейшие исследования полностью подтвердили это, причём оказалось, что Менделеев предсказал плотность галлия точнее, чем Лекок де Буабодран экспериментально определил её. Лекок де Буабодран писал: «Я думаю, нет необходимости настаивать на огромном значении подтверждения теоретических выводов Менделеева».

В 1879 году шведский химик Ларс Нильсон в сложном минерале гадолините открыл скандий, предсказанный Менделеевым как экабор. Нильсон писал: «Не остается никакого сомнения, что в скандии открыт экабор... Так подтверждаются нагляднейшим образом соображения русского химика, которые не только дали возможность предсказать существование скандия и галлия, но и предвидеть заранее их важнейшие свойства». Скандий получил название в честь родины Нильсона Скандинавии.

В 1886 году профессор Горной академии во Фрайбурге немецкий химик Клеменс Винклер при анализе редкого минерала аргиродита состава Ag_8GeS_6 обнаружил еще один элемент, предсказанный Менделеевым. Исследование свойств нового элемента показало, что он полностью идентичен с экасилицием Менделеева.

В 1888 г. А. К. Винклер написал: «Не подлежит больше никакому сомнению, что новый элемент есть не что иное, как предсказанный Менделеевым за пятнадцать лет до этого экасилиций. Едва ли может быть дано более убедительное доказательство справедливости учения о периодичности элементов, чем воплощение бывшего до сих пор гипотетическим экасилиция, и оно представляет собой поистине нечто большее, чем простое подтверждение смело выдвинутой теории, — оно означает выдающееся расширение химического поля зрения, могучий шаг в области познания».

Можно добавить, что Д. И. Менделеев предсказал существование двителлура (полония, открыт в 1898 г.), экаиода (астата, 1942–1943 гг.), экамарганца (технеция, 1937 г.), экацезия (франция, 1939 г.), экатантала (протактиния, 1917 г.), экабария (радия, 1898 г.).

Полное подтверждение предсказаний Менделеева означало торжество периодического закона. С середины 1880-х годов учение о периодичности было окончательно признано в качестве одной из основ теоретической химии.

В восьмом прижизненном издании «Основ химии» (1906 г.) Д. И. Менделеев приводит «Периодическую систему элементов по группам и рядам», которая принципиально лишь в деталях незначительно отличается от тех вариантов «короткой» периодической таблицы, которую и сегодня используют в учебниках. В начале XX века периодическая система элементов неоднократно видоизменялась для приведения её в соответствие с новыми научными данными.

С развитием теории строения атома начался квантово-химический (электронный) этап учения о периодичности, которая была объяснена периодическим повторением электронных конфигураций атомов с увеличением заряда их ядер.

В 1911 г. сразу после создания Э. Резерфордом ядерной модели атома голландский учёный А. Ван ден Брук выдвинул гипотезу, согласно которой порядковый номер элемента в периодической таблице равен числу электронов в атоме и, следовательно, положительному заряду его ядра (Nature, 1911). Вскоре эта гипотеза была подтверждена в работах английского физика Г. Мозли, который установил, что корень из характеристической частоты рентгеновского излучения элемента (ν) линейно зависит от целочисленной величины — атомного номера (Z), который совпадает с номером элемента в Периодической таблице:

$$\nu = R(Z - y)^2(1/m - 1/n^2),$$

где R — постоянная Ридберга, y — постоянная экранирования.

В законе Мозли был раскрыт физический смысл порядкового номера элемента (как заряда его ядра). После этого периодический закон получил современную формулировку: «Свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от зарядов ядер атомов элементов».

Заряд ядра атома определяет число электронов. Электроны определенным образом заселяют атомные орбитали, причём строение внешней электронной оболочки периодически повторяется, что выражается в периодическом изменении химических свойств элементов и их соединений.

Здесь уместно привести слова Н. Бора: «...Мозли открыл простой закон, позволяющий однозначно приписать атомный номер любому элементу на основании его высокочастотного спектра. Этот закон... обнаружил потрясающую интуицию Менделеева, который в определённых местах своей таблицы отошёл от правильной последовательности возрастания атомных весов. Что касается проблемы электронных конфигураций атомов, то для неё работа Мозли послужила началом существенного прогресса».

В 1921–1923 гг., основываясь на модели атома Бора — Зоммерфельда, представляющей собой компромисс между классическими и квантовыми представлениями, Н. Бор заложил основы формальной теории Периодической системы.

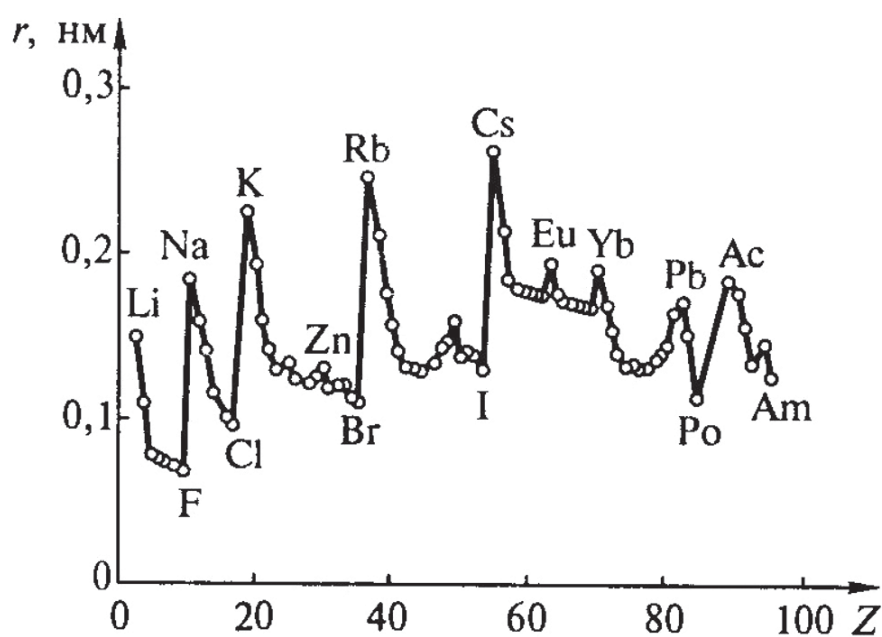
Строение внешнего электронного уровня атома, периодически повторяемого через 2, 6, 10 и 14 элементов, определяет периодичность повторения свойств элементов. Эти цифры соответствуют максимально возможному числу электронов на, соответственно, s -, p -, d - и f -орбиталях атома и числу возможных элементов в периодах.

1.3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

Химические свойства элементов (прежде всего свойства свободных атомов и образуемых ими простых веществ) в значительной степени определяются радиусами атомов r (и соответствующих ионов), энергией ионизации I (ионизационными потенциалами), энергией сродства атома к электрону A_e , электроотрицательностью χ атома в молекуле, степенью окисления элементов в их соединениях. Все они закономерно меняются по периодам и группам.

Количественные закономерности периодического закона можно иллюстрировать периодичностью изменений эффективных радиусов атомов и некоторых их энергетических характеристик.

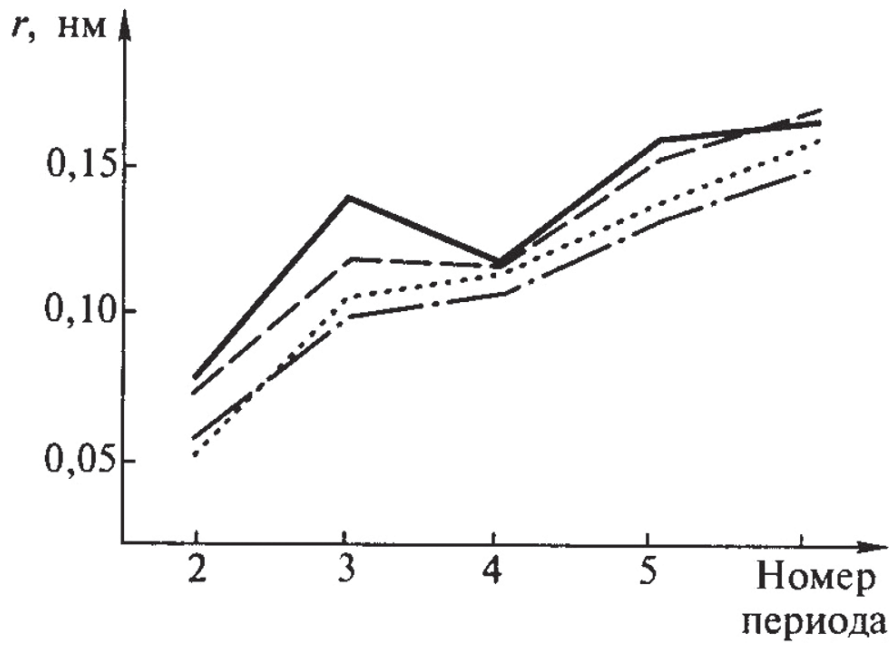
В периодах по мере роста заряда ядра эффективные радиусы атомов уменьшаются, т. к. происходит стягивание электронных слоев к ядру (при постоянстве их числа для данного периода). Наибольшее уменьшение характерно для s - и p -элементов. В больших периодах для d - и f -элементов наблюдается плавное уменьшение эффективных радиусов, называемое, соответственно, d - и f -сжатием.



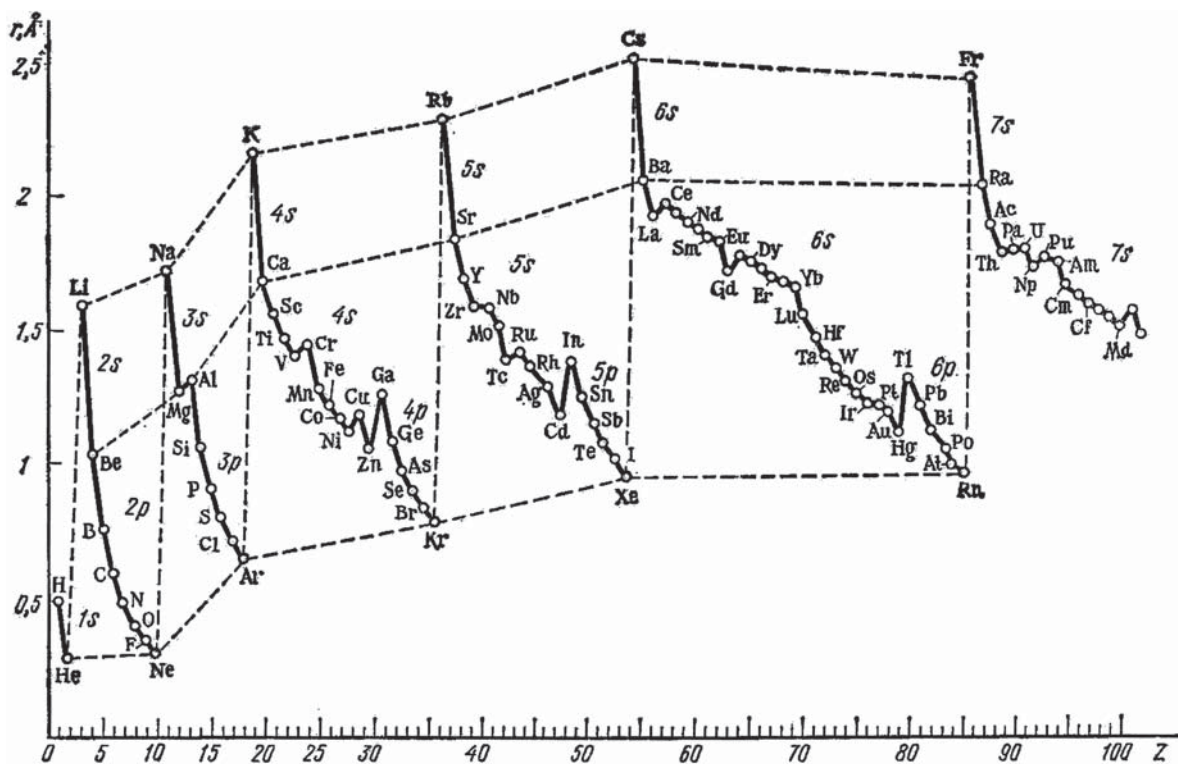
Зависимость радиуса атома (r)
от порядкового номера элемента (Z)

В группах Периодической системы эффективные радиусы атомов увеличиваются из-за роста числа электронных слоев. При этом в группах s - и p -элементов рост эффективных радиусов происходит в большей мере по сравнению с d - и f -элементами, что связано с d - и f -сжатием.

Лучшим описанием эффективных размеров изолированного атома является орбитальный радиус — теоретически рассчитанное расстояние от ядра главного максимума зарядовой плотности его наружных электронов. Для любого атома может быть только один орбитальный радиус в нормальном состоянии и сколько угодно значений орбитального радиуса в возбужденных состояниях.



Зависимость радиуса атомов (r) от заряда ядра по группам и периодам

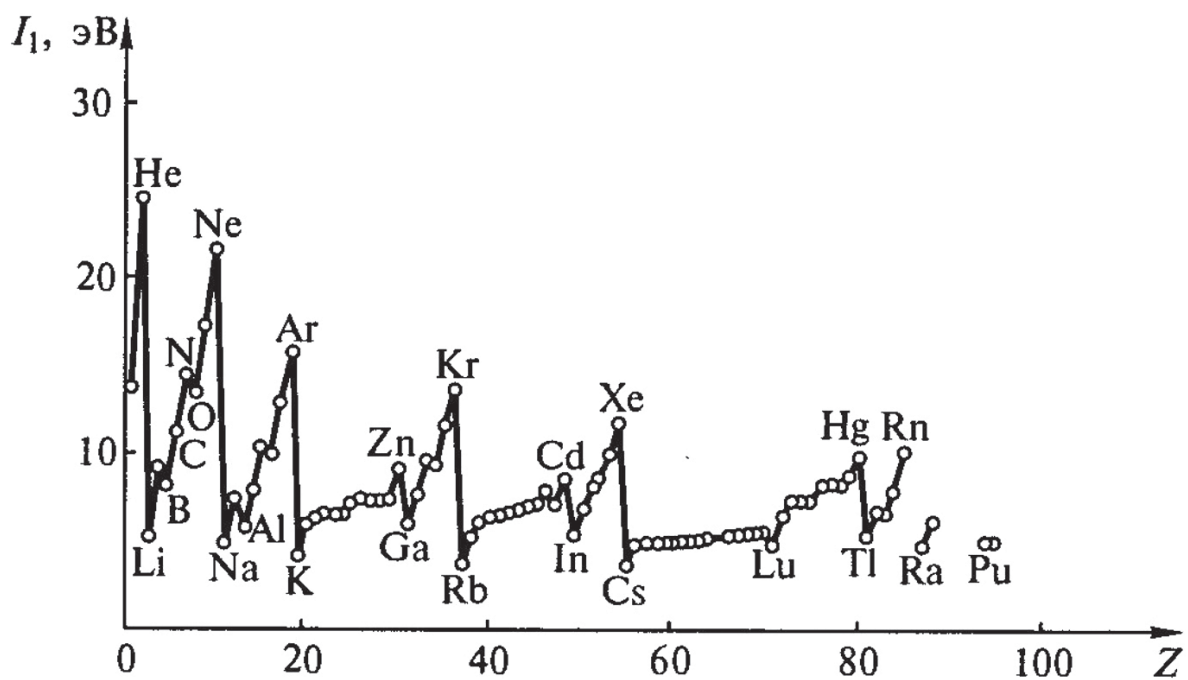


Зависимость орбитальных радиусов атомов от порядкового номера элемента

Орбитальные радиусы атомов также обнаруживают явную периодичность в зависимости от порядкового номера элемента. В пределах каждого периода наибольшим орбитальным радиусом обладает щелочной металл, наименьшим — атомы благородных газов. В подгруппах элементов радиусы атомов и однотипных ионов в общем увеличиваются.

Потенциалом ионизации атома (ПИ) называется минимальная энергия, которую необходимо сообщить нейтральному атому или иону для удаления электрона со стационарной орбитали в бесконечность. Эту энергию измеряют обычно в электронвольтах ($1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$) методом электронного удара. В зависимости от числа отрываемых электронов различают 1-й, 2-й, 3-й и т. д. потенциалы ионизации, обозначаемые как I_1, I_2, I_3 . Каждый последующий электрон удаляется труднее, чем предыдущий, поэтому ПИ увеличиваются с увеличением числа удаленного электрона.

Зависимость первых ионизационных потенциалов атомов от порядкового номера элемента представлена ниже:

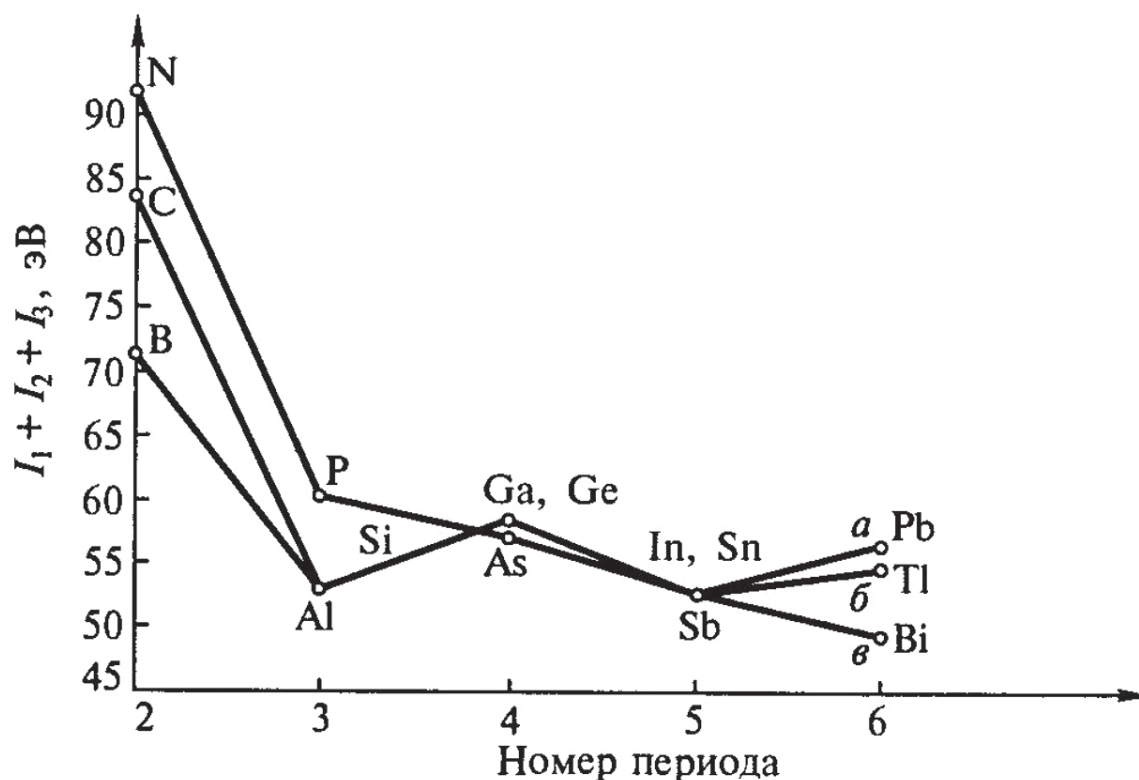


Зависимость ионизационных потенциалов атомов от порядкового номера элемента

Периодичность зависимости I_1 от порядкового номера элемента проявляется четко: в атоме водорода $I_1 = 13,6 \text{ эВ}$, в атоме гелия почти в 2 раза выше, что обусловлено ростом эффективного заряда ядра. За-

тем ионизационный потенциал резко падает в атоме щелочного металла Li и постепенно растет к следующему инертному газу Ne. Максимумы I_1 приходятся на инертные газы, имеющие снаружи очень устойчивые оболочки $1s^2$ или ns^2np^6 , а минимумы — на щелочные металлы, имеющие единственный электрон ns^1 ($n > 1$).

Экранирование заряда ядра (эффект инертной s -пары) нижележащими электронными слоями приводит к уменьшению абсолютной величины потенциалов ионизации как в максимумах и в минимумах, так и в группах Периодической системы по мере увеличения заряда ядра. Для d -элементов I_1 изменяется немонотонно, что объясняется незначительным увеличением радиуса по мере заполнения d - и f -уровней. Этим же объясняется неравномерное изменение радиусов по группам у элементов p -блока и суммы первых трех потенциалов ионизации.



Изменение суммы трех первых потенциалов ионизации ($I_1 + I_2 + I_3$) для элементов 13(б), 14(а) и 15(в) групп

От ПИ зависят восстановительные свойства атомов, характер, прочность образуемых ими химических связей. Чем меньше ПИ, тем легче атом теряет электрон не только при электронном ударе, но и при взаимодействии с другими атомами, т. е. тем больше его восста-

новительная способность. Наилучшими восстановительными свойствами обладают щелочные металлы, начиная с Cs и кончая Li, затем идут щелочноземельные элементы, начиная с Ba и кончая Ca. Пилообразность кривых внутри периодов объясняется относительной устойчивостью некоторых электронных структур: ns^2 , np^3 , nd^5 , nd^{10} , nf^7 , nf^{14} . Максимальной устойчивостью обладают структуры инертных газов: $1s^2$ у He и ns^2np^6 у остальных.

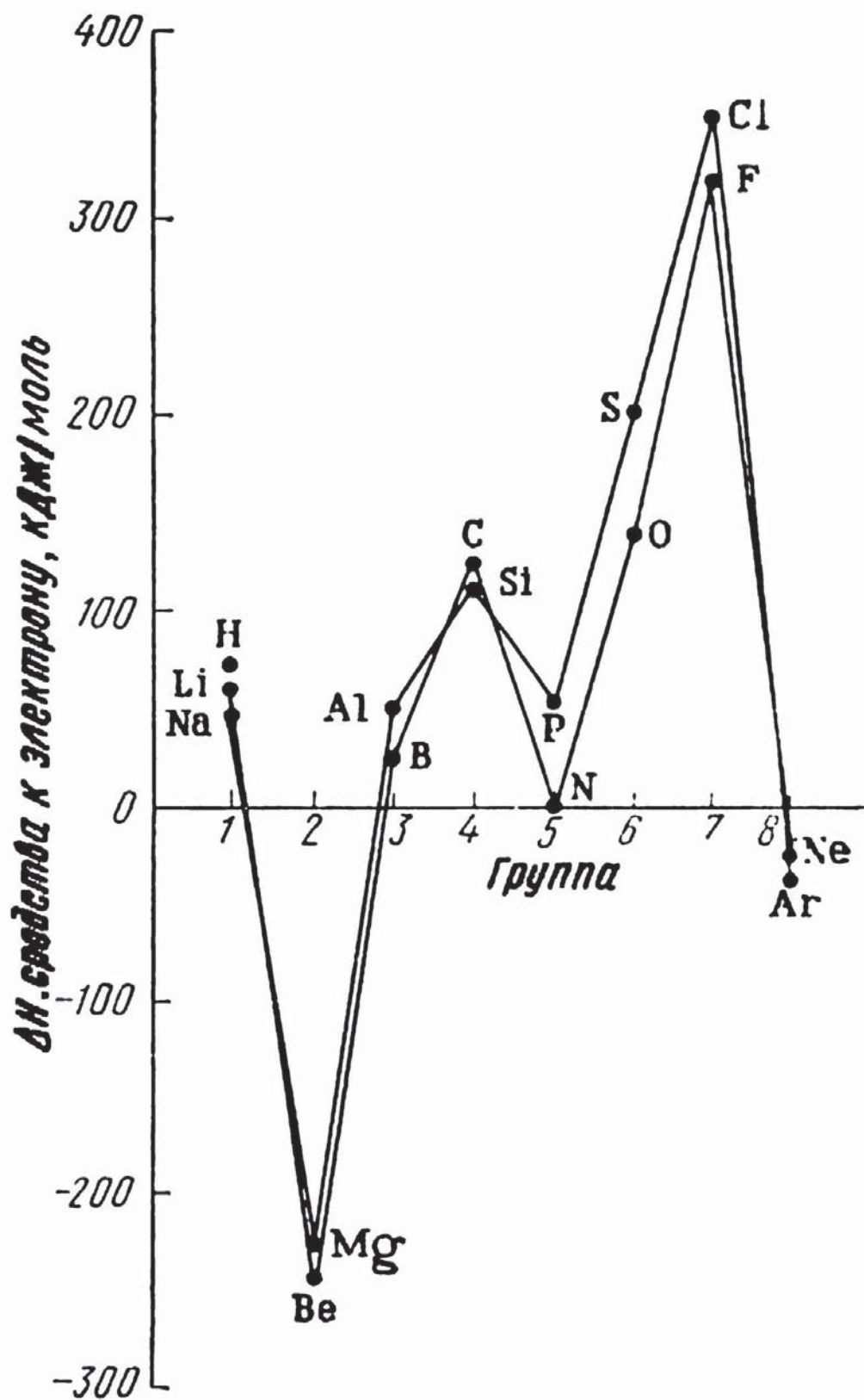
Энергия атомизации простых веществ является характеристикой, которая во многом определяет их реакционную способность. Зависимость энергии атомизации простых веществ от порядкового номера элемента имеет периодический характер. Основные моменты такой периодической зависимости состоят в следующем: энергия атомизации растет при переходе от щелочного металла (для них эти значения сравнительно невелики и близки 84 кДж/моль) к следующим за ним элементам, достигает максимума, затем убывает, становясь очень небольшой для галогена (63–126 кДж/моль) и, наконец, превращается в нуль в случае примыкающего к галогену благородного газа. Неравномерное изменение энергии атомизации в пределах одного ряда элементов от щелочного металла до благородного газа оказывается довольно сложным, особенно если этот ряд включает семейство переходных металлов.

Так, в ряду Li–Ne наибольшей энергией атомизации характеризуется углерод (718,2 кДж/моль), а в рядах K–Kr и Cs–Rn наибольшими энергиями атомизации обладают переходные металлы: ванадий (516,6 кДж/моль) и вольфрам (844,2 кДж/моль).

Закономерности изменений энергий атомизации простых веществ наиболее востребованы в атомно-эмиссионном и атомно-абсорбционном методах анализа.

Нейтральный атом может не только отдавать, но и принимать электроны, становясь отрицательно заряженным ионом (анионом). Под сродством к электрону понимают энергию, которая выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому, т. е. энергию процесса $\text{Э} + \bar{e} = \text{Э}^-$. Наибольшим сродством к электрону характеризуются *p*-элементы VII группы. Наименьшие (и даже отрицательные) величины сродства к электрону имеют атомы с конфигурацией внешних электронов ns^2 и благородные газы.

Если атомы двух элементов сильно различаются значениями энергии ионизации и энергии сродства к электрону, то такие элементы будут активно реагировать друг с другом с образованием прочной



Зависимость энергии сродства к электрону по группам элементов

связи. Использование этих характеристик ограничено тем, что они применимы только к изолированным атомам.

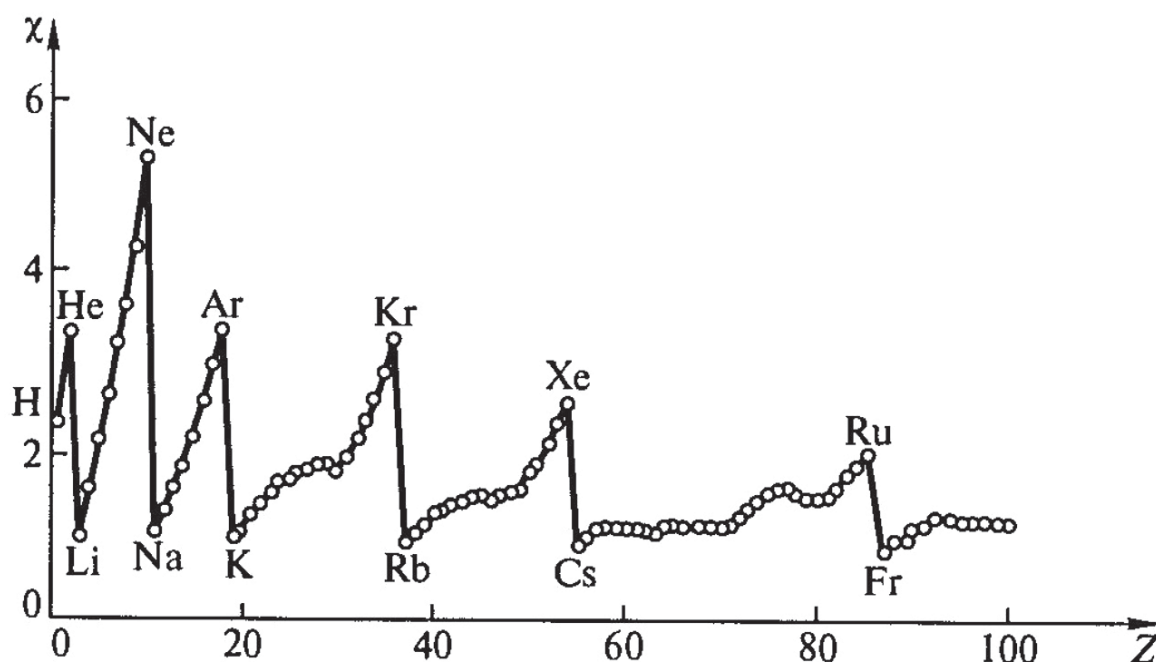
Если атомы образуют молекулу соединения, то при образовании химической связи в двухатомной молекуле часто возникает вопрос о том, какой атом из двух отдал и какой принял электрон и какую роль в энергии данной связи играет ионное взаимодействие. Ответы на эти вопросы дает понятие *электроотрицательности* (ЭО). Наибольшее распространение в химии нашли концепции Р. Малликена и Л. Полинга. Согласно одному из определений (Малликен) электроотрицательность атома χ («хи») может быть выражена как полусумма его энергии ионизации и сродства к электрону:

$$\chi = S (I + E_{\text{cp}}).$$

Строго говоря, элементу нельзя приписать постоянную электроотрицательность. Электроотрицательность атома зависит от многих факторов, в частности от валентного состояния атома, формальной степени окисления, координационного числа, природы лигандов, составляющих окружение атома в молекулярной системе, и от некоторых других. В последнее время все чаще для характеристики электроотрицательности используют так называемую орбитальную электроотрицательность, зависящую от типа атомной орбитали, участвующей в образовании связи, и от её электронной заселенности, т. е. от того, занята атомная орбиталь неподелённой электронной парой, заселена неспаренным электроном или является вакантной. Но, несмотря на известные трудности в интерпретации и определении электроотрицательности, она всегда остается необходимой для качественного описания и предсказания природы связей в молекулярной системе, включая энергию связи, распределение электронного заряда и степень ионности.

Имеется около 20 шкал электроотрицательности, в основу расчета значений которых положены разные свойства веществ. И хотя значения ЭО разных шкал отличаются, но относительное расположение элементов в ряду электроотрицательностей примерно одинаково.

Ниже приведены значения электроотрицательностей по Полингу. В этой системе электроотрицательность фтора принята равной 4. Как видно из приведенных данных, в периодах наблюдается общая тенденция роста величины электроотрицательности, а в группах — ее падение. Наименьшими значениями электроотрицательности



Зависимость электроотрицательности (χ) от порядкового номера элемента (Z)

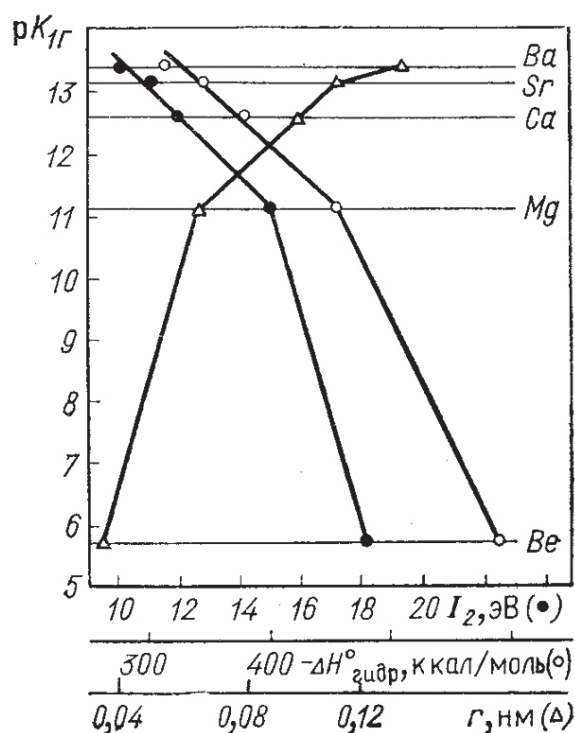
характеризуются s -элементы I группы с одним электроном на валентных орбиталях (щелочные металлы), а наибольшими — p -элементы с валентными орбиталями, близкими к завершению (галогены). В соответствии с этим они самые сильные окислители в периоде. Внутри группы ЭО элементов уменьшаются сверху вниз. Чем выше электроотрицательность, тем сильнее выражены у элементов неметаллические свойства и окислительная способность, а при малой электроотрицательности элемент обладает металлическими свойствами и высокой восстановительной способностью. Таким образом, самым сильным окислителем является фтор, а самым сильным восстановителем — франций. Разность величин относительных электроотрицательностей соседних атомов в соединениях позволяет судить о полярности химической связи между ними.

Периодичность в свойствах элементов, связанная с изменением строения электронных оболочек при возрастании заряда ядра их атомов, наблюдается и для однотипных соединений. В периоде слева направо основные свойства оксидов и гидроксидов групп IA, IIA постепенно сменяются амфотерными и для соединений элементов групп VA–VIIA становятся кислотными. В группах A, кроме VIII, сверху вниз усиливается основной характер оксидов и гидроксидов,

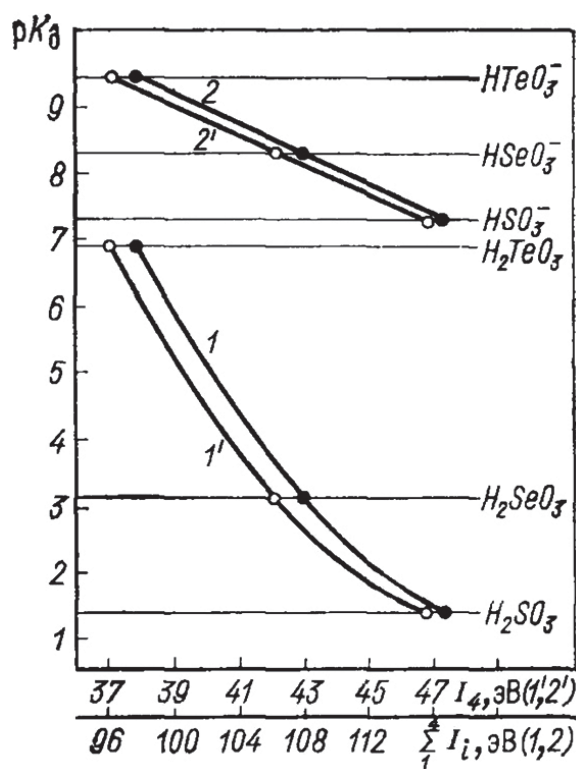
а их кислотные свойства ослабевают, например: CsOH — более сильное основание, чем LiOH, а кислота HPO_3 значительно слабее, чем HNO_3 . Для водных растворов бинарных соединений неметаллов с водородом типа HF, HCl, HBr, HI или H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te кислотные свойства возрастают от HF к HI, а также от H_2O к H_2Te .

Для оксидов и гидроксидов элементов, величины относительных электроотрицательностей которых находятся в интервале 1,5–2,2, обычно характерны амфотерные свойства, при этом, чем меньше значение относительной электроотрицательности, тем больше проявляются основные свойства их оксидов и гидроксидов. По мере увеличения относительной электроотрицательности элементов возрастает кислотность их оксидов и гидроксидов. Для галлия (ОЭО=1,82) кислотные и основные свойства его оксида Ga_2O_3 либо гидроксида $\text{Ga}(\text{OH})_3$ выражены в одинаковой степени.

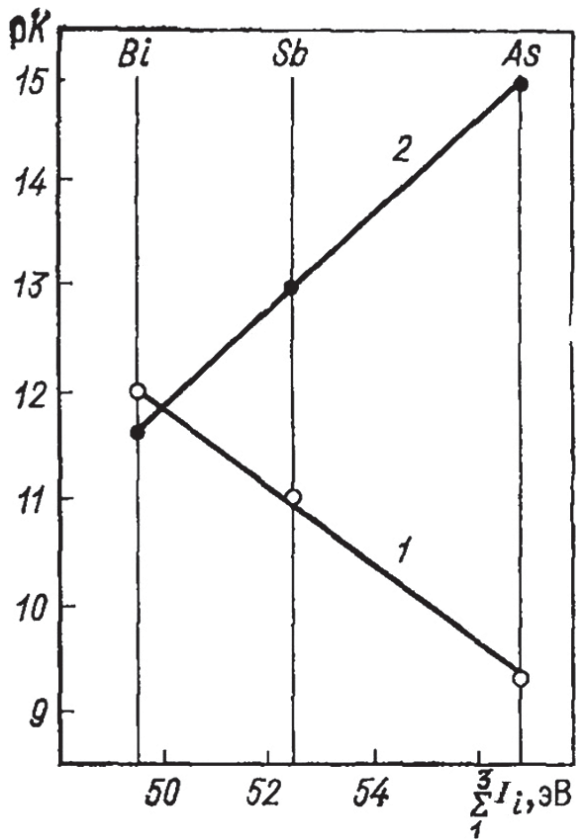
К этому можно добавить некоторые закономерности, обнаруженные при изучении мономерного гидролиза ионов элементов [5].



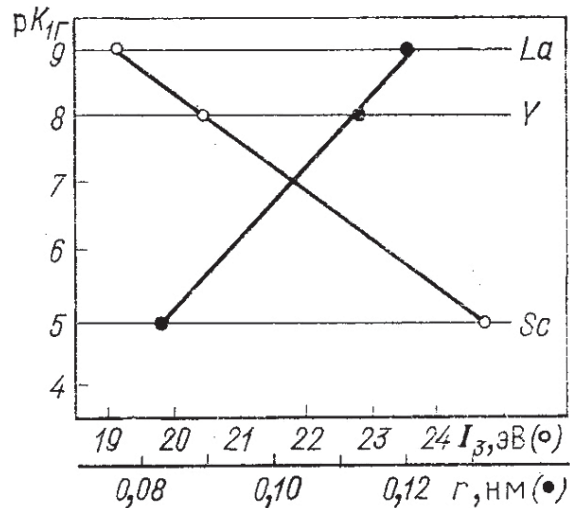
Зависимость показателей констант гидролиза катионов элементов II группы от I_2 , энергии гидратации ($-\Delta H_{2гидр}^0$), ионного радиуса (r)



Зависимость $pK_{1Г}$ ионов Sc^{3+} , Y^{3+} и La^{3+} от третьих ионизационных потенциалов (I_3) и ионных радиусов (r)



Зависимость констант кислотности (1) и основности (2) гидроксидов Bi (III), Sb (III) и As (III) от суммы первых ионизационных потенциалов

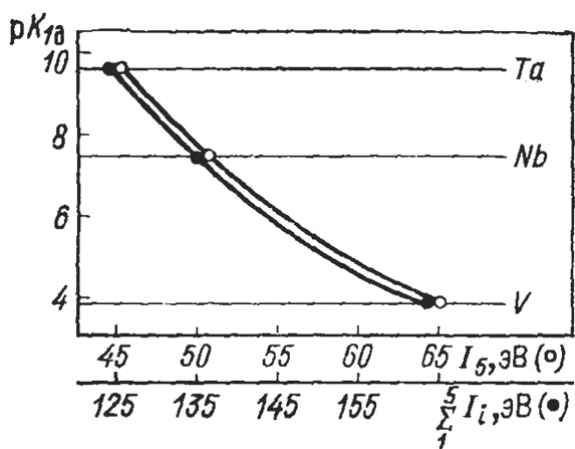


Зависимость показателей констант ионизации H_2SO_3 , H_2SeO_3 и H_2TeO_3 от четвертого (1,2) ионизационного потенциала (I_4) и суммы первых четырех (1', 2') ионизационных потенциалов $\sum_{i=1}^4 I_i$: 1, 1' — pK_1 ; 2, 2' — pK_2

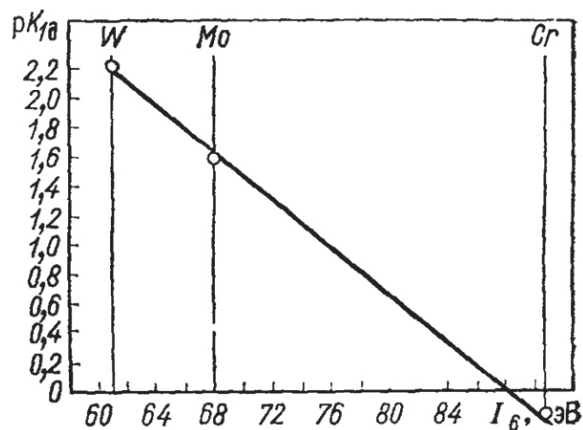
Из приведенных графиков следует, что в соответствии с положением элемента в периодической таблице наблюдается закономерное усиление основности ионов металлов в рядах Be—Mg—Ca—Sr—Ba и Sc—Y—La; увеличение кислотных свойств соединений в рядах HTaO_3 — HNbO_3 — NVO_3 , H_2TeO_3 — H_2SeO_3 — H_2SO_3 (по первой и второй константам ионизации); вольфрамовой — молибденовой — хромовой кислот; усиление основных и уменьшение кислотных свойств гидроксидов As(III), Sb (III) и Bi (III).

Используя периодическую таблицу, можно в первом приближении определить основные возможные степени окисления элементов. Максимальная положительная степень окисления в большинстве случаев равна номеру группы в коротком варианте таблицы.

Периодичность в изменении степени окисления была особенно подчеркнута Менделеевым в одной из первых форм периодической таблицы



Зависимость констант диссоциации ванадиевой, ниобиевой и танталовой кислот от I_5 и от суммы первых пяти ионизационных потенциалов ($\sum_{i=1}^5 I_i$)



Зависимость показателей констант ионизации хромовой, молибденовой и вольфрамовой кислот от шестого ионизационного потенциала (I_6)

1.4. О СОВРЕМЕННОЙ ФОРМЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

В последние годы в ряде публикаций Р. С. Сайфуллина и А. Р. Сайфуллина [6–9] обстоятельно и методически строго рассмотрен вопрос о корректном представлении периодической системы (таблицы) химических элементов в соответствии с современными воззрениями и регламентациями. Ниже приведены основные положения и рекомендации этих учёных, по сути отвечающие уточненной в настоящее время формулировке периодического закона:

– чёткие периодические закономерности наблюдаются при рассмотрении свойств элементов и их соединений отдельно по блокам (s , или p , или $s + p$, или d , или f) и в зависимости от общего числа соответствующих s -, или p -, или $s + p$ -, или d -, или f -электронов в атомах [10].

Подход к построению системы элементов, основанный на учёте периодической повторяемости свойств s -, p -, d - или f -элементов, логически подводит к трём вариантам (формам) таблицы, состоящим из $(2 + 6)$, $(2 + 6 + 10)$ или $(2 + 6 + 10 + 14)$ групп элементов. Соот-

ветственно они имеют названия: короткая, длинная и сверхдлинная форма системы (таблицы) химических элементов.

а) Существенно, что короткая форма системы, официально отмеченная решением ИЮПАК в 1989 году, продолжает доминировать во многих отечественных справочниках и учебниках, включая школьные. Таблица состоит из VIII групп «типических» элементов, подразделяемых на подгруппы, и семи периодов элементов. Эта таблица с 1989 г. заменена длинной формой.

б) Длинная (реже называемая длиннопериодной или полудлинной) форма таблицы. Она состоит из 18 групп, обозначенных арабскими (вместо римских) цифрами, и не содержит «типических» элементов, подгрупп, рядов и семейств. Её упрощённые варианты появлялись гораздо раньше. В них групп, обозначенных римскими цифрами, было восемь (с растяжкой до восемнадцати за счёт приставок *a* и *b* и искусственным созданием триад элементов).

в) Сверхдлинная (реже именуемая длинной) форма таблицы состояла бы из 32 групп элементов. Официально она вряд ли будет принята в предвидимом будущем.

До 80–90-х годов прошлого века были распространены две первые формы таблицы. Первая – архаичная короткая форма с «насиленной» упаковкой элементов в восемь (I–VIII), иногда девять групп, подразделённых дополнительно ещё на подгруппы, обозначаемые как А и Б, или А и В, или *a* и *b*, или главная и побочная. Была распространена также длинная форма таблицы с расположением элементов в 18 вертикальных столбцах, без официального указания номеров групп от 1 до 18. В этой таблице четыре декады *d*-элементов выведены из побочных подгрупп, обозначенных так в короткой таблице, и тем самым освобождены от названия «переходные элементы». Следует отметить, что термин «переходные элементы» в принципе сегодня излишен (к переходным относятся *d*- или *f*-элементы). Согласно научной классификации, следовало бы характеризовать элементы именно по типу *s*, *p*, *d* или *f*.

Как отмечено выше, в 1989 году ИЮПАК утвердил длинную форму таблицы, узаконив в ней нумерацию 18 групп арабскими цифрами вместо прежних римских (I–VIII). При выборе и утверждении длины таблицы были соблюдены «интересы» большинства элементов и принцип «золотой» середины без нарушения основы закона Менделеева — периодичности в свойствах элементов. Расположение элементов по группам в длинной форме таблицы с точки зрения

аналогии их электронной структуры атомов оправдано уже для 84 элементов (из 118 известных сегодня), в то время как в короткой таблице это соответствие отвечает лишь 44 элементам.

Таким образом, четыре декады d -элементов, относимые ранее к переходным или вставным элементам (между s - и p -элементами) и называемые побочными, после 1989 года перестали быть таковыми. Они стали полноправными элементами длиннопериодной таблицы. С официальным принятием длинной формы таблицы стали излишними некоторые термины, в частности, типические элементы, подгруппы (главная и побочная), триады, ряды, семейства железа, платиновых металлов, так как все элементы одной группы (кроме H и He), расположенные вертикально в один ряд, имеют одинаковые две s - + p - или s - + d -орбитали. Лантаниды и актиниды (f -элементы), как и раньше, остаются в 3-й группе в соответствии с наличием на их орбиталях d^1s^2 -электронов.

Необходимость принятия рациональной формы таблицы диктовалась давно ввиду очевидных недостатков и противоречий, присущих её короткой форме. Они становятся особенно заметными, если провести сравнение физических и химических свойств простых веществ в пределах каждой группы элементов.

В I группе — это сравнительно малоактивные металлы Cu, Ag, Au и исключительно реакционноспособные щелочные металлы Li, Na, K, Rb, Cs. Аналогичная картина наблюдается и во II группе элементов.

В VI группе вместе с «типическими» элементами (кислородом и серой), аналогами серы селеном, теллуром, полонием, находятся тугоплавкие металлы: хром, молибден и вольфрам; в VII группе: типичные неметаллы (галогены фтор, хлор и иод) и металлы — марганец, технеций и рений.

Наиболее противоречивой по структуре была VIII группа с её «триадой» («семейством») железа (Fe, Co, Ni) и «семейством» платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), а также элементов № 108–110. Все они располагались в пределах одной подгруппы в виде трёх вертикальных рядов вместе с гелием, неоном. Очевидно, что исторически эти триады-семейства были включены в VIII группу исключительно потому, что им не хватало места в предшествующих семи группах. Последняя же группа системы (при любой её форме) явно должна быть предназначена только для элементов инертных газов.

Periodic Table of the Elements

iupac.org/reports/periodic_table/

18

| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | | 6 | | 7 | | 8 | | 9 | | 10 | | 11 | | 12 | | 13 | | 14 | | 15 | | 16 | | 17 | | 18 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|--|------------------------|------------------------------|------------------------|--|------------------------|---------------------------------|------------------------|-------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|------------------------|--|------------------------|--------------------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|---------------------------------------|------------------------|--|------------------------|---------------------------------|------------------------|--|------------------------|---------------------------------|------------------------|--------------------------------------|------------------------|---|------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------------------|----|-------------------------------|----|--------------------------------|----|--------------------------------|----|-------------------------------|----|--------------------------------|----|---------------------------------|----|----------------------------|----|------------------------------|----|------------------------------|----|------------------------------|----|-------------------------------|----|-------------------------------|----|---------------------------------|----|-------------------------------|----|-----------------------------------|----|--|----|-------------------------------|----|--------------------------------|----|---------------------------------|----|------------------------------|----|---------------------------------|----|-------------------------------|----|-------------------------------------|----|-------------------------|----|---------------------------------|----|-------------------------------|----|---------------------------------|----|------------------------------|----|-------------------------------|----|------------------------------|----|---------------------------|----|--------------------------------|----|---------------------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------|----|-------------------------------|----|------------------------------|-------|-------------|----|-------------------------------|----|--------------------------------|----|-------------------------------|----|-------------------------------|----|------------------------------|----|-------------------------------|----|--------------------------------|----|----------------------------|----|-------------------------------|----|---|----|----------------------------|----|-------------------------------|----|-----------------------|----|-----------------------|----|--------------------|----|-----------------------|----|---------------------|--------|-----------|-----|----------------------------|-----|----------------------|-----|-------------------------|-----|----------------------|-----|----------------------|-----|-------------------------|-----|---------------------------|-----|--------------------------|-----|--------------------------|-----|-----------------------|-----|------------------------|-----|------------------------|-----|--------------------------|-----|-------------------------|-----|------------------------|
| atomic number | Symbol | atomic number | Symbol | atomic number | Symbol | atomic number | Symbol | atomic number | Symbol | atomic number | Symbol | atomic number | Symbol | atomic number | Symbol | atomic number | Symbol | atomic number | Symbol | atomic number | Symbol | atomic number | Symbol | atomic number | Symbol | atomic number | Symbol | atomic number | Symbol | atomic number | Symbol | atomic number | Symbol | atomic number | Symbol | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | name | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | standard atomic weight | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | H hydrogen [1.007, 1.008] | 2 | He helium 4.003 | 3 | Li lithium [6.938, 6.997] | 4 | Be beryllium 9.012 | 5 | B boron [10.80, 10.83] | 6 | C carbon [12.00, 12.02] | 7 | N nitrogen [14.00, 14.01] | 8 | O oxygen [15.99, 16.00] | 9 | F fluorine 19.00 | 10 | Ne neon 20.18 | 11 | Na sodium [22.99, 23.01] | 12 | Mg magnesium [24.30, 24.31] | 13 | Al aluminium 26.98 | 14 | Si silicon [28.08, 28.09] | 15 | P phosphorus 30.97 | 16 | S sulfur [32.05, 32.08] | 17 | Cl chlorine [35.44, 35.46] | 18 | Ar argon 39.95 | 19 | K potassium 39.10 | 20 | Ca calcium 40.08 | 21 | Sc scandium 44.96 | 22 | Ti titanium 47.87 | 23 | V vanadium 50.94 | 24 | Cr chromium 52.00 | 25 | Mn manganese 54.94 | 26 | Fe iron 55.85 | 27 | Co cobalt 58.93 | 28 | Ni nickel 58.69 | 29 | Cu copper 63.55 | 30 | Zn zinc 65.38(2) | 31 | Ga gallium 69.72 | 32 | Ge germanium 72.63 | 33 | As arsenic 74.92 | 34 | Se selenium 78.96(3) | 35 | Br bromine [79.90, 79.91] | 36 | Kr krypton 83.80 | 37 | Rb rubidium 85.47 | 38 | Sr strontium 87.62 | 39 | Y yttrium 88.91 | 40 | Zr zirconium 91.22 | 41 | Nb niobium 92.91 | 42 | Mo molybdenum 95.96(2) | 43 | Tc technetium | 44 | Ru ruthenium 101.1 | 45 | Rh rhodium 102.9 | 46 | Pd palladium 106.4 | 47 | Ag silver 107.9 | 48 | Cd cadmium 112.4 | 49 | In indium 114.8 | 50 | Sn tin 118.7 | 51 | Sb antimony 121.8 | 52 | Te tellurium 127.6 | 53 | I iodine 126.9 | 54 | Xe xenon 131.3 | 55 | Cs caesium 132.9 | 56 | Ba barium 137.3 | 57-71 | lanthanoids | 72 | Hf hafnium 178.5 | 73 | Ta tantalum 180.9 | 74 | W tungsten 183.8 | 75 | Re rhenium 186.2 | 76 | Os osmium 190.2 | 77 | Ir iridium 192.2 | 78 | Pt platinum 195.1 | 79 | Au gold 197.0 | 80 | Hg mercury 200.6 | 81 | Tl thallium [204.3, 204.4] | 82 | Pb lead 207.2 | 83 | Bi bismuth 209.0 | 84 | Po polonium | 85 | At astatine | 86 | Rn radon | 87 | Fr francium | 88 | Ra radium | 89-103 | actinoids | 104 | Rf rutherfordium | 105 | Db dubnium | 106 | Sg seaborgium | 107 | Bh bohrium | 108 | Hs hassium | 109 | Mt meitnerium | 110 | Ds darmstadtium | 111 | Rg roentgenium | 112 | Cn copernicium | 113 | Nh nihonium | 114 | Fl flerovium | 115 | Mc moscovium | 116 | Lv livermorium | 117 | Ts tennessine | 118 | Og oganesson |



Key:
atomic number
Symbol
name
standard atomic weight

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

Современная форма Периодической таблицы, рекомендованная ИЮПАК 1 мая 2013 года

С принятием длинной формы таблицы такие понятия, как семейство железа или платиновых металлов, должны исчезнуть или принять новое содержание. Теперь к этим элементам логично присоединить соседей по таблице справа и слева, согласно их свойствам, совместному распространению в природе, изоморфизму и последовательному изменению электронной структуры. Иными словами, первое семейство можно, например, расширить до хрома и цинка, а во второе — включить другие благородные металлы: серебро, золото, ртуть.

Следует отметить, что в последние годы во многие зарубежные учебники химии не включают для обозначения групп элементов римские цифры I–VIII («a» или «b»), а только указывает номера от 1 до 18. Приверженность ряда научно-образовательных изданий на постсоветском пространстве традиционной короткой форме таблицы может привести к курьёзу: украинский школьник будет относить углерод к IV a подгруппе, а его сверстники из европейских, азиатских школ уже давно считают его элементом 14 группы.

В учебной химической русскоязычной литературе наиболее подробно, с привлечением современных научных воззрений, физические и химические свойства элементов, расположенных в 18 группах периодической таблицы, рассмотрены в учебниках [11; 12] и обстоятельном справочнике [13].

1.5. «АЛХИМИЧЕСКИЙ» ПЕРИОД СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Как уже отмечалось, в настоящее время понимание природы периодичности свойств химических элементов основано на современных квантово-механических представлениях об электронных конфигурациях свободных атомов в невозбужденном состоянии.

Периодический закон сегодня выступает теоретической базой, на которой основан ядерный синтез новых элементов, отсутствующих в земной коре.

В настоящее время периодическая система включает 118 элементов, в том числе искусственно полученные (в результате различных ядерных реакций) элементы с атомными номерами: 43 (Tc, технеций), 61 (Pm, прометий), 85 (At, астат), 87 (Fr, франций), 93 (Np, нептуний), 94 (Pu, плутоний), 95 (Am, америций), 96 (Cm, кюрий), 97

(Bk, берклий), 98 (Cf, калифорний), 99 (Es, эйнштейний), 100 (Fm, фермий), 101 (Md, менделевий), 102 (No, нобелий), 103 (Lr, лоуренсий), 104 (Rf, резерфордий), 105 (Db, дубний), 106 (Sg, сиборгий), 107 (Bh, борий), 108 (Hs, хассий), 109 (Mt, мейтнерий), 110 (Ds, дармштадтий), 111 (Rg, рентгений), 112 (Cn, коперниковий), 113 (Uut, унунтрий), 114 (Fl, флеровий), 115 (Uup, унунпентий), 116 (Lv, ливерморий), 117 (Uus, унунсептий), 118 (Uuo, унуноктий).

Технеций — это самый лёгкий химический элемент, у которого отсутствуют стабильные изотопы, и первый элемент, полученный искусственно. После открытия периодического закона многие учёные заявляли о выделении экамарганца (элемента с порядковым номером 43) из различных минералов и предлагали ему названия: дэвий (Керн, 1877), люций (Баррайр, 1896) и ниппоний (Огава, 1908), но все эти сообщения в дальнейшем не подтвердились.

В 1925 году немецкие химики супруги Ноддак сообщили об открытии в платиновых и молибденовых рудах элементов № 43 и № 75, названных мазурием и рением. В 1927 году открытие рения было подтверждено, а В. Прандтль показал, что за мазурием ошибочно приняты примеси. После работ С. А. Щукарева и Г. Маттауха стало понятно, что элемент № 43 должен иметь только радиоактивные изотопы, обнаружить которые в земной коре можно только в том случае, если период их полураспада более 150 млн лет. В 1937 году Э. Сегре и Е. Перье объявили об открытии ими в продуктах переработки молибденовой пластинки, облученной на циклотроне ядрами дейтерия, изотопов элемента № 43, названного технецием. Это название было утверждено в 1949 году. После создания технологий выделения граммовых количеств технеция из осколков, образующихся при делении урана-235 в ядерном реакторе, были изучены химические свойства технеция и доказано его сходство с рением.

После работ Мозли стало очевидным отсутствие в группе лантанидов элемента № 61. В 1926 году Гаррис и Гопкинс сообщили об открытии нового редкоземельного элемента (названного иллинием) после фракционирования соединений неодима и самария. В. Прандтль опроверг это открытие (как и в случае мазурия). Не нашли подтверждения сообщения об открытии элемента № 61 (флоренция) при 3000-кратной кристаллизации дидимового концентрата; элемента циклония, якобы полученного в циклотроне при бомбардировке неодима и самария ядрами дейтерия. В 1947 году Маринский, Гленденин и Кориэлл обнаружили элемент № 61 в продуктах деления урана

в атомном реакторе и назвали его *прометием* (название утверждено в 1950 году международной комиссией по атомным весам). В 1968 году прометий удалось обнаружить в природе. По чисто формальным признакам прометий можно считать элементом, завершившим построение «дотрансурановой» таблицы Д. И. Менделеева.

Как и технеций, прометий, предсказанный Д. И. Менделеевым элемент № 85 (экаиод), искали в различных минералах. Несколько раз появлялись сообщения об его открытии, в дальнейшем не подтвержденные. Авторы «мнимых» открытий давали элементу 85 разные названия: дакин, гельвеций, англоргельвеций, лептин и др. В 1931 г. Аллисон сообщил, что ему удалось обнаружить в растворе, извлеченном из монацитного песка, с помощью магнетооптических методов следы элемента 85, которому он дал название алабамий; под этим названием элемент 85 фигурировал в учебниках и справочниках до 1947 г.

Реально один из изотопов элемента 85 (астат-211) был получен лишь в 1940 г. Корсоном, Маккензи и Сегре в циклотроне, где производилась бомбардировка висмута быстрыми α -частицами. Период полураспада этого изотопа оказался всего 7,2 часа. Элемент 85 получил свое название *астат* (Astatium) в 1947 г. в статье авторов открытия (Nature, 1947). До недавнего времени в русскоязычной литературе элемент 85 называли астатин.

Экацезий (элемент № 87) в начале XX века искали главным образом в цезиевых минералах, в частности, в лепидолитах. В результате таких работ в период 1929–1939 годах появились ошибочные сообщения об открытии виргиния, молдавия, алкалиния, руссия. В 1939 году Перей из института Кюри в Париже в продуктах радиоактивного распада актиния обнаружил β -излучение неизвестного ранее изотопа с периодом полураспада 21 мин. Оказалось, что изотоп, обозначенный AcK, по своим химическим свойствам соответствует экацезию. В 1946 году Перей предложил ему название *франций*. Первоначально он имел символ Fa, а не современное обозначение Fr.

Трансурановые элементы (заурановые элементы, трансураны) – радиоактивные химические элементы, расположенные в периодической системе элементов Д. И. Менделеева за ураном, то есть с атомным номером выше 92.

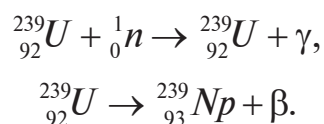
Элементы с атомным номером более 100 называются трансфермиевыми элементами. Одиннадцать из известных трансурановых элементов (93–103) принадлежат к числу актинидов. Трансурановые элементы с атомным номером более 103 называются трансактинидами.

Все известные изотопы трансурановых элементов имеют периоды полураспада значительно меньшие, чем возраст Земли. Поэтому трансурановые элементы практически отсутствуют в природе и получают искусственно посредством различных ядерных реакций. Элементы до фермия включительно образуются в ядерных реакторах в результате захвата нейтронов и последующего бета-распада. Трансфермиевые элементы образуются только в результате слияния ядер.

Первые трансурановые элементы были синтезированы в начале 40-х гг. XX в. в Национальной лаборатории им. Лоуренса в Беркли (США) группой учёных под руководством Э. Макмиллана и Г. Сиборга, удостоенных Нобелевской премии за открытие и изучение Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf.

Химические свойства лёгких трансуранов, получаемых в количествах нескольких миллиграммов, изучены более или менее полно; трансфермиевые элементы (Md, No, Lr и т. д.) изучены слабо в связи с трудностью получения и малыми периодами полураспада их изотопов. Спектроскопическими, магнетохимическими методами было показано, что элементы с порядковыми номерами 93–103 являются аналогами лантанидов.

Нептуний — первый из трансурановых элементов был получен в 1940 году Макмилланом и Эйблсоном по схеме:



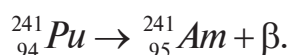
В 1942 году Сиборг и Валь синтезировали другой изотоп Np-237, α -излучатель с периодом полураспада 2,25 млн лет. Символ Np предложен в 1948 году.

Плутоний. В 1940 году Сиборг, Макмиллан, Кеннеди и Валь при бомбардировке оксида урана U_3O_8 ускоренными в циклотроне ядрами дейтерия обнаружили изотоп плутоний-238, который образовался из короткоживущего изотопа Np-238.

Годом позже Кеннеди, Сиборг, Сегрэ и Валь синтезировали более важный изотоп — плутоний-239 посредством облучения урана сильно ускоренными в циклотроне нейтронами. Плутоний-239 образуется при распаде нептуния-239; он испускает α -частицы и имеет период полураспада 24 000 лет. Чистое соединение плутония впервые получено в 1942 г. Затем стало известно, что существует природный плутоний, обнаруженный в урановых рудах, в частности в рудах, за-

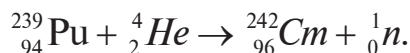
легающих в Конго. Плутоний-239, как и уран-235, используется в качестве ядерного материала. Название элемента было предложено в 1948 году.

Америций. Этот элемент получен искусственно путем облучения плутония нейтронами в конце 1944 г. в Металлургической лаборатории Чикагского университета Сиборгом, Джеймсом, Морганом и Гиорсо:

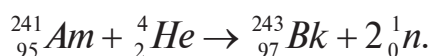


По химическим свойствам 95 элемент — аналог лантанидов. Его сходство с европием послужило основанием для названия «америций».

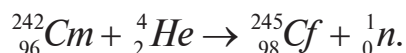
Кюрий. В 1944 году в той же Металлургической лаборатории группой учёных под руководством Сиборга был синтезирован кюрий по схеме:



Берклий (Беркелий). Открыт в декабре 1949 г. Томпсоном, Гиорсо и Сиборгом в Калифорнийском университете в Беркли. При облучении ${}^{241}\text{Am}$ α -частицами они получили изотоп берклия ${}^{243}\text{Bk}$:

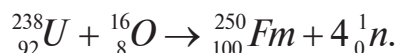
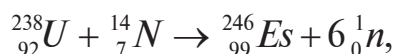


Калифорний был впервые получен в 1950 году Томпсоном, Стритом, Гиорсо и Сиборгом бомбардировкой микрограммовых количеств кюрия α - частицами.

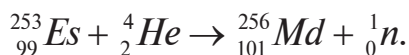


Период полураспада изотопа Cf-251 равен 800 годам.

Эйнштейний и фермий впервые были обнаружены в 1952–1953 годах в продуктах взрыва термоядерного устройства. Позже эти элементы были синтезированы бомбардировкой урана ионами более тяжёлых, чем гелий, элементов:



Менделевий синтезирован в 1955 г. Гиорсо, Харви, Чоппином, Томпсоном и Сиборгом по схеме:



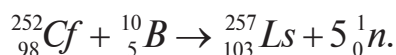
У самого стабильного изотопа Md-258 период полураспада около пяти часов.

Нобелий. Перечисленные выше заурановые элементы были синтезированы усилиями главным образом американских учёных во главе с Г. Сиборгом. В создании 102-го элемента впервые участвовали и советские физики из Объединённого института ядерных исследований (ОИЯИ) в Дубне под руководством Г. Н. Флерова. Ими было показано, что новый элемент, названный авторами жолотиумом, можно получить по реакциям:



В дальнейшем для 102-элемента в 1997 году специальный комитет ИЮПАК утвердил название «нобелей», предложенное коллективом ученых Нобелевского института физики в Стокгольме.

Лоуренсий. Для его получения в Беркли и Дубне была использована реакция облучения калифорния быстрыми ионами бора:



Периоды полураспада всех известных изотопов лоуренсия исчисляются секундами.

Нужно отметить, что первые сообщения (1965 год) о синтезе 103 элемента (названного авторами дубнием) были сделаны учёными ОИЯИ, которые не смогли доказать свой приоритет. Решением ИЮПАК в 1997 году элементу 103 утверждено название лоуренсий.

Убедительные доказательства того, что на лоуренсии заканчивается ряд актинидов, были получены в Дубне при синтезе 104 элемента.

В 1964 г. ученые ОИЯИ объявили о синтезе одного из изотопов нового 104-го элемента и показали, что по химическим свойствам — это аналог элемента IV группы гафния. Открытие курчатовия — такое название было предложено академиком Г. Н. Флеровым и его сотрудниками для нового элемента — имело принципиальное значение для основного закона химии, поскольку подтвердило близость актинидов и лантанидов, позволило уверенно говорить об электронном строении неустойчивых химических элементов. Стало очевидным, что 103 элемент должен принадлежать к группе актинидов, что и подтвердилось после его синтеза в Дубне в 1965 г.

Вслед за курчатовием через несколько лет в Дубне был синтезирован и 105 элемент, названный дубнинцами в честь Н. Бора нильсборием. Несколько позднее открытие элементов 104 и 105 подтвердили

американские ученые синтезами, которые они провели в Беркли в 1969 и 1974 г. Ученые ОИЯИ выделили очень неустойчивые изотопы того и другого элемента, в то время как американские физики, используя иные ядерные реакции, сумели синтезировать сравнительно более долгоживущие изотопы. Американские учёные назвали элемент 104 резерфордием, а 105 элемент ганием.

Подобная ситуация сложилась и с элементом 106, об открытии которого мир также впервые услышал в 1974 г. из Дубны. И снова был получен изотоп с очень коротким периодом полураспада — всего 7 мс (миллисекунд!). А. Гиорсо (Беркли) выделил изотоп этого элемента с периодом полураспада 0,9 с.

Приоритет открытия элемента 107 с 1976 года оспаривали Лаборатория ядерных реакций ОИЯИ (Дубна, СССР) и Центр исследований тяжёлых ионов (Дармштадт, ФРГ). «Узаконенные» в настоящее время названия новых элементов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Названия химических элементов № 104–116

| Номер элемента | Название | Символ | Происхождение названия | Авторство |
|----------------|--------------|--------|--------------------------|-------------------|
| 104 | Резерфордий | Rf | Э. Резерфорд | Дубна — Беркли |
| 105 | Дубний | Db | Дубна | Дубна — Беркли |
| 106 | Сиборгий | Sg | Г. Сиборг | Беркли — Ливермор |
| 107 | Борий | Bh | Н. Бор | Дармштадт |
| 108 | Хассий | Hs | Хассия (Гессен) | Дармштадт |
| 109 | Мейтнерий | Mt | Л. Мейтнер | Дармштадт |
| 110 | Дармштадтий | Ds | Дармштадт | Дармштадт |
| 111 | Рентгений | Rg | В. К. Рентген | Дармштадт |
| 112 | Коперниковий | Cn | Н. Коперник | Дармштадт |
| 114 | Флеровий | Fl | Г. Флеров | Дубна |
| 116 | Ливерморий | Lv | Ливерморская лаборатория | Беркли |

К этой таблице можно добавить, что ученые Дубны назвали 108 элемент ганием. Более всего названий было предложено для элемента 112: коперниковий (официально утверждено 19 февраля 2010 г.), виксхаузий, гельмгольций, венусий, фриший, штрассманий, гейзенбергский и даже лаврентий (в честь Лаврентия Берии). Элемент 113 в Дубне назвали беккерелием, а в Японии — рикением, японием, ни-

хонием. Российские физики предложили для элемента 114 имя оганесий (в честь академика Юрия Оганесяна, под руководством которого в Дубне синтезировали элементы 113–118). Они же предлагали назвать элементы 115, 116 и 118 соответственно ланжевением, флерием и московием.

В настоящее время в экспериментах по синтезу и изучению сверхтяжёлых элементов участвуют (часто объединяя свои усилия) коллективы учёных из России и США, Германии, Франции, Китая, Индии, Бельгии и других стран. Принимают участие в этих исследованиях и сотрудники Института теоретической физики НАН Украины и Института ядерных исследований НАН Украины.

1.6. О ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ СВЕРХТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Важнейшей задачей при ядерном синтезе новых элементов является их химическая идентификация, подтверждающая расположение в периодической таблице. Установление химических свойств новых элементов связано со многими трудностями. Во-первых, необходимо определить химическое поведение элемента, который получают в количестве лишь нескольких короткоживущих (доли секунды) атомов. При этом возникает принципиально важный вопрос: могут ли реакции нескольких атомов характеризовать химические свойства соответствующего элемента!? Сегодня можно положительно отвечать на этот вопрос. Во-вторых, известно, что чем больше в атоме электронов, тем меньше меняются химические свойства элемента при добавлении ещё одного электрона. Такое «вырождение» химической индивидуальности элементов, обусловленное сближением потенциалов ионизации их атомов, проявляется в случае трансуранов.

Кроме того, у сверхтяжёлых элементов огромный заряд ядра должен вызывать увеличение скорости движения электронов с релятивистским возрастанием их массы, что может отразиться на химических свойствах соответствующих атомов.

Тем не менее, в Дубне в лаборатории Г. Н. Флерова с привлечением закономерности изменения $T_{кип}$ в ряду тетрахлоридов титана, циркония и гафния было доказано, что 104 элемент (курчатовий, сегодня — резерфордий) относится к элементам 4-й группы, а элемент 103

(лоуренсий) заканчивает ряд актинидов. Методами газовой хроматографии и термохроматографии было установлено, что борий — аналог рения и технеция (по летучести оксохлоридов), хассий — экаосмий, а рентгений — аналог золота. В настоящее время ещё не получены убедительные доказательства того, что элементы 112, 114, 118 по своим химическим свойствам аналогичны, соответственно, ртути, свинцу и радону [25].

Синтез новых элементов должен позволить на новом уровне понять «устройство» атомного ядра и явление ядерной периодичности, фундаментальным параметром которой выступает число нуклонов в ядре, а также изотопический спин, отражающий возможность нуклона быть в двух различных состояниях — протона и нейтрона.

Известны работы советского химика А. И. Черкесова [14; 15], в которых развивается идея о том, что «ядро атома определяет полностью структуру его электронной оболочки и вместе с тем — химические и физические свойства атома в целом» [16]. А. И. Черкесов пришёл к выводу, что не электронное строение атомов, а нуклонный состав и структура ядра представляют основу для конструирования естественной периодической системы химических элементов.

Сопоставление числа ядер (т. е. числа элементов) с числом независимых состояний протона даёт возможность прийти к новой, диадной форме системы химических элементов.

В этой системе, состоящей из четырёх диад, каждая диада включает по два периода, число элементов в которых закономерно и периодически изменяется: 2,2; 8,8; 18,18; 32,32.

| | |
|------------|---|
| I диада: | 1 период: H, He 2 период: Li, Be |
| II диада: | 3 период: B, C, N ... Na, Mg 4 период: Al, Si, P ... K, Ca |
| III диада: | 5 период: Sc, Ti ... Rb, Sr 6 период: Y, Zr ... Cs, Ba |
| IV диада: | 7 период: La, Ce ... Fr, Ra 8 период: Ac, Th ... Θ^{119} , Θ^{120} |

Положение элемента в диадной системе однозначно определяется зарядом ядра атома, эта система содержит принцип повторяемости, устраняет внесистемное положение лантанидов и актинидов, указывает на генетическую связь между такими элементами, как Th и Hf, Pa и Ta, U и W, Re и Np, Pu и Os, сохраняет менделеевское представление о группах элементов.

В заключение можно выразить надежду, что успехи в ядерном синтезе новых элементов, дальнейшее развитие теории строения ядра атома позволят в ближайшем будущем при характеристике исходной формулировки периодического закона (свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов, а поэтому и свойства образуемых ими простых тел, стоят в периодической зависимости от их атомного веса) не подчеркивать неправильность использованного Д. И. Менделеевым аргумента (атомной массы), а лишь говорить об определяющей роли ядра атома элемента.

Мы полагаем уместным закончить этот обзор по истории и современному состоянию периодического закона Д. И. Менделеева словами английского химика Ч. Коулсона:

«Каждая гениальная работа характеризуется двумя чертами: в ней говорится о большем, чем известно в данное время, она может плодотворно развиваться в направлениях, которые нельзя было предвидеть. По обоим этим признакам периодическая система является работой гения».

Список использованной литературы

1. Википедия: Свободная энциклопедия. — <http://ru.wikipedia.org/wiki/Менделеев>.
2. Блох А. М. «Нобелиана» Дмитрия Менделеева // Природа. — 2002. — № 2.
3. Дмитриев И. С. Свобода, труд и долг // Журн. общей химии. — 2007. — Т. 77, № 2. — С. 179–192.
4. Аликберова Л. Ю. Периодический закон и периодическая система химических элементов // Вестник МИТХТ. — 2009. — Т. 4, № 1. — С. 5–15.
5. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1979. — 192 с.
6. Сайфуллин Р. С., Сайфуллин А. Р. Современную периодическую систему элементов — в школьное образование // Рос. хим. журнал. — 2003. — Т. 47, № 6. — С. 95–101.
7. Сайфуллин Р. С., Сайфуллин А. Р. Новая таблица Менделеева // Химия и жизнь — XXI век. — 2003. — № 12. — С. 14–17.
8. Сайфуллин Р. С., Сайфуллин А. Р. Современная форма таблицы Менделеева // Наука и жизнь. — 2004. — № 7. — С. 2–7.
9. Сайфуллин Р. С., Сайфуллин А. Р. Современная периодическая система элементов Менделеева Д. И. // Георесурсы. — 2008. — № 3 (26). — С. 24–26.
10. Имянитов Н. С. Новая основа для описания периодичности // Журн. общей химии. — 2010. — Т. 80, № 1. — С. 69–72.

11. Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Третьякова Ю. Д. — М.: Академия. — 2004. — Т. 1, 2; 2007. — Т. 3, кн. 1, 2.
12. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: В 2 т. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008.
13. Эмсли Дж. Элементы. — М.: Мир, 1993. — 256 с.
14. Черкесов А. И. Теоретические аспекты естественной системы химических элементов. — Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1974.
15. Черкесов А. И. Квантовые состояния ядерных протонов — физическая основа периодического закона химических элементов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. — 1982. — Т. 25, № 11. — С. 1302–1307.
16. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики. — М.: Наука, 1976.
17. Мартыненко Л. И., Кисилев Ю. М. Краткий очерк научной, педагогической и общественной деятельности Спицина В. И. в связи со 100-летием со дня рождения // Журн. неорг. химии. — 2002. — Т. 47, № 4. — С. 523–529.
18. Гладышев В. П. Современное состояние и методологическое значение периодической системы химических элементов // Вест. ТГПУ. — 2000. — Вып. 2 (18). Серия: естественные науки (спецвыпуск). — С. 28–32.
19. Махов Б. Ф. Периодический закон Менделеева Д. И. — новая формулировка и математическое выражение закона // Успехи современного естествознания. — 2008. — № 9. — С. 24–29.
20. Хорошавин Л. Б., Щербатский В. Б. Электронные ячейки и кластеры химических элементов // Объедин. науч. журнал. — 2008. — № 3 (209). — С. 55–63.
21. Золотов Ю. А. Периодическая система элементов // Журн. аналит. химии. — 2007. — Т. 62, № 9. — С. 901–902.
22. Кораблева Т. П., Корольков Д. В. Теория периодической системы: Учебное пособие. — СПб.: СПбГУ, 2005. — 174 с.
23. Клечковский В. М. Распределение атомных электронов и правило заполнения $(n + 1)$ -групп. — М.: Атомиздат, 1968. — 432 с.
24. Раков Э. Г. Вещества и люди: заметки и очерки о химии. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. — 318 с.
25. Оганесян Ю. Ц., Дмитриев С. Н. Сверхтяжелые элементы Периодической системы Д. И. Менделеева // Успехи химии. — 2009. — Т. 78, № 12. — С. 1165–1176.

ИСТОРИЯ ХИМИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОДЕССЕ

2.1. ОДЕССКАЯ ШКОЛА ХИМИКОВ-АНАЛИТИКОВ

Становление и развитие аналитической химии в Одессе началось с основания Новороссийского университета (1865 г.) и Новороссийского общества естествоиспытателей (январь 1870 г.). Профессора университета, члены общества Н. Н. Соколов, А. А. Вериго, П. Г. Меликишвили (Меликов), Е. Ф. Клименко были инициаторами исследований химических характеристик глубинных вод Черного и Азовского морей, систематических химических анализов вод лиманов, почв, лечебных грязей.

Профессор Новороссийского университета А. А. Вериго сам активно работал в химической лаборатории, проводил анализы почв Пересыпи, пищевых продуктов, определял содержание серы в светильном газе. Он был инициатором создания в городе в 1896 г. аналитической лаборатории контроля качества пищевых продуктов, которой руководил В. М. Петриев (Петриашвили).

Химический отдел существовал и в Русском техническом обществе, при котором в 1893 г. была открыта химическая лаборатория. В составе комиссии, руководившей лабораторией, были ученые-химики А. А. Вериго, П. Г. Меликишвили, Ю. П. Струнке, С. М. Танатар и др.

Лаборатория ежегодно выполняла множество анализов железных руд, известняков, глин, гипса, воды, оливкового масла, вин, серы, муки, сплавов, керосина и других веществ.

Большой вклад в аналитическую и прикладную химию внес П. Г. Меликишвили (экстраординарный профессор кафедры агрохимии — 1887 г., заведующий кафедрой химии университета — 1896 г., за совместный труд с будущим академиком Л. В. Писаржевским «*О перекисях надкислот*» удостоен Петербургской Академией наук Большой премии им. Ломоносова — 1900 г.). Позже П. Г. Меликишвили был профессором Одесских Высших женских курсов, где заведовал лабораториями качественного и количественного анализа. На осно-

вании этих исследований им был сделан вывод о связи химического состава зерна пшеницы с почвенными условиями, проведены детальные химические анализы метеоритов, открыты новые качественные реакции на ниобий, тантал, молибденовую кислоту, разработана методика определения фосфорной кислоты.

В 1910 г. профессор С. М. Танатар написал учебник по качественному анализу, а ученик П. Г. Меликишвили — профессор Е. С. Бурксер (1887–1965) создал первую в России химико-радиологическую лабораторию, положившую начало созданию нового химического учреждения в Одессе.



Евгений Самойлович Бурксер
4.08.1887–25.05.1965

Е. С. Бурксер родился в семье врача. После окончания Ришельевской гимназии в 1904 г. поступил на естественное отделение физико-математического факультета Новороссийского университета, с третьего курса вынужден был уйти как участник студенческого революционного движения. Затем учился в Сорбонне, где познакомился с Марией Склодовской-Кюри и ее работами по радиоактивности. В Одессу вернулся в 1907 г. и в 1909 г. окончил Новороссийский университет с дипломом I степени.

Задачей химико-радиологической лаборатории было изучение состава и радиоактивности минералов, природных вод и лечебных грязей юга России. Выполненные работы привели к улучшению методов определения следов радия, тория и радона.

Высокую оценку работе лаборатории давал выдающийся ученый академик В. И. Вернадский, который оказывал ей всяческую поддержку. В 1939 г. Владимир Иванович писал: «...Е. С. Бурксер впервые дал количественное определение содержания радия в живых организмах... тория в каменных углях... разработал новые методики определения рубидия и цезия. Большое научное, бальнеологическое и промышленное значение имеют работы проф. Е. Бурксера для познания лечебных грязей, озерных и морских вод, минеральных ис-

точников. Он дал точные данные для геохимии щелочных металлов, бора, брома, йода».

Химико-радиологическая лаборатория была инициатором издания первого в России специализированного периодического издания, посвященного проблеме радиоактивности. В 1911–1913 годах было опубликовано шесть выпусков «*Трудов химической и радиологической лаборатории*» под редакцией Е. С. Бурксер.

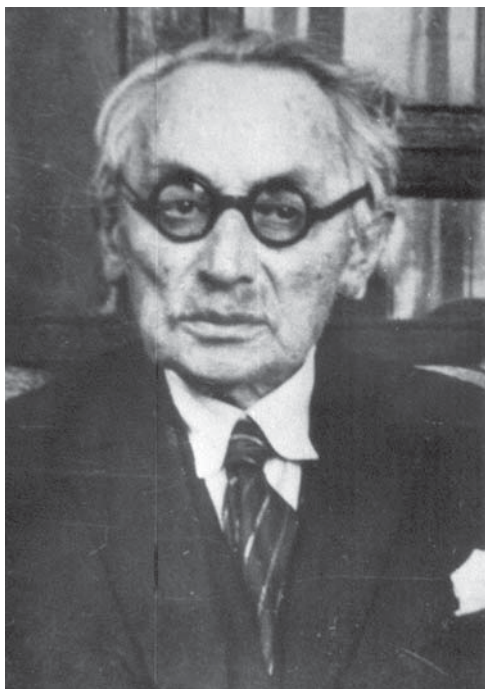
С 1915 года Е. С. Бурксер со своей супругой В. В. Бурксер начал работы по определению радиоактивности атмосферы. Многолетняя их работа в Одессе (а в 30–40-е годы — в Киеве, в Институте геологических наук АН УССР) в этом направлении завершилась изданием книги «*Аэрохимические исследования на Украине*» (1951).

Работы Е. С. Бурксер и его сотрудников (В. Л. Мильчевская, Р. В. Фельдман, С. Р. Рублев и др.) по аналитической химии редких щелочных металлов — лития, рубидия и цезия — в послереволюционные годы способствовали успешному поиску источников сырья для промышленности этих редких металлов, была организована добыча солей лития из сподумена, а также рубидия и цезия из лепидолита.

В советское время Одесская химико-радиологическая лаборатория претерпела ряд преобразований. В 1921 г. она превратилась в Институт прикладной химии и радиологии, который в 1926 г. получил название «Химико-радиологический институт». Директором института был Е. С. Бурксер (с 1925 г. — член-корреспондент АН УССР). В 1933–1937 гг. он читал специальный курс по радиоактивности, радиоэлементам, геохимии и неорганической химии в Одесском университете.

В 1932 г. институт был преобразован в филиал Государственного научно-исследовательского и проектного института редких металлов (г. Москва) — Укргиредмет. Основной его деятельностью стала химия и технология редких металлов. В 1957 г. Укргиредмет перешел в систему Академии наук УССР и стал Лабораториями Института общей и неорганической химии АН УССР, которые в 1977 г. были преобразованы в Физико-химический институт АН УССР; в 1984 г. институту было присвоено имя академика АН Украины А. В. Богатского. В этом учреждении в 30–50-е годы сформировалась Одесская комплексная школа химиков-аналитиков (ОКШХА).

Основной вклад в становление и развитие ОКШХА внесли известные химики-аналитики А. С. Комаровский (1865–1956), Н. С. Полуэктов (1910–1986), В. А. Назаренко (1908–1991), Н. Ф. Захария (1910–1988), их ученики и последователи.



Абрам Семенович Комаровский
6.12.1865–25.05.1956

Абрам Семенович Комаровский родился в Одессе, в г. Николаеве окончил классическую гимназию и поступил в Московский университет на естественное отделение физико-математического факультета. В 1888 г. за участие в «студенческих беспорядках» был исключен из университета и отдан под надзор полиции, а высшее образование получил в Швейцарии: окончил в 1892 г. Цюрихский политехникум, где работал у Ганга, Лунге, Тредвелла. Работал в Бернском университете у Ст. Костанецкого, где в 1893 г. защитил диссертацию на степень доктора философии. С 1897 г. А. С. Комаровский работал в основанной А. А. Вериго в Одессе Централь-

ной лаборатории Министерства финансов России.

Здесь он открыл реакцию ароматических альдегидов с высшими спиртами (реакция Комаровского), на основании которой был разработан широко используемый многие десятилетия в разных странах колориметрический метод определения высших спиртов в этиловом спирте и вине. В 1910–1911 гг. А. С. Комаровский дважды избирался приват-доцентом Новороссийского университета, однако попечитель Одесского учебного округа не утверждал этих решений. Педагогическая и научная деятельность ученого после 1917 года продолжалась сначала в Одесском университете, а затем в ряде других вузов Одессы, в частности, в Химико-фармацевтическом институте. В 1931 г. он перешел работать в Укргиредмет. Абрам Семенович был прекрасным педагогом. В числе многих его учеников такие известные химики-аналитики, как профессора И. М. Коренман, В. А. Назаренко, Н. С. Полуэктов, В. Т. Чуйко.

А. С. Комаровский (вместе с Файглем, Белчером и др.) состоял членом Международной комиссии по проверке новых аналитических реакций и реактивов, которая в 1938 г. выпустила свой первый отчет, единственный экземпляр его сохранился в Одессе в библиотеке ФХИ. Он перевел на русский язык и редактировал более 10 учебников, руководств и монографий по аналитической химии, в том числе

знаменитый учебник своего учителя Ф. Тредвелла «Курс аналитической химии».

В 30-е годы Укргиредмет стал в нашей стране одним из первых центров, где начались систематические исследования по применению новых органических реактивов в аналитической химии. А. С. Комаровский и Н. С. Полуэктов предложили около 20 чувствительных капельных реакций на кальций, ванадий, медь, бериллий, бор, индий, германий, молибден и др. элементы. Впервые были использованы для фотометрического определения: калия — дипикриламин (реакция вошла в энциклопедические издания), бора — Н-резорцин; германия, олова, тантала, скандия, ниобия — триоксифлуороны; тантала — основные красители. М. Я. Шапиро предложены реакции для определения малых количеств золота, палладия и платины.

Для обнаружения рения Н. С. Полуэктовым была предложена каталитическая реакция восстановления теллура (VI) хлоридом олова (II), катализируемая рением (III). Это была одна из первых каталитических реакций, используемая в аналитической химии. На ее основе разработан колориметрический метод определения субмикrogramмовых количеств рения.

В Укргиредмете в 1935 г. впервые в СССР было организовано экспериментальное производство отечественных полярграфов, а в следующем году были проведены Всесоюзные курсы по подготовке специалистов в области полярграфии.

В предвоенные годы большая работа была проведена В. А. Назаренко и Н. С. Полуэктовым по созданию методов качественного и количественного полумикрохимического определения редких и рассеянных элементов в минералах и рудах. В период Великой Отечественной войны оба ученых были призваны в Красную Армию. Благодаря настойчивой заботе профессора А. С. Комаровского в г. Томске в 1943 г. вышла в свет их первая книга: В. А. Назаренко, Н. С. Полуэктов *«Краткое руководство по качественному и количественному анализу руд и минералов в полевых условиях»*.



Николай Сергеевич Полуэктов
26.10.1910–15.04.1986

В этом направлении работа проводилась и в послевоенное время. Разработанные методики полумикрохимического анализа нашли широкое применение в практике химических лабораторий геологических служб. В 1950 г. В. А. Назаренко и Н. С. Полуэктовым была издана монография «*Полумикрохимический анализ минералов и руд*», которая переведена на китайский и венгерский языки. А годом раньше в Госхимиздате (Москва) в переводе с английского на русский В. А. Назаренко и Н. С. Полуэктова вышла книга Е. Б. Сендэла «Колориметрическое определение следов металлов», ставшая в те годы настольной книгой многих химиков-аналитиков.

На следующем этапе развития ОКШХА стали интенсивно развиваться оптические методы анализа: обычной и производной спектрофотометрии, люминесценции, атомной абсорбции, атомно-эмиссионной спектроскопии — применительно к аналитической химии редких и рассеянных металлов, определению их макро- и микроколичеств. Работы с применением радиоизотопов (Н. С. Полуэктов с сотрудниками), выполненные в 50–60-е годы, имели эпизодический характер и относились к аналитической химии Zr, Hf, Th и Y (эти работы в 1955 году отмечены премией 1-й степени Президиума АН СССР).

Существенную роль в решении проблемы производства полупроводникового элемента — германия в нашей стране сыграли методы аналитического контроля на всех стадиях его производства, разработанные в Укргиредмете под руководством В. А. Назаренко. Были решены многие важные вопросы аналитической химии германия применительно к анализу его высокочистых соединений. Созданы новые методики фотометрического и люминесцентного определения микропримесей олова, кремния, мышьяка, ниобия, тантала, молибдена, вольфрама, ванадия и других элементов в металлическом германии, в ряде других веществ высокой чистоты, обладающих полупроводниковыми свойствами. Титриметрические методы определения макроколичеств германия и фотометрические способы определения его микроколичеств включены в ГОСТы и ТУ. Наряду с другими участниками решения проблемы по организации производства германия В. А. Назаренко был удостоен государственной премии СССР (1952 г.).

Обобщению собственного и мирового опыта в области аналитической химии германия посвящена монография В. А. Назаренко (*Аналитическая химия германия*. — М.: Наука, 1973, на английском языке

издана в США в 1975 г.). В. А. Назаренко с сотрудниками разработана методология исследования реакций высокозарядных ионов металлов с полифункциональными органическими реагентами. Названный в литературе «метод Назаренко» основан на изучении влияния концентрации ионов водорода на выход комплексного соединения и позволяет устанавливать вид и заряд координирующих ионов металла и органического реагента. Систематически эти вопросы, наряду с возможностями аналитического использования реагентов оксиксантинового класса, рассмотрены в книге В. А. Назаренко и В. П. Антоновича «*Триоксифлуороны*» (М.: Наука, 1973), которой начата серия монографий Научного совета по аналитической химии АН СССР «Аналитические реагенты».

Идеология «метода Назаренко» легла в основу метода конкурирующего лиганда для определения констант мономерного гидролиза катионов. В. А. Назаренко с сотрудниками определены в широком интервале значений ионной силы раствора константы гидролиза ионов Al, Ga, In, Tl(III), Sc, Ti(IV), Sn(IV), Zr, Hf, Ge(IV), Sb(III), Bi(III), Mo(VI), W(VI), Te(IV). Эти результаты обобщены в книге В. А. Назаренко, В. П. Антоновича и Е. М. Невской «Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах» (М.: Атомиздат, 1979).

Первые работы по использованию поверхностно-активных веществ (ПАВ) в спектрофотометрическом анализе у нас в стране на примере реакций лантанидов с трифенилметановыми красителями выполнены Н. С. Полуэктовым с учениками. В работах В. А. Назаренко, В. П. Антоновича в результате изучения механизма влияния ПАВ разной природы на реакции сильно гидролизующихся ионов металлов с 2, 3, 7- и 3, 4, 5-триоксифлуоронами показана важная роль мицеллообразования в процессах, предотвращающих агрегацию труднорастворимых окрашенных комплексов — аналитических форм, улучшающих чувствительность фотометрического анализа и открывающих новые возможности повышения селективности. Эти и другие вопросы применения ПАВ в анализе обобщены в книге В. П. Антоновича, О. В. Манджгаладзе и М. М. Новоселовой «*Применение ПАВ в фотометрических методах анализа*» (Тбилиси: Изд-во ТГУ, 1983).

Впервые в СССР Н. С. Полуэктовым поставлены и решены проблемы пламенно-фотометрического анализа. Выполнены пионерские работы в области теории этого метода. Выяснен механизм взаимного влияния элементов, которые приводят к усилению или ослаблению интенсивности излучения свободных атомов элементов

в пламени. Установлены закономерности такого влияния для щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов (РЗЭ) при их взаимном присутствии в исследуемых растворах. Объяснен так называемый анионный эффект, проявляющийся в снижении интенсивности излучения элементов при введении в пламя неорганических кислот и их солей, а также причины аномального возбуждения РЗЭ иттриевой подгруппы во внутреннем конусе ацетилено-воздушного пламени.

На основании проведенных теоретических исследований разработано большое число методик, нашедших применение в практике лабораторий, занимающихся анализом минералов и руд, технических материалов, химических реактивов. Работы этого направления обобщены в монографии Н. С. Полуэктова «*Методы анализа по фотометрии пламени*» (1-е издание — 1959, 2-е издание — 1967), которая переведена на английский, польский и сербско-хорватский языки. Широкое использование пламеннофотометрических методов анализа для определения отдельных элементов или их групп нашло отражение в монографиях: Н. С. Полуэктова, Л. И. Кононенко «*Спектрофотометрические методы определения индивидуальных редкоземельных элементов*» (Киев: Наукова думка, 1968); Н. С. Полуэктова, С. Б. Мешкова, Е. Н. Полуэктова «*Аналитическая химия лития*» (М.: Наука, 1975); Н. С. Полуэктова, В. Т. Мищенко, Л. И. Кононенко, С. В. Бельтюкова «*Аналитическая химия стронция*» (М.: Наука, 1978).

Успешно занимаясь атомно-абсорбционным анализом, Н. С. Полуэктова, Ю. В. Зелюкова и Р. А. Виткун разработали метод определения ртути, который в мировой практике получил название метода «холодного пара». На базе этого метода создана простая аппаратура для экспрессного и высокочувствительного определения ртути в объектах окружающей среды, в промышленной и сельскохозяйственной продукции. В странах СНГ такие приборы используются под названием «Юлия-2» и «Юлия-2К». Метод широко применяется в экологических исследованиях.

Широкому применению спектрофотометрических методов определения РЗЭ в растворах их простых солей и комплексных соединений способствовали работы Н. С. Полуэктова и его сотрудников. Ими разработаны высокоселективные и высокочувствительные методы определения отдельных РЗЭ как при использовании индивидуальных полос поглощения их ионов, так и при применении окрашенных реагентов.

Значительному повышению селективности определения различных лантанидов, а также U(IV) в сложных смесях металлов служат работы, выполненные с применением производных спектров соединений этих ионов.

В работах Н. С. Полуэктова большое развитие получили люминесцентные методы определения редкоземельных элементов в растворах комплексов и в твердых матрицах — кристаллофосфорах, изучены теоретические основы этих методов анализа. Разработаны методики высокоселективного и высокочувствительного определения отдельных металлов этой группы, нашедшие применение в анализе разнообразной редкометалльной продукции, в том числе при анализе высокочистых веществ.

Разработки по определению РЗЭ с применением кристаллофосфоров обобщены в монографии: Н. С. Полуэктова, Н. П. Ефрюшина, С. А. Гава «*Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров*» (Киев: Наукова думка, 1976).

Явление сенсбилизации люминесценции ионов РЗЭ в растворах комплексных соединений с органическими лигандами применено для решения обратной задачи — определения органических соединений по люминесценции ионов РЗЭ. Разработаны методы определения важнейших биологически активных веществ — катехоламинов и лекарственных препаратов.

Н. С. Полуэктовым с сотрудниками впервые изучены некоторые теоретические основы спектрофотометрических и люминесцентных методов определения редкоземельных элементов. Большое число работ посвящено исследованию влияния различных факторов на интенсивность и положение спектров поглощения и люминесценции в растворах комплексов, соответствующих сверхчувствительным переходам ионов лантанидов. Выяснена зависимость этих характеристик от количества координированных ионом металла молекул лигандов, диэлектрической проницаемости растворителя, поляризуемости, констант кислотной диссоциации молекул лигандов и др. Установлено, что в растворах одноптипных комплексов РЗЭ влияние поля лигандов одинаково проявляется как в спектрах поглощения, так и в люминесценции. Показана связь интенсивности сверхчувствительных переходов трехвалентных ионов элементов с родом уровня возбужденного состояния. Установлены зависимости между интенсивностью люминесценции и концентрацией ионов-активаторов, закономерности гашения люминесценции одних РЗЭ

другими как в растворах комплексов, так и в кристаллофосфорах. Рассчитана эффективная длина активного слоя кристаллофосфоров при регистрации люминесценции. Изучены вопросы сенсibilизации люминесценции ионов РЗЭ катионами основы кристаллофосфоров с целью снижения предела их обнаружения. В растворах оксикарбоновых кислот изучены полиядерные комплексы, образуемые не только ионами различных РЗЭ, но и катионами таких металлов, как Al(III), Ti(IV), Th(IV), Zr(IV), Ge(IV) и др. Выведены простые уравнения, учитывающие вклады спиновых и орбитальных квантовых чисел основных состояний атомов, ионов и молекул в величины соответствующих физико-химических свойств соединений РЗЭ (потенциалы восстановления, константы устойчивости, температуры плавления, параметры кристаллической решетки и др.). С помощью такого подхода к описанию физико-химических свойств объяснены закономерности их изменения в естественном ряду РЗЭ, предсказаны свойства неизученных соединений некоторых металлов ряда РЗЭ.

Последней публикацией, обобщающей достижения ОКШХА в разработке спектрофотометрических и люминесцентных методов определения лантанидов, стала монография: Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, Н. П. Ефрюшина, С. В. Бельтюкова «Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов» (Киев: Наукова думка, 1989).

Жизнь и деятельность Н. С. Полуэктова освещены в библиографическом издании: В. Т. Мищенко, Н. А. Назаренко «Николай Сергеевич Полуэктов» (Киев: Наукова думка, 1986), в посмертном издании избранных трудов: Н. В. Полуэктов «*Спектроскопия в координационной и аналитической химии*» (Киев: Наукова думка, 1990). Там же представлен перечень научных трудов ученого.

Составной частью достижений ОКШХА являются теоретические и практические разработки в области атомно-эмиссионного спектрального анализа, выполненные Н. Ф. Захарией и его учениками. Проведены пионерские работы в области изучения и применения химических реакций в плазме дугового разряда.

В конце 40-х и в 50-е годы были разработаны методы количественного спектрального анализа руд, минералов и продуктов их первичной переработки на содержание большого числа элементов (редких щелочных, РЗЭ, бериллия, германия, галлия, индия, таллия, олова, циркония, гафния, ниобия, тантала, теллура, селена и др.).

Успешное развитие этих методов анализа основывалось на новых оригинальных научных концепциях о способах управления процессами спектрального анализа, обеспечивающих высокую надежность и чувствительность его результатов. Большое внимание уделялось метрологии атомно-эмиссионного анализа. Разработанные методы нашли применение во многих производственных и исследовательских лабораториях. Н. Ф. Захария и его сотрудники принимали участие в организации спектральных лабораторий на обогатительных фабриках и заводах страны, оказывали практическую помощь в деятельности спектральных лабораторий на промышленных предприятиях Одессы.

Второе направление, в котором работала лаборатория (а затем отдел) спектрального анализа, — разработка аналитического контроля производства высокочистых веществ на основе редких металлов. Были созданы методы прямого спектрального и химико-спектрального определения значительного числа примесей элементов в технических, чистых и особо чистых металлах (РЗЭ, металлы подгруппы титана и ванадия) и их соединениях, в промышленных концентратах, был налажен контроль разделения металлов, близких по своим химическим свойствам (тантал — ниобий, РЗЭ, гафний — цирконий). Успешному решению практических задач способствовали глубокие разработки процессов, происходящих в анализируемой пробе при ее испарении в дуге. Разработана общая методология атомно-эмиссионного определения индивидуальных РЗЭ в растворах, где они могут присутствовать в различных концентрациях и комбинациях. Такой подход позволил успешно решить задачу определения редкоземельных и других элементов в люминофорах, оптических материалах и др. Эти работы выполнены под руководством кандидата технических наук Л. И. Карпенко (1925–1989).

С середины 70-х годов под руководством Н. Ф. Захарии спектроскописты ОКШХА начали заниматься созданием государственных стандартных образцов (ГСО) состава различных материалов, а также растворов солей металлов, предназначенных для градуировки аналитических приборов и контроля правильности результатов анализа. Первые 17 типов разработанных стандартных образцов (Н. А. Пшетаковская) предназначались для аналитического контроля разделения циркония и гафния.

С 1985 г. это направление получило дальнейшее развитие в Специальном конструкторско-технологическом бюро с опытным производ-

ством НТК «ФХИ АН Украины» (А. П. Рубель, Н. А. Пшетаковская, Л. И. Ковальчук, Т. Н. Ковальчук), где организовано серийное производство ГСО состава растворов металлов и неметаллов, органических веществ. Разработаны и выпущены для широкого использования (И. А. Беленькая) 15 ГСО состава растворов пестицидов и фенолов.

В рамках ОКШХА защищено 12 докторских и около 100 кандидатских диссертаций, опубликовано 16 монографий, часть из которых переведена и издана за рубежом, сотни научных статей. Ряд разработок защищен авторскими свидетельствами СССР, патентами Украины, отмечены медалями ВДНХ СССР. Ученые — воспитанники ОКШХА — работают в НИИ и вузах не только Одессы, но и в городах России, Молдавии, Грузии, Вьетнама.

Н. С. Полуэктов был избран академиком АН УССР, а В. А. Назаренко — членом-корреспондентом той же Академии, ему присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки УССР». Их научная деятельность отмечена государственными наградами СССР.

В настоящее время в ФХИ АН Украины функционирует отдел аналитической химии и физико-химии координационных соединений (руководитель д. х. н., профессор В. П. Антонович).

В отделе продолжают работы в области аналитической химии редких элементов, спектрофотометрических, люминесцентных, атомно-абсорбционных методов анализа, фармацевтического и вещественного анализа. Уделяется большое внимание метрологическому, методическому и аппаратурному обеспечению аналитического контроля загрязнений объектов окружающей среды.

(Антонович В. П., Мищенко В. Т. Аналитическая химия // Очерки развития науки в Одессе. — Одесса: Титул, 1995. — С. 90–105).

2.2. ВАСИЛИЙ АНДРЕЕВИЧ НАЗАРЕНКО

Василий Андреевич Назаренко родился 24 августа 1908 г. в г. Чигирине (ныне Черкасская обл.) в крестьянской семье. В 1924 г. окончил Чигиринскую школу-семилетку, в 1927 г. Черкасскую среднюю сельскохозяйственную школу, в 1931 — Одесский химико-фармацевтический институт по специализации фармакохимия.

С апреля 1931 по 1938 работал судебным химиком в Одесской областной судебной медицинской лаборатории.

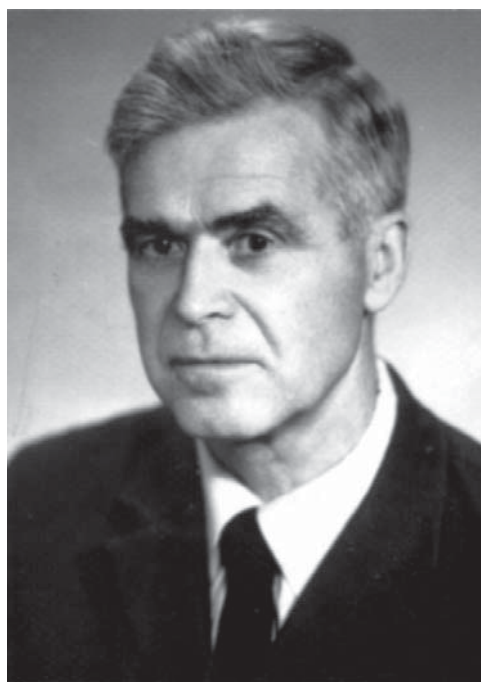
С февраля 1933 начал работать химиком в Укргиредмете и все последующие годы (до 15 августа 1991 г.) трудился в этом учреждении (с 1957 г. — Одесские лаборатории ИОНХ АН УССР, с 1977 г. — Физико-химический институт АН УССР).

С июня 1941 г. по сентябрь 1945 г. находился в действующей армии, все военные годы — участник боевых действий. Окончил войну капитаном, помощником начальника химотдела 65-й армии. Награжден боевыми орденами и медалями.

Кандидатскую диссертацию защитил в 1946 г. в Одесском университете, докторскую — в 1960 г. в ГЕОХИ АН СССР. В 1952 г. В. А. Назаренко была присуждена государственная премия СССР, в 1970 г. — звание заслуженного деятеля науки УССР. В 1972 г. его избрали членом-корреспондентом АН УССР.

Библиография В. А. Назаренко [1] включает 466 публикаций, первая из которых относится к 1934 г., последняя — к 1990 г. В этом списке 5 монографий [2–6], 14 больших обзоров, статьи, авторские свидетельства, тезисы докладов. Среди его учеников 2 доктора и 35 кандидатов химических наук.

Решающее влияние на профессиональную судьбу и область научных интересов Василия Андреевича оказал его учитель, профессор Химфарминститута Абрам Семенович Комаровский, который привлек способного студента (вместе с будущими известными советскими химиками-аналитиками: Н. С. Полуэктовым, И. М. Коренманом, В. Т. Чуйко) к исследованиям аналитических реакций ионов элементов (прежде всего, редких металлов) с органическими реагентами, работам в области анализа горных пород, руд и минералов. В русле этого приоритетного для тех лет научного направления выполнены первые работы В. А. Назаренко, посвященные определению бериллия с хинализарином, углерода в углистых колчеданах, серы в сульфидных рудах, циркония, ванадия, бора в золах каменных углей; создана походная лаборатория, получившая одобрение самого А. Е. Ферсмана.



Василий Андреевич Назаренко
24.08.1908–15.08.1991

В 1943 г. в Томске профессор А. С. Комаровский издает первую книгу своих учеников по анализу руд и минералов в полевых условиях [2]. Уместно отметить, что и сегодня аналитика «в поле» относится к числу актуальных направлений, прежде всего экомониторинга. Вторая книга А. Назаренко и Н. С. Полуэктова по этой тематике [3] была в 50-е годы в СССР единственным и наиболее полным руководством по анализу геохимических объектов. Вскоре она была переведена на венгерский (1952 г.) и китайский (1954 г.) языки.

Уже тогда были сделаны заключения о необходимости повышения избирательности аналитических реакций путем рационального сочетания методов отделения и определения металлов, о принципиальной роли процедур вскрытия проб руд и минералов, исключающих потери определяемых элементов. Сегодня эти тезисы совершенно очевидны, но за их простотой — огромный труд многих аналитиков, в том числе В. А. Назаренко и его сотрудников.

В послевоенные годы несколько лабораторий Укргиредмета были заняты созданием технологии получения германия, важного элемента полупроводниковой техники. Прежде всего необходимо было установить отечественные сырьевые источники германия. Для этого крайне важны чувствительные, селективные и надежные методы определения германия в каменных и бурых углях, торфах, сланцах, рудах разных металлов. Наиболее эффективным оказался фотометрический фенилфлуороновый метод, разработанный В. А. Назаренко и Н. В. Лебедевой, ставший классическим.

В результате систематических исследований комплексообразования германия с о-дифенолами (с А. М. Андриановым) и полиолами (с Г. В. Флянтиковой) впервые разработаны прецизионные методики титриметрического определения высоких содержаний германия в концентратах, надсмольных водах коксохимических заводов (основной источник германиевого сырья), основанные на использовании сильной комплексной трипирокатехингерманиевой кислоты. К числу ярких достижений В. А. Назаренко необходимо отнести впервые предложенную в 1964 г. (совместно с Н. В. Лебедевой и Л. И. Винаровой) комплексометрию германия [7]. Здесь нашло подтверждение его обоснование возможности реакций катионных гидроксокомплексов германия с органическими реагентами в сильноокислых средах. Не случайно методика титриметрического определения германия с помощью ЭДТА включена в новое издание учебника по аналитической химии редких элементов [8].

Для системы аналитического контроля германиевого производства под руководством В. А. Назаренко разработаны десятки новых методик определения микропримесей олова, сурьмы, бора, кремния, молибдена, вольфрама, ванадия, алюминия, галлия, индия, серы, мышьяка в различных природных и технических продуктах, в том числе в особо чистых соединениях германия.

Решение задач аналитического контроля технологии получения германия послужило началом цикла работ в области анализа других полупроводниковых материалов и веществ высокой чистоты, аналитической химии редких элементов. При активном участии В. А. Назаренко в те годы создавалась техника и технология анализа высокочистых веществ. Вначале кустарно, а затем массово изготавливали кварцевые и фторопластовые делительные воронки, аппараты для дистилляции кислот и очистки реактивов, боксы из оргстекла и т. д.

Прежде всего работы в этом направлении обеспечили методической базой аналитический контроль качества германия, кремния и их соединений, других полупроводниковых материалов. В общепланетарном плане предметно было показана роль «холостого» опыта, необходимость использования очищенных реактивов, работы в чистых помещениях, практическая невозможность определения менее 10^{-4} % таких распространенных элементов, как железо, кремний и др.

И сегодня, читая фундаментальные сборники обзоров и статей по аналитической химии редких элементов [9], веществ высокой чистоты [10], сборники научных трудов Гиредмета, удивляешься количеству, уровню и разнообразию методик анализа, разработанных в лаборатории под руководством В. А. Назаренко Н. В. Лебедевой, С. Я. Винковецкой, М. Б. Шустовой, Е. А. Бирюк, Г. Я. Ягнятинский, Р. В. Равицкой, Г. В. Флянтиковой, и включенных в ГОСТы, ТУ.

Только в 1973 г. В. А. Назаренко обобщил работы по германиевой тематике в монографии «*Аналитическая химия германия*» [5]. В 1975 г. книгу издали в США. В те годы отдел официально считался ведущим в стране в области химии германия. Книжки, диссертации, статьи, обзоры отечественных «германистов» присылали на отзывы, рецензии, заключения В. А. Назаренко.

Существенно, что при решении сугубо прикладных задач аналитики оказались вынуждены заняться фундаментальными вопросами теории ионных равновесий, химизма взаимодействия высокозарядных ионов металлов с полифункциональными органическими реагентами, устойчивости комплексов, выступающих в качестве ана-

литических форм, природы их окраски. В. А. Назаренко был одним из первых аналитиков, который не только понимал важность перечисленных задач, но и пытался их решить. Здесь уместно вспомнить метод Назаренко [11], который позволял по зависимости светопоглощения комплекса от рН среды устанавливать число вытесненных протонов из молекулы реагента и характер его циклообразующей группировки, форму гидроксокомплекса металла в аналитической форме. На целом ряде систем школой В. А. Назаренко доказано, что высокая контрастность реакций ионов металлов с оксиазореагентами определяется хинонгидразонной таутомерией лигандов.

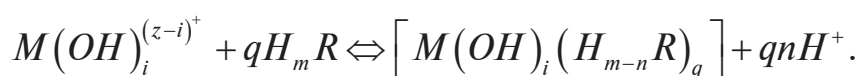
При установлении химизма реакций ионов металлов с различными органическими реагентами В. А. Назаренко была обнаружена возможность решения обратных задач и разработан спектрофотометрический метод определения констант моноядерного гидролиза высокозаряженных катионов. При использовании различных систем металл — реагент были определены константы образования гидроксокомплексов ионов Zn (II), Sc (III), Al (III), Ga (III), In (III), Tl (III), Ti (IV), Zr (IV), Hf (IV), Ge (IV), Sn (IV), Bi (III), Sb(III), Mo(VI), W(VI). Систематизация огромного массива полученных данных позволила впервые обнаружить связь между электронно-донорной способностью нейтральных атомов металлов (их ионизационными потенциалами) и кислотными свойствами их гидратированных катионов (константами гидролиза). Необходимо отметить, что полученные в результате этих работ знания гидролитического поведения химических форм элементов оказались востребованными для обоснования условий приготовления и хранения растворов стандартных образцов состава ионов металлов. Эти работы обобщены в монографиях [4; 6].

В 70-е годы Василий Андреевич много и плодотворно работает в области рационального сочетания методов отделения и определения редких элементов. Нужно отметить первые в мире работы по экстракции триоксифлуороновых комплексов (совместно с М. Б. Шустовой, Е. И. Шелихиной, Г. Я. Ягнятинской, Ю. П. Чухрием), пионерские исследования экстрагирующихся ионных ассоциатов основных красителей с комплексными анионами, образованными ионами металлов с производными пирокатехина и оксиантрахинонами (совместно с Н. В. Лебедевой, Л. И. Винаровой, Г. В. Флянтиковой, Е. А. Бирюк).

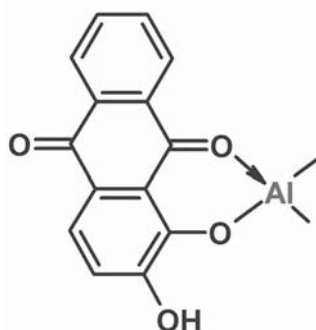
Признавая прикладной характер аналитической химии, первоочередную необходимость решения практических задач геологии, металлургии, электроники, материаловедения, Василий Андреевич

всегда стремился понять и объяснить природу используемых в аналитике эффектов. Одним из первых он обратил внимание на роль защитных коллоидов в стабилизации агрегативной устойчивости окрашенных аналитических форм. В работах учеников В. А. Назаренко была показана решающая роль диспергирования мицеллами ПАВ агрегатов труднорастворимых окрашенных комплексов в усилении их светопоглощения [12].

Некоторые вопросы теории действия органических аналитических реагентов, поставленные В. А. Назаренко, и сегодня не решены окончательно. Рассмотрим в общем виде реакцию взаимодействия иона металла с органическим реагентом:



Почему значения рН оптимального выхода комплексов, например, фенилфлуорона с некоторыми ионами металлов не просто существенно различны, но и близки к показателям первых констант гидролиза соответствующих катионов: для Ti (IV), Zr (IV) — рН=1, для Ga (III) — рН=3, для Zn (II) — рН=7? Означает ли это, что гидролиз иона металла не конкурирует, а способствует комплексообразованию с H_mR ? Доказательства или опровержения такого допущения пока не получены. Понятно, что оптимальные условия таких реакций существенно зависят от устойчивости образующегося комплекса. Но как правильно рассчитать равновесную концентрацию полифункционального лиганда, необходимую для определения константы устойчивости? Отнесем этот вопрос к комплексу алюминия (циркония, скандия...) с ализарином (1,2-диоксиантрахиноном),



в котором 2-ОН-группа в комплексообразовании не участвует, но в свободном реагенте диссоциирует раньше, чем 1-ОН-группа ($pK_1=7,5$; $pK_2=11,8$). Из приведенной (и доказанной) формулы следует необходимость расчета равновесной концентрации аниона али-

зарина, ионизованного на 1-ОН-группе. Надо ли и как учесть в схеме расчета ионизацию реагента на 2-ОН-группе? И сегодня на этот вопрос нет четкого ответа.

В результате возникает совершенно крамольный вопрос: а надо ли устанавливать константы устойчивости металлокомплексов органических аналитических реагентов? Судя по тому, что большинство фотометрических аналитических форм термодинамически не охарактеризовано, многие аналитики склоняются к отрицательному ответу. Может, поэтому число работ в области органических аналитических реагентов на ионы металлов неуклонно сокращается?

Реально оценивая новые возможности и перспективы разных методов атомного спектрального анализа, учитывая принципиальные ограничения теории действия органических аналитических реагентов, Василий Андреевич неоднократно говорил на различных конференциях о грядущей стагнации этого раздела аналитической химии, в котором он сам был ведущим специалистом.

Но не только положение признанного авторитета в области аналитической химии, научные и государственные «эполеты» сделали его звездой первой величины в сообществе аналитиков. Это был обаятельный, ярко талантливый и разнообразно одаренный человек, который сам создал себя. Интеллигент в первом поколении, он был удивительно широко образован не только в химии, но и в почвоведении, фармации, геохимии. Свободно читал на польском, немецком, английском и французском языках, никогда специально эти языки не изучая.

Любил и превосходно знал историю. В любом возрасте мог часами рассказывать историю дома Романовых, Ватикана, походов Александра Македонского, христианства и многое другое. Великолепно знал художественную литературу. Обладая уникальной памятью, мог читать наизусть десятки стихотворений А. Блока, которого боготворил. В 82 года без напряжения декламировал огромные куски из «Мцыри». Из поэтов любил Лесю Украинку, Рыльского, Рильке, ценил Твардовского. Из прозаиков больше всего ценил Фолкнера и Достоевского, с уважением относился к Гайдару, Быкову, Айтматову, Бакланову, но резко критиковал Горького, Маяковского, Евтушенко.

В музыке признавал классику, оперу, но не любил балет. Из художников высоко ценил Ге, Иванова, Сурикова, но был равнодушен к импрессионистам.

В оценках людей, жизненных ситуаций, событий был резок и пристрастен, наверное, не всегда справедлив. Но в науке — безукоризненно честен и объективен. Зная это, ему часто присылали статьи из научных журналов, диссертации из ВАК, если у авторов и рецензентов возникали споры. Чувство личной неприязни никогда не отражалось на его решениях как оппонента, рецензента, члена специализированных советов, редколлегии.

Спокойно, с достоинством нес груз многих титулов. Известный ученый, лауреат, заслуженный деятель, член-корреспондент Василий Андреевич был естественно демократичен. Уважительно и терпеливо выслушивал лаборанта и академика, но мог без скидок на регалии нелицеприятно высказать свое негативное отношение к начальству.

В коллективе, которым он много лет руководил, никогда не возникали национальные недоразумения. Украинец по национальности, Василий Андреевич всегда был интернационален по своей сути. Его ученики, как постоянные сотрудники, так и аспиранты, соискатели из разных городов страны, русские, украинцы, евреи, армяне, грузины, азербайджанцы, молдаване всегда чувствовали и поддерживали дружелюбную и творческую атмосферу в отделе.

Жизненный путь В. А. Назаренко не был легким. В 1922 г. руководитель Химико-радиологической лаборатории (в 1932 г. преобразована в Укргиредмет) Е. С. Бурксер в одном из отчетов написал: «...несмотря на весь ужас жизни, работы лаборатории... не прервались, но шли научные исследования» [13]. Многие «ужасы жизни», связанные с общественно-политическими катаклизмами в стране, непосредственно коснулись и Василия Андреевича. Достаточно упомянуть постоянную бедность лабораторий, военные годы, выход из окружения в первые месяцы войны, увольнение жены Л. С. Шварцбурд в период «дела врачей». Он никогда не обсуждал причины, по которым не стал членом партии. Но гражданином своей страны был достойным. В нем был стержень, который не позволял сгибаться от ударов судьбы и политической конъюнктуры. Этим стержнем была работа. Трудная, творческая, напряженная, не всегда благодарная, но интересная и нужная.

В нашей памяти Василий Андреевич всегда останется светлым человеком, яркой творческой личностью, настоящим ученым, мудрым учителем, доброжелательно-строгим руководителем, справедливым рецензентом, надежным товарищем.

Список использованной литературы

1. Василь Андрійович Назаренко: Бібліографічний покажчик літератури. Одеса: ОДНБ ім. М. Горького, 2001.
2. Назаренко В. А., Полуэктов Н. С. Краткое руководство по качественному и количественному анализу руд и минералов в полевых условиях. — Томск: Изд-во Зап.-Сиб. геолог. упр-ния, 1943.
3. Назаренко В. А., Полуэктов Н. С. Полумикрохимический анализа минералов и руд. — М.: Госхимиздат, 1950.
4. Назаренко В. А., Антонович В. П. Триоксифлуороны. — М.: Наука, 1973.
5. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия. — М.: Наука, 1973.
6. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1979.
7. Назаренко В. А., Лебедева Н. В., Винарова Л. И. Комплексонометрическое определение четырехвалентного германия // Журн. аналит. химии. — 1964. — Т. 19, № 1. — С. 87–89.
8. Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Руководство по аналитической химии редких элементов. — 2-е изд., перераб и доп. — М.: Химия, 1978.
9. Методы определения и анализа редких элементов. — М.: Изд-во АН СССР, 1961.
10. Методы анализа веществ высокой чистоты. — М.: Изд-во АН СССР, 1965.
11. Назаренко В. А. Установление химизма взаимодействия ионов многовалентных элементов с органическими реактивами. Труды комиссии по аналит. химии. — 1969. — Т. 17. — С. 22–29.
12. Антонович В. П., Новоселова М. М., Манджгаладзе О. В. Применение поверхностно-активных веществ в фотометрических методах анализа. — Тбилиси: Изд-во Тбилис. ун-та, 1983.
13. Физико-химический институт им. А. В. Богатского Национальной Академии наук Украины. Страницы истории. — Одесса: Фенікс, 2007.

(Украинский химический журнал. — 2008. — Т. 74, № 1. — С. 122–126).

2.3. ИСИДОР ВЛАДИМИРОВИЧ ВИНАРОВ

Исидор Владимирович Винаров родился 1 ноября 1911 г. в г. Елисаветграде Херсонской губернии (ныне — Кировоград). После окончания Одесского индустриального института (сегодня — Одесский политехнический университет) был направлен на работу в Соликамск на магниевый завод, который входил в состав Березниковского титано-магниевого комбината. В марте 1943 г. молодой начальник

смены И. В. Винаров, имея бронь от призыва в армию как работник важного оборонного завода, в составе Уральского добровольческого танкового корпуса уходит на фронт. Радист, разведчик, переводчик И. В. Винаров воевал на Курской дуге, участвовал в Проскурово-Черновицкой, Львовской, Висло-Одерской, Берлинской и Пражской операциях, освобождал Украину, Польшу, Чехословакию; дважды ранен, награждён боевыми орденами и медалями.

После демобилизации в 1946 г. возвращается в Одессу, где в 1949 г. в Одесском политехническом институте после успешного окончания аспирантуры защищает кандидатскую диссертацию на тему «Предварительное выщелачивание феррита натрия в производстве каустической соды по ферритному способу» (руководитель — профессор Э. С. Лопатто). С июня 1949 г. работает в Укргиредмете (преобразованном в 1957 г. в Одесские лаборатории ИОНХ АН УССР, а в 1977 г. в Физико-химический институт АН УССР) старшим научным сотрудником, а затем начальником физико-химической лаборатории, заведующим отделом технологий редких металлов.

Научную деятельность Исидор Владимирович Винаров начал в тот период, когда перед наукой, в том числе химической, были поставлены важнейшие государственные задачи в области электроники, конструкционных материалов для самолето- и ракетостроения, атомного проекта, химической промышленности.

Основные усилия Укргиредмета были направлены на поиски сырья и создание технологий получения германия (важнейшего полупроводникового металла), редких щелочных металлов, редкоземельных элементов, циркония и гафния.

Под руководством И. Б. Фраймана и И. В. Винарова были разработаны технологии выделения из сподумена и лепидолита соединений лития, рубидия, цезия, впервые в СССР налажено производство реактивно чистых хлоридов, фторидов, карбонатов и сульфатов этих



Исидор Владимирович Винаров
01.11.1911–09.02.2000

элементов, что позволило отказаться от импорта дефицитного цезия, необходимого для изготовления фотоэлементов.

Под руководством И. В. Винарова были разработаны технологии выделения германия из надсмольных вод коксохимических заводов: осаждением дубовым экстрактом (таннином) и железогидратным методом. Особо следует отметить технологические решения по очистке соединений германия, в частности, от мышьяка. В результате огромной работы технологов и аналитиков Гиредмета и Укргиредмета в стране была создана промышленность полупроводникового германия, а химики, которые решили эту важнейшую народнохозяйственную задачу, были отмечены государственной премией СССР (1952 г.).

В 1962–1963 гг. И. Н. Целик и И. В. Винаров с сотрудниками выполнили исследования по высокотемпературному хлорированию монацитового концентрата и экстракционному разделению РЗЭ. На основании этих работ на Опытном заводе ИОНХ АН УССР было организовано получение 60 чистых соединений 12 лантанидов и иттрия.

В начале 50-х годов параллельно с германиевой тематикой И. В. Винаров начинает заниматься проблемой атомных материалов — цирконием и гафнием, необходимых для получения конструкционных материалов ядерного реакторостроения, в частности, трубок для ТВЭЛ-ов (тепловыделяющих элементов) и замедлителей нейтронов.

Существенной и наиболее сложной была задача получения чистых металлов и их соединений с минимальным содержанием гафния в цирконии и наоборот — циркония в гафнии. Во всем многообразии химических элементов есть несколько пар «химических близнецов», чрезвычайно близких по своим свойствам. Это ниобий и тантал, молибден и вольфрам, платиноиды и лантаниды, цирконий и гафний. Последняя пара металлов наиболее трудна для разделения.

В 50-е годы в СССР не было образцов циркония и гафния, содержащих примеси своих «химических близнецов» менее нескольких процентов. И. В. Винаровым разработан новый вариант ферроцианидного способа разделения циркония и гафния, впервые предложена роданидная экстракция гафния с использованием в качестве растворителей метилбутилкетона, трибутилфосфата, этилацетата, тетрагидрофурана, ацетофенона. Уже в 1951 г. были получены первые 150 г ZrO_2 , содержащего 0,2 % HfO_2 , а также 80–90 %-е концентраты диоксида гафния из сырья, содержащего 2 % HfO_2 . По экстракционной технологии в 1953 г. были получены впервые 20 г диоксида

гафния с содержанием основного вещества 99,75 %, а в 1955 г. с помощью ионообменной технологии получены первые опытные образцы ZrO_2 с минимальным количеством HfO_2 (0,04 %). В 1957 г. по ферроцианидно-экстракционной технологии наработано 8,5 кг чистого HfO_2 , содержащего 0,001 % ZrO_2 .

Термической диссоциацией тетраиодида гафния получено 2 кг компактного металлического гафния. Технологии получения компактного (иодидного) и порошкообразного металлического гафния были разработаны впервые в СССР. В то время (1955 г.) Укргиредмет был единственным производителем металлического гафния (0,5 % Zr) и чистого диоксида циркония (0,05 % HfO_2) в стране. За работы в области химической технологии и анализа циркония и гафния И. В. Винаров с группой сотрудников Укргиредмета были награждены I премией АН СССР.

В 60-е годы в отделе И. В. Винарова был выполнен цикл исследований по химии и технологии ванадия, разработаны новые и эффективные методы получения различных его соединений — в частности, V_2O_3 , V_6O_{13} , люминофорночистой пятиокиси ванадия, первых в СССР образцов люминофора красного цвета свечения на основе ортованадата иттрия, активированного европием. В середине 70-х годов под его руководством созданы технологии комплексного извлечения ванадия и никеля из мазутных зол и шламов тепловых электростанций с получением чистого V_2O_5 и богатых (10–17 %) концентратов NiO , которые успешно прошли опытно-промышленную проверку. В конце 70 — в начале 80-х годов предложены основы технологий выделения ванадия, палладия из различных отработанных катализаторов.

Свои многолетние исследования по разработке технологий чистых соединений гафния, циркония и ванадия на основе процессов экстракции и ионного обмена Исидор Владимирович обобщил в докторской диссертации, которую успешно защитил в 1984 г. в Московском институте тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова. Ранее в русле этого научного направления успешно защитили кандидатские диссертаций его ученики — А. И. Орлова, Н. Ф. Русин, Р. Г. Янкелевич, А. Н. Гринберг, Н. П. Кириченко.

Несмотря на уход на пенсию в 1984 г., И. В. Винаров продолжал много и плодотворно работать дома, в научных библиотеках. Он выдвинул идею о промышленных кларках металлов, которую высоко оценили специалисты в области металлургии редких и цветных металлов. Рассчитанные им промышленные кларки металлов однознач-

но указывали на экологическую и экономическую перспективность использования природных ресурсов редких металлов и алюминия вместо истощаемых запасов железа и марганца.

Талантливый и энциклопедически образованный химик И. В. Винаров свободно владел немецким, французским и английским языками, которые освоил самостоятельно. Он все делал фундаментально — даже в своих увлечениях. Мог читать на профессиональном уровне лекции по филателии, классической музыке, живописи, которыми увлекался, цитировать по памяти страницы произведений своих любимых писателей — А. П. Чехова и Я. Гашека.

Кроме выдающихся способностей и уникальной памяти, Исидор Владимирович обладал необычайной работоспособностью. Достаточно сказать, что его последняя статья в «Украинском химическом журнале» опубликована через несколько месяцев после его смерти. Трудная и не всегда справедливая судьба в конце жизни оказалась «благосклонной» к Исидору Владимировичу — он умер буквально на лету: только вчера работал в библиотеке им. М. Горького, а на другой день слег в больницу с сердечным приступом и через два дня — 9 февраля 2000 г. — его не стало.

В памяти коллег И. В. Винаров всегда остается истинным ученым, озабоченным решением реально нужных и важных для общества задач, яркой творческой личностью, бескомпромиссным человеком, достойным гражданином своей страны.

2.4. НИКОЛАЙ ФЕДОРОВИЧ ЗАХАРИЯ

Практически вся научная деятельность известного химика-аналитика, крупного специалиста в области атомно-эмиссионного анализа, контроля качества продукции редкометаллического производства, анализа руд, минералов, неорганических материалов на основе соединений редких элементов, стандартных образцов состава веществ и материалов Николая Федоровича Захарии (25.10.1910–23.01.1989) связана с Укргиредметом (затем преобразованным в Одесские Лаборатории ИОНХ АН УССР, а впоследствии и Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины).

Выпускник физико-химического факультета Ясского университета (Румыния, 1935 г.), до 1941 года Н. Ф. Захария работал инженером и начальником лаборатории на металлургическом и нефтеперера-

батывающем заводах Румынии (Бая Маре и Плоешты). В начале 1941 г. он с семьей переезжает в г. Кишинев, где до начала войны вместе с будущим академиком Молдовы А. И. Абловым работает в Сельскохозяйственном университете на кафедре химии. В 1941 г. он был эвакуирован в г. Сухой Лог Свердловской области, где до 1946 г. проработал главным инженером и начальником ЦЗЛ завода редких металлов Министерства цветной металлургии (завод «С»). В 1947 г. Н. Ф. Захария переезжает в Одессу, где в тяжелейших условиях послевоенной разрухи организует и долгие годы возглавляет в Укргиредмете лабораторию спектрального анализа, а в 1965 г. успешно защищает кандидатскую диссертацию «Методы спектрального определения и анализа редких и рассеянных элементов».



Николай Федорович Захария
25.10.1910–23.01.1989

Н. Ф. Захария был научным руководителем и консультантом кандидатских диссертаций своих учеников: Д. Н. Измайловой (1973 г.), Н. А. Пшетаковской (1973 г.), А. И. Стайкова (1977 г.), М. А. Буравлевой (1983 г.), Л. Д. Шевченко (1985 г.).

Школой Н. Ф. Захарии выполнены пионерские исследования в новом научном направлении, связанном с применением химических реакций (хлорирования, фторирования) в кратере угольного электрода и плазме дугового разряда, термодинамическом обосновании этих процессов для труднолетучих элементов, склонных к образованию оксидов и карбидов. Выдвинутые и обоснованные Николаем Федоровичем оригинальные научные концепции о способах управления процессами атомно-эмиссионного анализа легли в основу теории этого метода, обеспечили его высокую чувствительность и достоверность получаемых результатов.

В лаборатории спектрального анализа под руководством Н. Ф. Захарии разработаны многочисленные методики определения РЗЭ, бериллия, германия, галлия, индия, таллия, титана, олова, циркония, гафния, ниобия, тантала, ванадия, теллура, селена, рения в минералах и рудах редких металлов, а также в продуктах их переработки. Раз-

работанные в отделе Н. Ф. Захарии методики химико-спектрального определения различных примесных компонентов были включены в разного уровня нормативно-аналитическую документацию на методы контроля качества ряда веществ высокой чистоты для полупроводниковой техники, атомной и оптической промышленности.

Успехи Укргиредмета, ОЛ ИОНХ АН УССР и Опытного завода ФХИ НАН Украины в создании технологий разделения близких по химическим свойствам элементов (РЗЭ, цирконий и гафний), в производстве разнообразных люминофоров и материалов для тонкопленочных покрытий в значительной степени обязаны адекватному химико-аналитическому сопровождению, разработанному в аналитических отделах этих учреждений, в первую очередь в спектральной лаборатории.

Уделяя большое внимание внедрению своих разработок в практику, повышению квалификации аналитиков-спектроскопистов, Н. Ф. Захария организовал один из первых в СССР Одесский городской семинар по спектральному анализу для работников заводских лабораторий. Многие годы этот семинар был настоящей школой, консультационным центром по вопросам аналитического контроля металлов, сплавов, конструкционных материалов.

Николай Федорович, подчеркивая широкие возможности спектрального анализа (многоэлементность, селективность, чувствительность), всегда акцентировал внимание на необходимости улучшения сходимости и воспроизводимости его результатов. Для научной системы метрологического обеспечения спектрального анализа он одним из первых в стране инициировал работы в области создания и выпуска стандартных образцов состава материалов на основе соединений редких металлов, обосновал возможность аттестации новых СО по процедуре их приготовления.

Вместе с Н. А. Пшетаковской он выпустил уникальный (до сих пор никем не превзойденный) набор ГСО (17 типов!) на основе смесей диоксидов циркония и гафния, предназначенный для градуировки спектральной аппаратуры при определении этих элементов в широком диапазоне концентраций от 0,3 до 99,7 %. Впервые в стране была создана метрологическая основа для аналитического контроля качества реакторных циркониевых материалов с минимально допустимым содержанием гафния. Созданный в лаборатории Н. Ф. Захарии ГСО состава графитового порошка, аттестованный по содержанию 27 примесных элементов, включая цирконий (0,01 %) и

гафний (0,01 %), востребован и сегодня в аналитическом контроле производства редких металлов. В наше время это научное направление получило дальнейшее развитие в отделе технологии стандартных образцов состава СКТБ с ОП ФХИ НАН Украины под руководством Т. Н. Ковальчук.

Николай Федорович Захария был разнообразно и глубоко образованным специалистом не только в области аналитической химии, спектрального анализа. Он прекрасно знал (на уровне профессионалов) геохимию, термодинамику, химическую метрологию, химию и технологию редких металлов. Его вопросы докладчикам на различных научных конференциях, защитах диссертаций по аналитической и неорганической химии всегда были предметны, корректны и доброжелательны. Кроме науки увлекался литературой, музыкой, в совершенстве владел несколькими языками: немецким, румынским, французским, неплохо знал итальянский и английский, понимал польский. В быту Н. Ф. Захария был чрезвычайно трудолюбивым, скромным, добрым, доступным в общении, интеллигентным человеком.

В памяти учеников и коллег, которым посчастливилось работать вместе и рядом с Н. Ф. Захарией, он всегда остается настоящим ученым, ярким и самобытным представителем Одесской школы химиков-аналитиков, профессионалом высочайшей квалификации, который внес огромный вклад в развитие аналитической химии редких элементов, атомно-эмиссионного спектрального анализа, метрологию аналитического контроля качества веществ и материалов.

2.5. РАЗВИТИЕ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ НАН УКРАИНЫ

Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины ведет свою историю с дореволюционных времен. 5 марта 1910 года при Одесском отделении императорского Русского технического общества была создана первая в России химическая и радиологическая лаборатория, которую возглавил 23-летний Е. С. Бурксер, избранный в 1909 году действительным членом этого общества, в будущем член-корреспондент АН УССР. После ряда преобразований на ее базе возник Укргиредмет (1935), который вместе с опытно-промышленным участком был включен в состав ИОНХ АН УССР на правах его фи-

лиала (1957). В 1977 году Одесские лаборатории ИОНХ АН УССР были преобразованы в Физико-химический институт НАН Украины, который с 1984 года носит имя своего первого директора, академика АН УССР А. В. Богатского.

В первые годы деятельности Химико-радиологической лаборатории, наряду с химическими и радиологическими исследованиями лечебных грязей и вод минеральных источников Одессы и юга Украины, Северного Кавказа и Закавказья, измерениями возраста горных пород и минералов (Е. С. Бурксер), начаты работы по выделению радия из отходов Ферганской урановой руды (закончилась после революции получением впервые в СССР нескольких миллиграмм RaCl_2), выделению солей лития, рубидия и цезия из сподумена и лепидолита уральских и сибирских месторождений (Е. С. Бурксер, Р. В. Фельдман), извлечению редкоземельных элементов (РЗЭ) из ловচারита, ортита, монацита (Г. П. Александров). В 30-е годы в СССР начинается развитие редкометаллической промышленности и широкий поиск сырьевой базы для нее. В этот период в Укргиредмете под влиянием запросов практики начинаются систематические исследования в области неорганической и аналитической химии, химической технологии различных редких элементов.

Редкие щелочные металлы. В 1928–1930 годах Е. С. Бурксером в Химико-радиологическом институте (в его Производственной лаборатории) было организовано производство солей лития, рубидия и цезия, а также металлических Rb и Cs. Сырьем служил лепидолит, а затем (для лития) — сподумен. В этот период Одесса была единственным производителем в стране хлоридов, фторидов, карбонатов и сульфатов этих металлов, что позволило отказаться от импорта дефицитного цезия (для фотоэлементов). В военные годы (1941–1945) все работы продолжались в Новосибирске на заводе № 2. Созданные в Одессе технологии, включая новую — получение цезия из поллуцита (алюмосиликата цезия с низким содержанием Li и Rb), переданы на завод № 2 (Е. В. Гернет, Э. Я. Керман). В послевоенные годы в Укргиредмете производили только реактивно-чистые соединения редких щелочных металлов (И. Б. Фрайман, И. В. Винаров). Большое значение для исследований, технологических решений и производства лития, рубидия и цезия имели методы их определения с помощью пламенной фотометрии. Пионерские работы в области теории, практики и аппаратурного оформления этого метода связаны с исследованиями школы Н. С. Полуэктова, чья книга «Методы анализа по фотомет-

трии пламени» (М.: Госхимиздат, 1959; М.: Химия, 1967) была дважды переведена на английский (1962 и 1966) и польский (1969) языки.

Редкоземельные элементы. Первые работы по извлечению РЗЭ из ловчарита, ортита, монацита, хибинских апатитов в Украине начаты Е. С. Бурксером и Г. П. Александровым в 30-е годы и продолжены в Укргиредмете после войны. В результате исследований И. Н. Целика, И. А. Легенченко, М. Э. Корнелли предложена технологическая схема переработки украинских монацитов. В 1962–1963 годах И. Н. Целик и И. В. Винаров с сотрудниками выполнили исследования по высокотемпературному хлорированию монацитового концентрата и экстракционному разделению РЗЭ. На основании этих работ на Опытном заводе ИОНХ АН УССР было организовано получение шестидесяти чистых соединений двенадцати лантанидов и иттрия.

Большое значение для совершенствования экстракционной технологии разделения РЗЭ имели созданные в 70-е годы центробежные экстракторы (А. В. Остафьев, В. С. Крылов), широко внедренные на предприятиях редкометаллической промышленности страны. В 1975 году А. М. Андриановым и Н. Ф. Русиным была разработана технологическая схема утилизации фосфогипса с получением чистых оксида кальция, сульфата аммония и концентрата РЗЭ. В дальнейшем опыт получения чистых соединений РЗЭ в ФХИ НАН Украины и на его Опытном заводе был использован для синтеза люминофоров, активированных соединениями лантанидов (в частности, люминофоры красного цвета свечения на основе оксидов, ортованадатов, оксисульфидов иттрия, активированных европием), а также большого ассортимента сложнооксидных, сложнофторидных и сложноталкогенидных материалов для тонкопленочных покрытий, используемых в оптике специального назначения (Р. Л. Магунов, В. Д. Козлов, Н. П. Ефрюшина, Г. А. Тетерин, В. Ф. Зинченко, Г. И. Кочерба). Большое значение для развития этого направления имели работы Н. С. Полуэктова в области аналитической химии РЗЭ, особенно методики высокочувствительного люминесцентного определения индивидуальных лантанидов в особоочищенных соединениях РЗЭ.

Германий. В связи с отсутствием в СССР рудных запасов германия, необходимого для производства полупроводников, в 1936–1938 годах сотрудники Укргиредмета, ВИМСа, Гиредмета начали работы по выяснению источников сырья для промышленного извлечения германия. Были исследованы концентраты руд цветных металлов, коксующиеся и энергетические угли, железные руды и отходы производств.

В 1940 году в Укргиредмете создали полупромышленную установку для извлечения германия из фуссов коксохимических заводов Донбасса, а в 1941 году были получены первые десятки граммов GeO_2 . В первые послевоенные годы В. А. Назаренко были разработаны достаточно быстрые методы определения германия, что позволило эффективно анализировать различные объекты на содержание германия и контролировать технологические процессы его выделения. В 1948 году был выявлен новый отечественный сырьевой источник германия — надсмольные воды коксохимических заводов, содержащие 1,5–3,0 г/м³ германия. Сотрудники Укргиредмета И. Б. Фрайман, С. А. Колач, Ц. Б. Конунова предложили использовать для извлечения германия из надсмольных вод таннинсодержащий дубовый экстракт. И. Б. Фрайман, Ф. Я. Френкель, И. В. Винаров разработали очень простую технологическую схему извлечения германия осаждением дубовым экстрактом, получения концентратов, содержащих 20–45 % германия, степень извлечения которого достигала 96 %. Для получения двуокиси германия был разработан высокоэффективный метод дистилляции GeCl_4 с соляной кислотой в присутствии окислителя (для устранения мышьяка) с последующим гидролизом до GeO_2 (И. В. Винаров, Э. Ш. Герценштейн). В цехе № 2 Опытного завода Укргиредмета (А. С. Глушко) эта технология была внедрена и доведена до получения чистого диоксида германия, из которого в Гиредмете получили чистый металлический германий. В 1952 году за выявление сырьевых ресурсов, разработку и освоение технологии производства германия сотрудники Укргиредмета В. А. Назаренко, И. Б. Фрайман и А. С. Глушко удостоены государственной премии СССР.

Работы по изысканию осадителей, заменяющих дубовый экстракт, начались в 1956–1957 годах. Были испытаны экстракты растений (ели, сосны, скумпии), органические экстрагенты (три-н-октиламин, трибутилфосфат), ионообменные смолы и неорганические соосадители. Наиболее приемлемыми оказались гидроксиды железа, хрома, циркония и сульфид цинка (И. В. Винаров, А. И. Перфильев, А. М. Андрианов, Т. П. Николенко, О. Д. Лях, Р. И. Любивая). Железогидратный вариант, предложенный А. И. Перфильевым, успешно использовался на Медногорском медносерном комбинате для выделения германия из растворов, полученных при выщелачивании вельцвозгонов.

Благодаря разработанным в 60-е годы в Одесских лабораториях ИОНХ АН УССР технологиям извлечения германия из каустобио-

литов (угли, лигниты, сахалинские аргиллиты) и продуктов их переработки (золы, возгоны) восстановительным обжигом, хлорированием, выщелачиванием были существенно расширены сырьевые источники германиевого производства (Р. Л. Магунов, А. В. Загороднюк, Н. Ф. Туркалов, И. С. Вавилов). Состав и свойства германатов 3d-металлов подробно исследовали О. Д. Лях, И. А. Шека, Р. И. Любивая и на основании полученных результатов предложили новый способ переработки германиевых отходов полупроводниковых производств. В начале 80-х годов созданы технические условия «Отходы германия» (А. М. Андрианов, А. А. Ермаков), включающие разработки сотрудников института в области технологии и аналитической химии германия. Эти ТУ были внедрены на предприятиях Министерства электронной промышленности СССР. Методики получения галогенидов Ge(II) и монооксида GeO (Р. Л. Магунов, О. В. Заколюжная) включены в авторитетный справочник «Руководство по неорганическому синтезу» под редакцией Г. Брауэра.

Существенное значение для контроля производства германия имели разработанные под руководством В. А. Назаренко различные методы прецизионного определения высоких содержаний германия в концентратах и готовой продукции с помощью пирокатехина (А. М. Андрианов), полиолов (Г. В. Флянтикова), трилона Б (Н. В. Лебедева, Л. И. Винарова), а также фотометрического определения малых количеств германия с помощью фенилфлуорона (Н. В. Лебедева), микропримесей различных элементов в чистых соединениях германия (М. Б. Шустова, С. Я. Винковецкая, Р. В. Равицкая, Е. А. Бирюк, Н. В. Лебедева). Книга В. А. Назаренко «Аналитическая химия германия» (М.: Наука, 1973) издана в США (1975).

Цирконий и гафний. В середине 30-х годов в Укргиредмете были начаты работы по хлорированию циркона и разделению циркония и гафния ферроцианидным методом. Систематические исследования в области технологий разделения циркония и гафния, получения соответствующих концентратов и чистых соединений этих металлов развернулись, начиная с 1950 года в Одессе под руководством И. В. Винарова. Им разработан новый вариант ферроцианидного способа разделения циркония и гафния, впервые предложена роданидная экстракция гафния с использованием в качестве растворителей метилбутилкетона, трибутилфосфата, этилацетата, тетрагидрофурана, ацетофенона. Уже в 1951 году были получены 150 г ZrO_2 , содержащего 0,2 % HfO_2 , а также 80–90 %-е концентраты диоксида гафния из

сырья, содержащего 2 % HfO_2 . По экстракционной технологии в 1953 году были впервые получены 20 г диоксида гафния с содержанием основного вещества 99,75 %, а в 1955 году с помощью ионообменной технологии получены первые опытные образцы ZrO_2 с минимальным количеством HfO_2 (0,04 %). В 1957 году по ферроцианидно-экстракционной технологии наработано 8,5 кг чистого HfO_2 (99 %) (И. В. Винаров, Г. И. Бык, А. И. Орлова, Э. Ш. Герценштейн), из которого термической диссоциацией тетраиодида гафния получены 2 кг компактного металлического гафния (И. В. Винаров, Е. И. Буртненко, Р. Ф. Цагина). Технологии получения компактного (иодидного) и порошкообразного металлического гафния были разработаны впервые в СССР. В то время (1955) Укргиредмет был единственным производителем металлического гафния (0,5 % Zr) и чистого диоксида циркония (0,05 % HfO_2) в стране.

Успехи в создании этих технологий были обусловлены серьезными достижениями в их химико-аналитическом обеспечении с использованием радиоизотопов и атомно-эмиссионного метода анализа (Н. Ф. Захария, Н. С. Полуэктов), аппаратурном технологическом оформлении (центробежные экстракторы А. В. Остафьева и В. С. Крылова).

В 1954 году сотрудники Укргиредмета Н. С. Полуэктов, И. В. Винаров, Ц. Б. Фрид, Р. С. Лауэр, Л. И. Кононенко, Р. Г. Янкелевич удостоены I премии АН СССР за работы в области химии и аналитического обеспечения технологий получения высокочистых диоксида гафния и металлического гафния.

В Одесских лабораториях ИОНХ АН УССР наряду с выпуском широкого ассортимента чистых солей циркония и гафния (оксихлоридов, хлоридов, иодидов, ацетатов) разработана технология получения основного карбоната циркония (В. Н. Походенко, И. Н. Целик), которая была внедрена на ряде предприятий Украины. Способ запатентован в США, Японии, ФРГ, Франции, Англии. С использованием основного карбоната циркония был получен особо чистый ZrO_2 , содержащий менее 0,02 % HfO_2 . Запатентованы и внедрены на ряде предприятий Украины способы получения кубического ZrO_2 , стабилизированного оксидами иттрия и кальция (И. Н. Целик, А. М. Андрианов). В 1973 году на ДХМЗ были получены 2 т диоксида циркония, стабилизированного CaO .

Опыт наработки высокочистых соединений циркония и гафния позволил сотрудникам Одесских лабораторий ИОНХ АН УССР в 70—

80-е годы развернуть исследования в области получения различных оптических материалов на основе ZrO_2 , HfO_2 , организовать на Опытном заводе производство этих материалов, полностью удовлетворяющее потребности оптико-механической промышленности страны.

Ванадий. Начатые в 30-е годы в Укргиредмете работы по химии и технологии ванадиевых соединений были продолжены в послевоенные годы (И. В. Винаров, Р. Г. Янкелевич, И. Б. Фрайман). В частности были разработаны и внедрены в производство технологии получения V_2O_5 марок «ч», «чда» и «хч» методом перекристаллизации ванадата аммония и V_2O_5 особой чистоты методом хлорирования. В 1962 году под руководством И. А. Шеки начаты исследования (Р. Г. Янкелевич) в области термодинамического обоснования технологии получения особочистых соединений ванадия при хлорировании его пятиоксида.

В 1967 году на Опытном заводе организовано полупромышленное получение люминофорночистой V_2O_5 (экстракционная технология), в 1969 году получены 200 кг этого продукта, первые образцы промышленного люминофора красного цвета свечения на основе ортованадата иттрия, активированного европием (Н. Ф. Туркалов, И. В. Винаров, Н. П. Кириченко, С. А. Колач). Разработаны и внедрены на Опытном заводе способы получения различных кислородных соединений ванадия: V_2O_3 , V_6O_{13} и др. (И. В. Винаров, И. А. Шека, Р. Г. Янкелевич). В середине 70-х годов И. В. Винаровым и Р. Г. Янкелевичем созданы технологии комплексного извлечения ванадия и никеля из зол мазутных ТЭС с получением чистого V_2O_5 и богатых (10–17 %) концентратов NiO , которые успешно прошли опытно-промышленную проверку. В конце 70 — начале 80-х годов предложены основы технологий выделения ванадия, палладия из различных отработанных катализаторов (И. В. Винаров, Р. Г. Янкелевич, А. И. Орлова, Н. П. Кириченко).

Оптические материалы на основе соединений редких металлов (люминофоры и пленкообразующие материалы). Поисковые и отдельные исследования в этом направлении начаты в Одесских лабораториях ИОНХ АН УССР в конце 60-х годов. Настоятельные потребности оптико-механической промышленности страны, а также научно-технологическая производственная база Одессы (особочистые соединения циркония, гафния, РЗЭ) и Киева (ИОНХ АН УССР, соединения титана, халькогениды) определили быстрое и успешное развитие работ.

Были необходимы материалы для вакуумного напыления оптических покрытий: отражающих (светоделительных и зеркальных), просветляющих (особенно ахроматических для бытовой оптики), светопоглощающих (приемники радиации и преобразователи солнечной энергии), поляризирующих (для получения линейно поляризованного излучения во взаимно перпендикулярных плоскостях), электропроводящих (для устранения запотевания, обледенения и снятия статических зарядов с поверхности оптических приборов). Эти покрытия в зависимости от области применения должны обладать высокой энергетической (лазерной), механической, термической и химической устойчивостью, климатической стойкостью, минимальным светорассеянием и светопоглощением, малой токсичностью. Разнообразные и высокие требования предъявлялись к новым люминофорам для всевозможных устройств отображения информации.

Работы вели как в направлении совершенствования технологий получения известных материалов, особо чистых химически и кристаллографически, так и по синтезу принципиально новых материалов с заданными свойствами на основе многокомпонентных систем (оксидных, фторидных, халькогенидных). В результате систематических исследований созданы основы научного прогнозирования состава новых пленкообразующих материалов (ПОМ) и люминофоров с заданными оптическими, техническими, климатическими и другими свойствами (Р. Л. Магунов, Г. А. Тетерин, Н. П. Ефрюшина, В. П. Доценко, В. Ф. Зинченко), создано производство новых материалов (В. С. Крылов, А. В. Остафьев, Р. Ф. Цагина, Н. Ф. Туркалов, Г. Д. Москалюк, Н. Ф. Русин) и система аналитического контроля их качества (В. А. Назаренко, Н. Ф. Захария, В. П. Антонович, Л. И. Карпенко, А. Ф. Павлова).

Здесь целесообразно отметить создание люминофоров для цветного и проекционного телевидения, дисплеев, терминалов радиолокационных систем и газоразрядных индикаторных панелей, электролюминофоров, а также оксидных на основе систем $ZrO_2(HfO_2)-Ln_2O_3$, $Ta_2O_5(TiO_2, In_2O_3)-La_2O_3$, фторидных на основе систем LnF_3-MF_2 ($M=Mg, Ca, Sr, Ba, Pb$), халькогенидных ПОМ для широкого интервала длин волн с высокими эксплуатационными параметрами.

Сотрудниками НТК «ФХИ НАН Украины» в этом направлении опубликовано более 200 статей, защищено более 50 авторских свидетельств. На Опытном заводе внедрено более сорока новых технологий и выпущено более 150 новых материалов, создано 60 тех-

нических условий. Работы по созданию новых люминесцентных и пленкообразующих материалов отмечены золотыми медалями ВДНХ СССР (1987, 1988) и премией Совета Министров СССР в 1990 году (Р. Л. Магунов и Г. А. Тетерин).

(Антонович В. П., Ефрюшина Н. П., Винаров И. В. Укр. хим. журнал. — 2000. — Т. 66, № 9. — С. 52–56).

2.6. К ИСТОРИИ СОЗДАНИЯ МЕТОДА ХОЛОДНОГО ПАРА — НЕПЛАМЕННОГО АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ

Ртуть, приоритетный элемент-токсикант, по разнообразию химических форм, низким значениям их предельно-допустимых концентраций, особенностям превращений в объектах окружающей среды и организме человека в гигиеническом и экологическом плане занимает особое место в ряду тяжелых металлов [1; 2]. В соответствии с потребностями экологов, токсикологов, геохимиков в аналитической химии ртути [3] максимальное внимание уделено методам высокочувствительного определения ее форм, включая наиболее опасные ртутьорганические соединения [4].

В обстоятельной монографии, посвященной экологическим и химико-аналитическим проблемам этого элемента, при сопоставлении возможностей и ограничений разных методов определения микроколичеств ртути автор констатирует высокую эффективность и широкое применение непламенной атомной абсорбции или метода холодного пара [2]. Глава 4.3 «Метод холодного пара» этой книги начинается с исторической справки и современного изложения основ метода.

«Впервые метод холодного пара с непламенным атомно-абсорбционным определением паров восстановленной атомарной ртути (МХП ААС) был предложен в 1963 г. сотрудниками Физико-химического института им. А. В. Богатского АН УССР (Одесса) [5; 6] и позднее в 1968 г. описан американскими учеными («cold vapor» или CV) [7]. Основными стадиями МХП являются:

1. восстановление — растворенная ртуть в водной фазе восстанавливается до летучей атомарной ртути Hg^0 с использованием различных восстановителей;

2. аэрация — атомарная ртуть переводится в газовую фазу потоком инертного газа или воздуха, барботируемого через анализируемую жидкость;

3. детектирование — пары восстановленной ртути с потоком газаносителя поступают в оптическое устройство, где измеряют их концентрацию, чаще всего поглощение излучения с длиной волны 253,7 нм».

К этой большой цитате необходимы некоторые уточнения. Первое, сугубо формальное: в 1963–1964 годах организация, в которой работали Н. С. Полуэктов, Ю. В. Зелюкова, Р. А. Виткун, называлась Одесскими лабораториями ИОНХ АН УССР. Второе замечание более существенное: в статье [5] еще нет элементов техники холодного пара. В ней описано традиционное пламенно-атомно-абсорбционное определение ртути с улучшенной чувствительностью за счет введения SnCl_2 в анализируемые растворы при их распылении в низкотемпературное пламя смеси пропана-бутана с воздухом. Лишь в последующих работах [6; 8; 9] было установлено, что при добавлении SnCl_2 к анализируемому раствору аналитические сигналы больше при потушенном пламени. Это означало, что атомизация ртути происходит без участия пламени, а для атомно-абсорбционного определения ртути необходимы и достаточны три стадии: восстановление Hg(II) до Hg^0 ; выдувание воздухом атомарной ртути в стеклянную кювету с кварцевыми окошками; измерение поглощения парами ртути излучения ртутной лампы низкого давления, в котором максимальна эффективность резонансной линии (253,7 нм).

Справедливости ради надо отметить, что недостаточно точное отнесение первой публикации по методу холодного пара к 1963 г. в литературе встречается достаточно часто [10–13], как и отнесение к пионерам этого метода не только Н. С. Полуэктова и сотрудников, но и авторов [7] Хэтча и Отта [10; 12; 14–16]. Хотя в 70-е годы ряд авторов [17–19] недвусмысленно отмечали приоритет группы Н. С. Полуэктова в создании основ метода непламенного атомно-абсорбционного определения ртути, в ряде последующих публикаций [20–23] отсутствуют ссылки на статью [6], а авторами МХП названы Хэтч и Отт [7], что в историческом плане нельзя признать корректным.

Уважительное отношение к работам научных предшественников, чьи идеи и результаты подтолкнули к собственным новым решениям, продемонстрировано в статьях Н. С. Полуэктова и соавторов. В работе [5] дана ссылка на статью Вудсона [24], в преамбуле которой подробно рассмотрены различные методы (и соответствующие приборы)

для обнаружения паров металлической ртути в воздухе. Автор [24], сотрудник научно-исследовательской лаборатории компании Дженерал Электрик, в которой использовали электростанции с ртутными испарителями и турбинами паров ртути, был озадачен созданием устройства для достоверного обнаружения металлической ртути в дымовых газах и воздушных смесях. Разработанный Вудсоном новый детектор паров элементной ртути в воздухе рабочей зоны основан на описанном еще в 1910 году явлении рассеяния резонансной линии ртути 253,7 нм парами этого металла. Автор [24] установил зависимость величины поглощения излучения 253,7 нм от содержания атомарной ртути в воздухе, что послужило основой для количественных измерений.

Существенно, что во многих монографиях по атомно-абсорбционному анализу [25–28] ссылаются на статью [24], рассматривая ее как первую публикацию по использованию в аналитической химии явления поглощения света атомами элементов (задолго до работ Уолша и Алкемаде в 1955 г.). Однако считать [29, с. 140], что в статье [24] впервые предложен принцип метода холодного пара, нельзя. Вудсон в своем приборе лишь использовал последнюю стадию этого метода — детектирование паров атомарной ртути в воздухе, где ее содержание не было связано с предварительными аналитическими процедурами восстановления соединений Hg(II) и выделения атомов ртути газом-носителем.

Принципиальная возможность количественного выделения ртути из растворов после ее восстановления с помощью SnCl_2 впервые была показана в работе [30], авторы которой поглощали атомарную ртуть карбонатно-фосфатным раствором, окисляли перманганатом Hg^0 до Hg(II) и определяли ионы ртути (II) фотометрически дитизином.

В своей основной работе по методу холодного пара [6] Н. С. Полуэктов и сотрудники, ссылаясь на статью [30], показали эффективность сочетания стадий восстановления Hg(II) и отгонки потоком воздуха Hg^0 (предложенных в [30] Кимурой и Миллером) с конечной процедурой измерения поглощения атомами ртути линии 253,7 нм (по Вудсону).

В истории науки можно найти немало примеров, когда известные идеи и экспериментальные факты служили исходными моментами в создании качественно новых теорий и методов. Предшественники были у Д. И. Менделеева, Я. Гейровского, М. С. Цвета, однако их приоритет в создании, соответственно, периодического закона, полярографического анализа, хроматографии общепризнан. Пред-

шественники метода холодного пара [24, 30] описали его отдельные стадии, но творчески их объединить в новый эффективный метод определения любых соединений ртути в разнообразных объектах впервые удалось одесским аналитикам [6]. Необходимо отметить, что используемые в настоящее время названия этого метода (холодного пара, непламенного атомно-абсорбционного определения ртути) появились в химико-аналитической литературе после работ группы Н. С. Полуэктова. Может быть это в сочетании со всем вышеизложенным послужило причиной того, что в истории аналитической химии [29], атомно-абсорбционной спектрометрии [31] вопрос об авторах МХП продолжает оставаться неоднозначным. Конечно, метод холодного пара пригоден для определения только ртути и основан на ее уникальных свойствах, в частности, на существовании в газовой фазе одноатомных паров ртути. Но благодаря селективности, высокой чувствительности, простоте аппаратного оформления МХП позволил прикладной аналитике решать самые разные и ранее проблемные задачи служб охраны окружающей среды, контроля качества и безопасности продуктов питания, биомедицины и др.

Ограничен круг определяемых элементов (As, Se, Sb, Sn) атомно-абсорбционным методом с применением техники гидридной генерации. Но с ее использованием резко увеличились возможности высокочувствительного определения элементов-токсикантов селена и мышьяка. Тем не менее, кроме замечания о том, что идея метода была известна давно [22], история гидридной генерации в литературе освещена недостаточно.

Приоритет Н. С. Полуэктова и Ю. В. Зелюковой в создании МХП не вызывал сомнений. Мы полагаем, что в книге, изданной в 2007 году к 30-летию Физико-химического института им. А. В. Богатского НАН Украины, у нас есть достаточно оснований без оговорок назвать пионерами метода холодного пара Николая Сергеевича Полуэктова, Юлию Васильевну Зелюкову и Раду Александровну Виткун.

Список использованной литературы

1. Трахтенберг И. М., Коршун М. И. Ртуть и ее соединения в окружающей среде (Гигиенические и экологические аспекты). — К.: Выща школа, 1990.
2. Лапердина Т. Г. Определение ртути в природных водах. — Новосибирск: Наука, 2000.
3. Гладышев В. П., Левицкая С. А., Филиппова Л. М. Аналитическая химия ртути. — М.: Наука, 1974.

4. Антонович В. П., Безлуцкая И. В. Определение различных форм ртути в объектах окружающей среды // Журн. аналит. химии. — 1996. — Т. 51, № 1. — С. 116–123.
5. Полуэктов Н. С., Виткун Р. А. Атомно-абсорбционное определение ртути при помощи пламени // Журн. аналит. химии. — 1963. — Т. 18, № 1. — С. 37–42.
6. Полуэктов Н. С., Виткун Р. А., Зелюкова Ю. В. Определение миллиграммовых количеств ртути по атомному поглощению в газовой фазе // Журн. аналит. химии. — 1964. — Т. 19, № 8. — С. 937–942.
7. Hatch W. R., Ott W. L. Определение субмикrogramмовых количеств ртути атомно-абсорбционной спектрофотометрией // Anal. Chem. — 1968. — V. 40, № 14. — P. 2085–2087.
8. Зелюкова Ю. В., Никонова М. П., Полуэктов Н. С. Определение ртути в рудах и углях атомно-абсорбционным методом // Журн. приклад. спектроскопии. — 1964. — Т. 1, № 4. — С. 374–376.
9. Полуэктов Н. С., Зелюкова Ю. В., Виткун Р. А. Атомно-абсорбционное определение микропримеси ртути // Получение и анализ веществ особой чистоты. — М.: Наука, 1966. — С. 163–167.
10. Thompson K. C., Reynolds G. D. Атомно-флуоресцентное определение ртути техникой холодного пара // Analyst. — 1971. — V. 96, № 1148. — P. 771–775.
11. Ure A. M. Определение ртути беспламенной атомно-абсорбционной и флуоресцентной спектроскопией // Anal. Chim. Acta. — 1975. — V. 76, № 1. — P. 1–26.
12. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. — Л.: Химия, 1983.
13. Алемасова А. С., Рокун А. М., Шевчук И. О. Аналітична атомно-абсорбційна спектроскопія. — Севастополь: Вебер, 2003.
14. Lindstedt G. Быстрый метод определения ртути в моче // Analyst. — 1970. — V. 95, № 1128. — P. 264–271.
15. Kirkbright G. F., Sargent M. Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy. — London; New York; San Francisco: Academ. Press, 1974.
16. Tong S. L. Стационарный метод холодного пара для атомно-абсорбционного определения ртути // Anal. Chem. — 1978. — V. 50, № 3. — P. 412–414.
17. Omang S. H. Определение ртути в природных водах беспламенной атомно-абсорбционной спектрофотометрией // Anal. Chim. Acta. — 1971. — V. 53, № 2. — P. 415–419.
18. Chilov S. Определение малых содержаний ртути // Talanta. — 1975. — V. 22. — P. 205–232.
19. Koirtyohann S. R., Khalil M. Изменения в определении ртути методом холодного пара атомной абсорбции // Anal. Chim. Acta. — 1976. — V. 48, № 1. — P. 136–139.
20. Topping G., Pizle J. M. Определение неорганической ртути в природных водах // Anal. Chim. Acta. — 1972. — V. 62, № 2. — P. 200–203.

21. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. — М.: Мир, 1976.
22. Брицке М. Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. — М.: Химия, 1982.
23. Hwai-Non Chou, Naleway C. A. Определение ртути методом холодного пара атомно-абсорбционной спектрометрии // *Anal.Chem.* — 1984. — V. 56, № 9. — P. 1737–1738.
24. Woodson T. T. Новый детектор для паров ртути // *Rev. Scient. Instr.* — 1939. — V. 10. — P. 308–311.
25. Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — М.: Наука, 1966.
26. Elwell W. T., Gidley J. A. F. *Atomic-Absorption Spectrophotometry.* — New York: Pergamon Press, 1967.
27. Ramirez-Munos J. *Atomic-Absorption Spectroscopy and Analysis by Atomic-Absorption Flame Photometry.* — Amsterdam: Elsevier Publ, 1968.
28. Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия. — М.: Химия, 1971.
29. Золотов Ю. А., Вершинин В. И. История и методология аналитической химии. — М.: Академия. 2007.
30. Kimura Y., Miller V. L. Определение ртути в микрограммовой области с восстановительно-аэрационным методом концентрирования // *Anal. Chim. Acta.* — 1962. — V. 27, № 4. — P. 325–331.
31. Львов Б. В. Атомно-абсорбционной спектрометрии — пятьдесят лет // *Журн. аналит. химии.* — 2005. — Т. 60, № 4. — С. 434–446.

(Антонович В. П., Безлуцкая И. В. // *Украинский химический журнал.* — 2008. — Т. 74, № 2. — С. 125–127).

3.1. «ЛЕГЕНДЫ» АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В истории аналитической химии неоднократно возникали научные идеи, реализация которых обещала выход на качественно новый уровень анализа веществ и материалов. Казалось, уже завтра удастся добиться универсальных подходов к анализу разных объектов, рекордно низких пределов обнаружения, уникальной точности или полной автоматизации анализа. Вокруг соответствующих идей формировались целые научные направления, оставшиеся в истории нашей науки. А потом исходная идея оказывалась не столь универсальной и значимой, как казалось в свое время. Естественно, эта тенденция характерна не только для аналитической химии, но в истории нашей науки она проявляется особенно отчетливо.

Сегодня уместно попытаться оценить эффективность и реальную отдачу идей, гремевших некогда и в наших странах, и за их пределами. Спустя десятилетия тогдашние надежды воспринимаются более трезво, с желанием «назвать вещи своими именами». Первоначальные ожидания и прогнозы теперь можно считать мифами, «легендами аналитической химии». Не потому, что идеи, лежащие в основе тех надежд, были ненаучными, теоретически необоснованными или преждевременными. Заманчивые идеи, о которых далее пойдет речь, имели твердые научные основы, а исследования, проведенные множеством аналитиков в разных странах для их проверки и реализации, дали полезные и очень важные результаты. Но ожидания принципиально новых аналитических решений «по большому счету» не оправдались.

Обсуждение «легенд» аналитической химии предпринято нами с целью поиска ответа на вопрос: а какие научные направления аналитики формируются и поддерживаются учеными в настоящее время? Оправдаются ли в будущем те надежды, которые сулят «многообещающие» и «приоритетные» идеи, лежащие в основе наших сегодняшних исследований, или они приведут к новым мифам и разочарованиям?

Органические аналитические реагенты. Большие надежды связывали аналитики с направленным синтезом новых селективных реагентов, исходя из теории ЖМКО, знания функционально-аналитических группировок, особенностей электронного строения ионов металлов, привлекая к этому направлению квантово-химические расчеты (кроме разных экспериментальных методов).

Достаточно лишь выборочно перечислить имена известных отечественных и зарубежных аналитиков, чтобы осознать масштаб и уровень исследований в этой области химии: Л. М. Кульберг, В. И. Кузнецов, А. К. Бабко, И. М. Коренман, С. Б. Саввин, А. И. Черкесов, Ю. А. Банковский, Н. С. Полуэктов, А. Т. Пилипенко, В. А. Назаренко, G. Beck, R. Belcher, R. Berg, K. L. Cheng, F. Feigl, H. Flaschka, A. K. Majumdar, H. Onishi, R. Pribil, E. B. Sandell, F. Umland, P. W. West. Достижения этого научного направления систематизированы во многих книгах [1–7], монографиях серии «Органические реагенты», изданных Научным советом по аналитической химии АН СССР [8–15].

Если ретроспективно рассматривать результаты огромного числа работ многочисленных специалистов в области органических аналитических реагентов с позиций прикладной аналитики, то можно констатировать разработку и реализацию подходов к улучшению селективности и чувствительности реакций некоторых новых реагентов. В качестве примера нужно назвать новые бис-азо-производные хромотроповой кислоты, бромированные триоксифлуороны, замещенные о-фенантролина, тиоксина. Однако надо признать, что реагентов, принципиально лучших, чем диметилглиоксим для никеля, о-фенантролин для Fe(II), фенилфлуорон для германия, дифенилкарбазид для Cr(VI), неocupроин для Cu(I), дитиол для Mo(VI), диаминонафталин для Se(IV), не было предложено. Такой вывод можно подтвердить ссылками на ряд нормативных документов, обязательных к выполнению в настоящее время, в которых регламентировано спектрофотометрическое определение германия с фенилфлуороном в углях [16], никеля с диметилглиоксимом в марганцевых рудах [17], железа с о-фенантролином в никелевых сплавах [18] и с сульфосалициловой кислотой в бензинах [19], свинца в бензинах с пиридилазорезорцином или сульфарсазеном [20]. В аналитической практике известно неофициальное, но общепризнанное положение о том, что высшей формой внедрения разработанной методики анализа служит ее включение в нормативно-аналитическую документацию (прежде всего, в государственные или отраслевые стандарты). Не случайно в

ГОСТы крайне редко вносят каталитические и хемилюминесцентные методики, которые при всей полезности и уникальной чувствительности (в ряде случаев) недостаточно хорошо воспроизводимы.

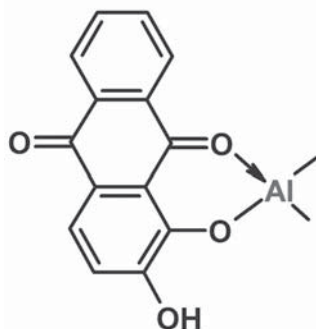
Аналитики помнят знаменитые дискуссии А. К. Бабко с Н. П. Комарем [21; 22] о необходимости и практической целесообразности строгого количественного описания равновесий образования окрашенных комплексов-аналитических форм [23]. В поисках необходимых доказательств разными школами ученых были разработаны новые методики анализа, найдены эффективные аналитические формы, установлены константы ионизации и таутомеризации многих важных аналитических реагентов, обоснованы принципы прогнозирования буферных растворов для градуировки ионселективных электродов, существенно вырос уровень понимания механизмов реакций, имеющих значение для аналитической химии. Достаточно строго были обоснованы подходы к теоретическому прогнозированию оптимальных условий выполнения методик анализа с учетом констант устойчивости комплексов, в том числе аналитических форм, количественных характеристик сопутствующих (аналитической реакции) равновесий, включая гидролиз определяемого иона металла [24; 25]. Но именно эти подходы в аналитической практике не получили широкого применения. Возможно, это связано с тем, что ряд вопросов теории действия полифункциональных органических реагентов, особенно способных к ионизации и протонизации, таутомерии, до настоящего времени остаются без научно обоснованных ответов.

1. Гидролиз иона металла способствует или препятствует комплексообразованию с органическим реагентом?

Хорошо известно, что один и тот же хромофорный реагент образует окрашенные комплексы с высокозарядными ионами металлов в кислой среде, а с ионами, например, щелочно-земельных элементов, цинка, кадмия, лантанидов при существенно более высоких значениях рН. Как правило, оптимальное значение рН такого комплексообразования практически совпадает с условиями доминирования моногидроксикомплексов определяемого иона металла. Но также хорошо известно вполне обоснованное стремление аналитиков предотвратить этот гидролиз при образовании аналитической формы.

2. Как корректно рассчитать равновесную концентрацию полифункционального лиганда и, соответственно, константу устойчивости комплекса, например, в системе, где 2-ОН-группа в ком-

плексообразовании не принимает участия, но в свободном реагенте диссоциирует раньше, чем 1-ОН группа ($pK_1=7.5$; $pK_2=11.8$)?



Ситуация еще более усложняется в случае реагентов, способных к таутомерии, например, хинон-гидразонной. При такой неоднозначности возникает вполне резонный вопрос: насколько эффективны константы устойчивости окрашенных комплексов металлов-аналитических форм для прогнозирования условий хода анализа?

В то же самое время пока «ломали копья» по вопросам: надо ли и как учитывать гидролиз высокозарядных ионов металлов, протолитические свойства и таутомерию аналитических реагентов, в прикладной аналитике постепенно перешли на атомно-эмиссионные, атомно-абсорбционные и рентгено-флуоресцентные методы определения элементов, создав для этих целей нужные приборы, тем самым радикально улучшив методическую, метрологическую и аппаратную базу аналитического контроля разных объектов анализа.

Завершить обзор «легенд» из области органических реагентов можно макрогетероциклическими соединениями, надеждами на их «уникальную» селективность по отношению к ионам s-металлов согласно размерному фактору [26–29]. Аналитики были уверены, что на основе краун-эфиров, криптанов, каликсаренов удастся синтезировать высокоселективные экстрагенты, мембраны для ионселективных электродов. Разумеется, исследования в области макроциклических комплексонов позволили получить множество новых интересных результатов как фундаментального, так и прикладного характера. Достаточно назвать разнообразные катализаторы межфазного переноса. Но в аналитической химии успехи этого направления трудно назвать революционными и впечатляющими. Сегодня мы вынуждены констатировать, что на ионы калия продолжает оставаться самым избирательным и востребованным валиномициновый электрод, который позволяет определять ионы калия в присутствии 100-кратных избытков ионов натрия [30].

Использование роботов в аналитической химии. В многочисленных работах, особенно японских аналитиков, прогнозировали масштабное использование роботов в аналитических лабораториях, в том числе не связанных с исследованиями радиоактивных или токсичных материалов [31; 32]. Это обещало максимальную автоматизацию аналитических процедур, минимизацию т. н. «человеческого фактора» [33]. В книге [34] робототехника представлена как один из будущих путей развития аналитики, а интеллектуальные роботы должны были сами анализировать объекты и заменить более 30 % лаборантов. Многие достижения этого направления успешно реализованы во многих приборах для рутинного анализа большого числа проб (экологических, биомедицинских, геологических и др.). Но обещанного и ожидаемого массового переоснащения химико-аналитических подразделений роботами так и не произошло.

Один метод, который позволит решать практически все задачи элементного анализа. Сегодня редко вспоминают прежние надежды на то, что большинство задач элементного анализа можно будет решать одним, но самым эффективным способом: полярографией, ААС, ИСП-АЭС. В соответствующих исследованиях было много сделано в области теоретических основ этих методов (что надо отнести к достижениям электрохимиков и спектроскопистов, но не аналитиков), расширены возможности практического приложения. В итоге все эти методы решают свои задачи: полярография остается одним из наиболее чувствительных способов определения свинца, «одноэлементность» не позволяет ААС стать универсальным методом и «заменить» другие подходы. Даже для таких эффективных методов, как ИСП-АЭС и ИСП-МС, известны ограничения: необходимость переведения анализируемой пробы в раствор, мешающее влияние высокой минерализации, необходимая исключительно высокая чистота реагентов, используемых для градуировки спектрометров.

Целесообразно добавить, что идея использования одного (пусть даже высокоэффективного) метода методологически ошибочна. В аналитической химии часто используют разные методы анализа для доказательства правильности получаемых результатов (особенно при отсутствии стандартных образцов состава анализируемого материала). Поэтому арсенал методов определения любого компонента должен быть разнообразным.

Аналитическая нанохимия. Если все вышеназванные «легенды» можно рассматривать лишь ретроспективно, то аналитическая нано-

химия относится к современному исключительно модному научному направлению [35–37]. Обычно здесь рассматривают проблемы анализа нанообъектов и новые возможности использования наночастиц в аналитических целях [38; 39]. В настоящее время надо признать, что для российских и украинских аналитиков реальных и практически важных нанообъектов крайне мало. Справедливости ради надо заметить, что и в зарубежных аналитических журналах соответствующих публикаций немного, что, возможно, связано с доминирующим влиянием на свойства наночастиц их размеров, а не химического состава. Наноэффекты и наночастицы широко используют в аналитической химии. Здесь большое внимание уделяют полупроводниковым квантовым точкам [40–43]. Сегодня с полным основанием можно признать нанохимическими работы прошлых лет, связанные с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ) в спектрофотометрии и люминесценции [44–46], исследованиями в области «организованных сред», «нанореакторов». Полученные в таких системах аналитические формы в большинстве случаев представляли коллоидные частицы, размеры которых соответствуют нанодиапазону. Справедливости ради надо отметить, что наблюдаемые эффекты в системах ион металла (M) — хромофорный реагент (R) — ПАВ (повышение оптической плотности, смещение комплексообразования в кислую область, в ряде случаев батохромный сдвиг спектров поглощения комплексов и увеличение соотношения M:R), особенно в случаях гидроксилсодержащих реагентов и преципеллярных растворов катионных ПАВ, объяснены не наноразмерным фактором, а химическими взаимодействиями между катионами детергента и незакомплексованными кислотными группами реагента, предотвращением гидролиза иона металла с увеличением его координационной емкости, образованием разнолигандных комплексов [45]. Лишь в случае образования труднорастворимых аналитических форм (например, триоксифлуоронатов) влияние неионных и катионных ПАВ объясняли предотвращением агрегации комплексов и увеличением степени их дисперсности [44].

Тем не менее, хотя в ряде случаев с помощью ПАВ удалось улучшить чувствительность и даже избирательность некоторых реагентов, в аналитической практике «нанореакторы» используют достаточно редко. Весьма вероятно, что это связано не столько с достоинствами аналитических форм в мицеллярных средах, сколько с преимуществами других инструментальных методов анализа. Следует констатировать, что применение квантовых точек [40–43] в люминесцент-

ном анализе, как и дендримеров [47; 48], которые часто относят к нанобъектам, пока не позволило создать принципиально новые (с очевидными преимуществами) методы определения веществ.

В заключение нанохимических «легенд» уместно отметить опровержение методами аналитической химии мифа о том, что с уменьшением размеров частиц нанодисперсного диоксида церия (НДЦ) в нем происходит практически полный переход Ce (IV) в Ce(III): частицы НДЦ с размером 10 нм содержат до 20 % Ce(III), 5–6 нм — до 50 % Ce(III). В частицах с размером 3 нм Ce (IV) отсутствует. Методами вещественного химического анализа было установлено, что в порошкообразных образцах НДЦ, его редиспергируемых и водных золях доминирует Ce (IV) и практически полностью отсутствует Ce(III). Лишь в водных золях НДЦ, содержащих органические стабилизаторы (полисахариды, цитраты), обнаружено не более 3–5 % ионов Ce(III) [51]. Такой нетривиальный вывод хорошо согласуется с результатами, полученными физическими методами [52].

В то время как многие аналитики пытались реализовать модные направления, в мировой аналитической практике стало нормой использование ИСП-МС, ИСП-АЭС, РФЛА, ААС-ЭТА в элементном анализе, различных вариантов хроматографии (особенно с масс-спектральным детектированием) для анализа и определения органических веществ.

Некоторым утешением аналитикам может служить тот факт, что в мировой науке регулярно возникают направления, которые обещают революционные изменения наших знаний о природе, принципиально новые технологии. К сожалению, управляемый и «холодный» термоядерный синтез, высокотемпературные сверхпроводники, супрамолекулярная и нанохимия подобных надежд пока не оправдали.

Можно утверждать, что в аналитике, прикладной науке по стимулам развития и решаемым задачам, нужно ориентироваться не на эфемерные чудеса, а на реальное и востребованное улучшение экспрессности, чувствительности, прецизионности анализа веществ и материалов. Каждый метод анализа, разработанный в рамках традиционных или популярных направлений, будет включен в арсенал аналитической химии в соответствии *со своими возможностями, ограничениями и обязательными преимуществами.*

В заключение уместно отметить, что и сегодня недостаточно эффективно решены вопросы вещественного анализа, прецизионного определения основных компонентов (необходимого при анализе функ-

циональных материалов, при аттестации новых стандартных образцов состава), обобщенных показателей (широко применяемых в контроле качества пищевых продуктов, объектов окружающей среды). В частности, нельзя исключать, что функциональные свойства популярных в последние годы квантовых точек зависят не только от их размеров, но и от стехиометрии, химических форм компонентов. Именно на таких задачах (в русле модных или традиционных направлений) целесообразно сосредоточить свое внимание аналитикам-исследователям.

Список использованной литературы

1. Кульберг Л. М. Органические реактивы в аналитической химии. — М.; Л.: ГНТИХЛ, 1950. — 259 с.
2. Иванчев Г. Дитизон и его применение. — М.: ИЛ, 1961. — 450 с.
3. Саввин С. Б. Арсенazo III. — М.: Атомиздат, 1966. — 256 с.
4. Перрин Д. Органические аналитические реагенты. — М.: Мир, 1967. — 407 с.
5. Пилипенко А. Т. Органічні реактиви в неорганічному аналізі. — К.: Вища школа, 1972. — 216 с.
6. Банковский Ю. А. Химия внутрикомплексных соединений меркаптохинолина и его производных. — Рига: Зинатне, 1978. — 488 с.
7. Коренман И. М. Органические реагенты в неорганическом анализе. Справочник. — М.: Химия, 1980. — 448 с.
8. Назаренко В. А., Антонович В. П. Триоксифлуороны. — М.: Наука, 1973. — 182 с.
9. Пешкова В. М., Савостина В. М., Иванова Е. К. Оксимы. — М.: Наука, 1977. — 238 с.
10. Виноградов А. В., Елинсон С. В. Оксихинолин. — М.: Наука, 1979. — 329 с.
11. Иванов В. М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. — М.: Наука, 1979. — 230 с.
12. Бырько В. М. Дитиокарбаматы. — М.: Наука, 1984. — 342 с.
13. Пешкова В. М., Мельчакова Н. В. Дикетоны. — М.: Наука, 1986. — 200 с.
14. Пилипенко А. Т., Шевченко Л. Л., Зульфигаров О. С. Купферон. — М.: Наука, 1988. — 176 с.
15. Пилипенко А. Т., Зульфигаров О. С. Гидроксамовые кислоты. — М.: Наука, 1989. — 312 с.
16. ГОСТ 10175–75. Угли бурые, каменные, антрациты, углистые аргиллиты и алевриты. Метод определения содержания германия.
17. ГОСТ 22772.8–90 (ИСО 315–84). Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Методы определения никеля.
18. ГОСТ 6689.5–92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения железа.

19. ГОСТ Р 52530–2006. Бензины автомобильные. Фотоколориметрический метод определения железа.
20. ГОСТ 28828–90. Бензины. Метод определения свинца.
21. Комарь Н. П. Химическая метрология. Гомогенные ионные равновесия. — Х.: Вища школа, 1983. — 208 с.
22. Комарь Н. П. Гетерогенные ионные равновесия. Химическая метрология. Кн. 2. — Х.: Вища школа, 1984. — 207 с.
23. Золотов Ю. А., Вершинин В. И. История и методология аналитической химии. — М.: Академия, 2007. — 321 с.
24. Адамович Л. П. Рациональные приемы составления аналитических прописей. — Х.: Изд-во Харьковского ун-та, 1973. — 96 с.
25. Пятницкий И. В., Сухан В. В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии. — М.: Наука, 1990. — 222 с.
26. Kolthoff I. M. Application of macrocyclic compounds in chemical analysis // *Anal. Chem.* — 1979. — V. 51, № 1. — P. 1R–22R
27. Антонович В. П., Шелихина Е. И. Использование краун-эфиров и криптандов в аналитической химии // *Журн. аналит. химии.* — 1980. — Т. 35, № 5. — С. 992–1007.
28. Золотов Ю. А. Использование макрогетероциклических соединений в аналитической химии // *Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева.* — 1985. — Т. 30, № 5. — С. 584–592.
29. Золотов Ю. А., Формановский А. А., Плетнев И. В. и др. Макроциклические соединения в аналитической химии. — М.: Наука, 1993. — 320 с.
30. Simon W., Wuhrmann H. R., Vasak M, Pioda L. A. R., Dohner R., Stefanas Z. Ion-selective sensor // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 1970. — V. 9, № 6. — P. 445–455.
31. Isenhour T. L., Eckert S. E., Marshall I. C. Intellegent Robors — the Next Step in Laboratory Automation // *Anal. Chem.* — 1989. — V. 61, № 13. — P. 805A–814A.
32. Norris J., Preston B., Ross L., Crook M. Principles and applications of robototics in Analytical Chemistry // *Anal. Proc.* — 1993. — V. 30, № 3. — P. 164–167.
33. Kuselman I. IX Всеукраинская конференция по аналитической химии. 16–20 сентября 2013 г. Тезисы докладов. — Донецк, 2013. — С. 10.
34. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В 2 т. Т. 1. / Редакторы: К. Кельнер, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г. М. Видмер. — М.: Мир, Аст, 2004. — С. 44.
35. Hybrid nanocomposites for Nanotechnology. Eletric, Optic, Magnetic and Biomedical Applications / Ed. L. Merhari. — Springer, 2009.
36. Елисеев А. А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы / Под ред. Ю. Д. Третьякова. — М.: Физматлит, 2010. — 456 с.
37. Нанотехнологии в фармации и медицине. Монография: В 2 т. / Под общей редакцией проф. А. Ф. Пиминова. — Х.: Факт, 2014. — Т. 1. — 672 с.; Т. 2. — 820 с.

38. Blasco C., Pico Y. Determining nanomaterials in food // *Trend in Anal. Chem.* — 2011. — V. 30, № 1. — P. 84–99.
39. Гмошинский И. В., Хотимченко С. А., Попов В. О. и др. Наноматериалы и нанотехнологии: методы анализа и контроля // *Успехи химии.* — 2013. — Т. 82, № 1. — С. 48–76.
40. Costa-Fernandez J. M. Optical sensors based on luminescent quantum dots // *Anal. Bioanal. Chem.* — 2006. — V. 384, № 1. — P. 37–40.
41. Frasco M. F., Chaniotakis N. Semiconductor Quantum Dots in Chemical Sensors and Biosensors // *Sensors.* — 2009. — V. 9, № 9. — P. 7266–7286.
42. Algar W. R., Susumu K., Delehanty J. B., Medintz J. L. Semiconductor Quantum Dots in Bioanalysis: Crossing the Valley of Death // *Anal. Chem.* — 2011. — V. 83. — № 23. — P. 8826–8837.
43. Федоров А. В., Рухленко И. Д., Баранов А. В., Кручинин С. Ю. Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек. — СПб.: Наука, 2011. — 188 с.
44. Антонович В. П., Манджгаладзе О. В., Новоселова М. М. Применение поверхностно-активных веществ в фотометрических методах анализа. — Тбилиси: Изд-во Тб. ун-та, 1983. — 112 с.
45. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества. — М.: Наука, 1991. — 251 с. — (Серия «Аналитические реагенты»).
46. Pramouro E., Polizzetti E. Surfactants in Analytical Chemistry. Application of Organized Amphilic Media. — Amsterdam, 1996.
47. Biricova V., Larnickova A. Dendrimers: analytical characterization and application // *Bioorgan. Chem.* — 2009. — V. 37, № 6. — P. 185–192.
48. Jackowska M., Vocian S., Buszewski B. Dendrimer modified silica gel for anion exchange chromatography: synthesis, characterization and application // *Analyst.* — 2012. — V. 137, № 19. — P. 4610–4617.
49. Wu L., Wiesmann H. J., Moodenbaugh A. R. Oxidation state and lattice expansion of CeO₂-x nanoparticles as a function of particle size // *Phys. Rev. B.* — 2004. — V. 69. — P. 125415(9).
50. Иванов В. К., Щербаков А. Б., Баранчиков А. Б., Козик В. В. Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение / Под ред. Ю. Д. Третьякова. — Томск: Изд-во Томского ун-та, 2013. — 284 с.
51. Стоянов А. О., Иванов В. К., Щербаков А. Б. и др. Определения содержания Ce(III, IV) в нанодисперсном диоксиде церия химическими методами // *Журн. неорган. химии.* — 2014. — Т. 59, № 2. — С. 139–147.
52. Paun C., Safonova O. V., Szlachenko J. and oth. Polyhedral CeO₂ nanoparticles: size-dependent geometrical and electronic structure // *J. Phys. Chem. C.* — 2012. — V. 116, № 13. — P. 7312–7317.

(Антонович В. П., Стоянов А. О. «Легенды» аналитической химии: Доклад // Киевская конференция по аналитической химии. Современные тенденции: К 100-летию со дня рождения А. Т. Пилипенко. (Киев. 9–12 июня 2014 года). — К., 2014).

3.2. О НЕКОТОРЫХ МЕТОДОЛОГИЧЕСКИХ ВОПРОСАХ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Известно, что для развития любой области науки, эффективного преподавания соответствующей дисциплины весьма важно, насколько четко и адекватно (желательно лаконично) сформулирована дефиниция предмета этой области науки. В случае неорганической, физической и органической химии дефиниции соответствующих дисциплин сформулированы достаточно давно и в различных учебниках или энциклопедических статьях приведены с некоторыми акцентами, дополнениями, которые не имеют принципиального характера. По крайней мере эти различия, как правило, не вызывают дискуссий на страницах специализированных научных изданий. В случае же аналитической химии давно ведутся споры относительно определения этой важной, бурно развивающейся и разнообразно востребованной области науки. В одной из своих книг Ю. А. Золотов приводит и обсуждает 15 (!) дефиниций, склоняясь к тому, что аналитическую химию можно определить как «науку о методах и средствах химического анализа веществ» [1]. Предыдущая дефиниция Ю. А. Золотова была более детализированной: «аналитическая химия — это наука о способах идентификации химических соединений, о принципах и методах определения химического состава веществ и их химической структуры» [2]. Практически сокращенным вариантом этого определения (кроме химической структуры) является дефиниция автора этой статьи [3]. А. Б. Бланк в своей монографии [4] исходит из того, что «аналитическая химия — наука о методах изучения химического состава веществ, материалов и природных объектов», полагая, что понятие «методы» включает в себя «принципы», «способы», «средства», а вещества, материалы и природные объекты являются разными классами анализируемых веществ, которые должны присутствовать в определении аналитической химии. Кроме того, А. Б. Бланк вполне обоснованно считает термин «изучение химического состава» более общим, чем «определение».

В 1993 году рабочая группа по аналитической химии Федерации европейских химических обществ одобрила следующую дефиницию: «Аналитическая химия — это научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, средства и общую методологию получения информации о составе и природе вещества (в пространстве и времени)».

Примем это определение «за основу» и отметим, что в нем появилось важное понятие «общей методологии» аналитической химии

(strategy в английском оригинале). Здесь необходимо отметить, что первым обратил внимание на необходимость обсуждения методологии аналитической химии Ю. А. Золотов [1; 2], включив соответствующий раздел в учебник для вузов [5] и сформулировав круг методологических вопросов: «круг методологических вопросов включает, как минимум, следующее: определение аналитической химии (в том числе понятия цели, предмета, методов и их соотношений); пути создания методов анализа (вопрос, тесно связанный с предыдущим); соотношение между аналитической химией и аналитической службой и отчасти, но только отчасти, примыкающий сюда вопрос о фундаментальном или прикладном характере этой науки, наконец, проблема самого названия науки об определении химического состава» [6].

Справедливости ради надо отметить, что многие из перечисленных вопросов обстоятельно и нестандартно рассмотрены в первой главе («Задачи аналитической химии и ее значение для общества») фундаментального учебника аналитической химии [7].

В философском плане методология — учение о структуре, логической организации, методах и средствах деятельности. Методология научного познания дает характеристику компонентов — его объекта, предмета, задачи, совокупности исследовательских средств, необходимых для решения задачи, а также формирует представление о последовательности движения исследователя в процессе решения задачи [8].

Можно предположить, что систематизация методологических аспектов конкретной научной дисциплины предусматривает акценты на ее особенностях, которые характерны для данного раздела науки и отличают его от смежных областей. Известно, например, что в отличие от неорганической, органической, физической химии, для которых характерен поиск общих закономерностей, в аналитической химии наибольший интерес представляют индивидуальные особенности, специфические свойства компонента (элемента, соединения), на которых могут быть основаны методы его идентификации, определения, отделения, маскирования.

Совершенно очевидно, что систематическое и обстоятельное изложение методологических основ аналитической химии возможно в формате отдельной монографии или, по крайней мере, в рамках большой главы учебника. В этой статье предпринята попытка охарактеризовать лишь некоторые особенности современной аналитической химии с учетом личного опыта работы в этой области автора,

который по большинству методологических вопросов разделяет позиции Ю. А. Золотова.

Сегодня можно уже считать общепризнанным понимание аналитической химии как междисциплинарной науки, в которой с химиками успешно взаимодействуют физики, биологи, математики, специалисты в области материаловедения и приборостроения, медики, технологи, экологи и др. Также устоявшимся можно признать тезис о том, что аналитическая химия выступает теоретической и методологической основой химического анализа, аналитического контроля, аналитической службы. Понятно, что интересы, приоритеты, возможности у специалистов, работающих на кафедре аналитической химии вуза, в аналитическом отделе НИИ, лаборатории СЭС или экологического контроля, в службе обеспечения качества продукции промышленного предприятия, разные, даже если все они выпускники одного университета и сокурсники.

Оказывается отнюдь не очевидным, что все эти специалисты работают под единым аналитическим знаменем и озабочены *главной целью* — *получением правильных результатов определения химического состава веществ и материалов, обеспечением и обоснованием достоверности и надежности этих результатов*. С позиций этой главной цели представляются непринципиальными различия в терминах: аналитическая химия — аналитика — аналитические науки; методика определения марганца в руде или методика измерения массовой доли марганца в руде и т. д.

Тем не менее, междисциплинарный характер аналитики (используем этот термин для лаконичности) и разнообразная ее дифференциация (по методам, объектам, организационно-функциональным особенностям) вызывает необходимость постановки и понимания ряда принципиальных методологических вопросов, существенных как при подготовке аналитиков, так и в их практической деятельности.

Аналитик даже в рамках своей лаборатории должен регулярно и конструктивно взаимодействовать со специалистами разного профиля, в том числе с администраторами (которые ставят перед аналитиком задачи и принимают их решения), прибористами (которые обеспечивают нормальное функционирование измерительной и вспомогательной аппаратуры), технологами (которые, как правило, ругают аналитиков за «медлительность», недостаточную сходимость результатов), представителями метрологических служб (которые осуществляют аккредитацию лаборатории и надзор за соблюдением раз-

личных нормативных документов). В связи с этим аналитик должен хорошо знать (и постоянно эти знания актуализировать) не только аналитическую химию, но и смежные дисциплины (геохимию, фармацию, технологию соответствующего производства — в зависимости от природы исследуемых объектов), физические принципы и конструктивные особенности используемых приборов, нормативную документацию (на методы отбора проб и их анализа, санитарные правила и нормы — при исследовании объектов окружающей среды, продуктов питания), метрологию. Нормой для аналитика в современных условиях должно стать знание компьютера и английского языка. Аналитик обязан постоянно учиться, непрерывно поддерживать и повышать свой квалификационный уровень. Только так он сможет решать не только рутинные, но и новые, нетривиальные задачи.

Аналитик, работающий в системе контроля качества (промышленной или фармацевтической продукции, объектов окружающей среды, санэпиднадзора), обязательно столкнется с парадоксами нормативов, особенно ведомственных [9]. Он обнаружит, что ПДК железа в водопроводной воде и водах рыбохозяйственных водоемов составляет, соответственно, 0,3 мг/л и 0,05 мг/л, что запрещает сбрасывать водопроводную воду в море. Именно к аналитику обратится руководитель завода, который будет изумлен, получив указания Водоканала своего города, в которых ПДК ртути в стоках его предприятия должно быть равным нулю. Если результат определения нормируемого компонента в исследуемом объекте много больше (или меньше) норматива, заключение аналитика о качестве этого объекта однозначное. Проблема возникает тогда, когда результат анализа в пределах доверительного интервала равен нормативу [10]. Названные (и многие другие!) задачи должен решить аналитик. Существенно, что правильный (или неправильный) анализ в результате решений и выводов администраторов может в конечном счете превратиться в значительные штрафы, прибыли или убытки. Только один пример из реальной практики.

Ферроникелевый комбинат перерабатывает в год 750 тысяч тонн никелевой руды. Зарубежный поставщик в сертификате на руду указал содержание никеля ($2,5 \pm 0,1$) %, а в ЦЗЛ комбината установили этот показатель равным ($2,4 \pm 0,1$) %. Существенно, что для методики фотометрического (с помощью диметилглиоксима) определения никеля в руде норматив оперативного контроля сходимости (расхождений в результатах двух параллельных измерений) составляет 0,1

масс. %. Любой аналитик признает работу ЦЗЛ удовлетворительной. Однако руководство комбината считает ЦЗЛ виновной в недополучении 750 тонн никеля и, соответственно, 10,5 млн долларов США (стоимость 1 тонны никеля составляет 14 тыс. долларов США). Чтобы опровергнуть необоснованные претензии, руководитель ЦЗЛ должен прежде всего убедительно доказать, что система обеспечения качества анализа в ЦЗЛ функционирует нормально в полном объеме. Он должен использовать свои знания системы доставки руды на комбинат и пробоотбора, всего технологического цикла, контроля за содержанием никеля в пылевых выбросах, стоках, шлаках. Все аргументы аналитика должны быть метрологически обоснованными. Именно для данного примера уместно вспомнить известное метрологическое правило совокупных измерений: «Не тратьте время и усилия на проведение измерений, более точных, чем те, которые оправданы природой эксперимента. Если погрешность при одном измерении не может быть меньше 10 %, не имеет смысла измерять другие параметры с точностью до 0,1 %» [7, с. 33]. Если в руде допустимо содержание влаги 20–25 %, а по технологии комбината степень извлечения никеля может колебаться от 80 до 85 %, то точность измерения содержания никеля в 0,1 % скорее избыточная, чем недостаточная. Руководитель ЦЗЛ должен обратить внимание главного инженера комбината на то, что на качество результатов контроля входного сырья существенно влияет стадия пробоотбора, которая может вносить наибольший вклад в общую погрешность определения (особенно, если отбирать пробы весьма неоднородной руды лишь из каждого десятого вагона).

Обсуждение этого конкретного примера указывает на необходимость учета двух аспектов, связанных с метрологией и пробоотбором.

Химическая метрология — важнейшая составная часть аналитики [4; 5; 7; 11; 12]. Известна дефиниция Н. П. Комаря: аналитическая химия — наука об измерении химической формы движения (химическая метрология) [1]. Хотя такое определение осталось частным мнением, но кафедра аналитической химии Харьковского университета уже давно переименована в кафедру химической метрологии. Выпускники этой кафедры — известные украинские аналитики: А. Б. Бланк, А. А. Бугаевский, А. И. Гризодуб, М. Г. Левин, Л. П. Логинава, И. Г. Перьков.

Именно химическая метрология позволяет оценивать и контролировать правильность и воспроизводимость результатов анализа, обнаруживать и устранять систематические погрешности измерений,

устанавливать уровень случайных погрешностей. Необходимо четкое понимание важного метрологического аспекта: только аналитик, вооруженный знанием метрологии, может спланировать и реализовать как внутренний (валидацию), так и внешний (межлабораторный эксперимент) контроль правильности своих результатов. Понятно, что успешное участие лаборатории в межлабораторном эксперименте (сличительных анализах, раундах профессионального тестирования) — наиболее объективный показатель уровня компетенции испытательного центра. Но такой успех возможен при понимании необходимости и грамотной реализации индивидуального контроля каждым исполнителем всех стадий аналитического цикла. Нужно отметить, что во многих промышленно развитых странах именно результаты сличительных анализов (не менее 75 % правильных) являются основанием для разрешения деятельности аккредитованной лаборатории (а не наличие нормативной документации, аттестатов о своевременной поверке измерительной аппаратуры и т. д.). Достоверные результаты может получать только квалифицированный аналитик при постоянном внутреннем и внешнем контроле своей деятельности. Здесь важно учитывать, что участие в раундах профессионального тестирования не всегда заканчивается «попаданием» в доверительный интервал значения определяемого параметра тестового образца. Не всегда это показатель низкой квалификации исполнителя, а скорее повод для поиска причин получения неудовлетворительных результатов.

Аналитикам целесообразно пересмотреть свое отношение к стадии пробоотбора. Эта процедура должна быть включена в общий ход анализа, а реализовать процесс отбора проб должны сами аналитики или специально подготовленные операторы в соответствии с инструкциями, согласованными с профессиональными аналитиками. Желательна метрологическая характеристика этой важной стадии аналитического цикла, особенно при контроле загрязнений экологических объектов.

Безусловно, к методологическим аспектам аналитической химии относятся вопросы стимулов ее развития, отнесения к фундаментальным или прикладным наукам.

Любая область науки развивается благодаря усилиям ученых, заинтересованных в получении новых знаний, понимания природы окружающего нас мира, а также в использовании таких фундаментальных представлений для решения практически важных задач. Внутренняя

логика и прикладная озабоченность — двуединый стимул развития любой (за редким исключением) научной дисциплины. Не только на административно-политическом уровне, но и в сообществе ученых существуют представления о более высоком интеллектуальном уровне фундаментальной науки и некоторой «второсортности» прикладных исследований. Нет нужды обсуждать справедливость такого деления и соответствующего отношения, например, к химическому материаловедению и квантовой химии. Для обсуждаемого здесь вопроса важно другое, а именно: что в большей степени определяет прогресс в развитии аналитической химии — прикладные задачи или «чистый» научный поиск, внутренняя логика аналитики?

Будем исходить из тезиса, что развитие аналитики прежде всего связано с расширением арсенала методов этой науки, что и определило ее возможности в решении новых задач. Но вооружение аналитической химии новыми методами обязано в большей степени не химикам-аналитикам, а физикам (Г. Кирхгофу, Д. Хевеши, И. Г. Ламберту, С. И. Вавилову), ботанику М. С. Цвету, биохимикам А. Д. П. Мартину, Р. Л. М. Сингу. Подобных примеров в истории аналитической химии много [13]. Впрочем, давно известно, что примеры ничего не доказывают, а в лучшем случае иллюстрируют. Тем более, что известны примеры, когда логика аналитических исследований приводила к принципиальным успехам аналитики. Метод беспламенного атомно-абсорбционного определения ртути (метод холодного пара) был создан Н. С. Полуэктовым и сотрудниками в результате попыток с помощью разных веществ увеличить аналитические сигналы ртути при распылении растворов ее солей в разные пламена [14; 15]. Оказалось, что наибольшее увеличение давали соли Sn(II) в результате восстановления Hg(II) до Hg⁰. Следующим шагом оказалось понимание ненужности атомизатора-пламени и достаточности выдувания атомных паров ртути воздухом в кювету АА-спектрометра.

Итогом рассмотрения приведенных примеров может быть краткий (для аналитики), но вполне логичный вывод: внутренняя логика аналитической химии для развития этой науки не играет определяющей роли. Нужно признать, что доминирующее значение для прогресса аналитики имеют практические задачи, которые ставят естественные и технические науки, промышленность, геология, экология, фармация, медицина, сельское хозяйство, социальная безопасность и др. Примеры, подтверждающие такой вывод, многочисленны [1; 2; 6; 7] и нет нужды их повторять. Можно лишь вспом-

нить, что именно для решения сугубо прикладных проблем в СССР некоторые известные аналитические школы возникли в отраслевых (Гиредмет, Укргиредмет, ВИМС, КазИМС, ИРЕА, Институт монокристаллов и др.) и академических институтах (ГЕОХИ РАН, Институт геохимии СО РАН, Институт катализа СО РАН и др.). Разумно организованное взаимодействие аналитиков и специалистов в области металлургии, геохимии, материаловедения позволило успешно решать важные государственные задачи поиска новых источников минерального сырья, обороны страны, создания новых конструкционных, полупроводниковых, оптических материалов. Существенно, что в результате таких комплексных исследований ряд сугубо аналитических решений становились основами технологий, например, извлечения германия, получения новых сцинтилляторов [4].

Поэтому представляется логичным и понятным отнесение аналитической химии к наукам прикладным. На первый взгляд, такое отнесение может интересовать главным образом научного чиновника. Это не совсем так. Из признания аналитики прикладной наукой могут быть сделаны разные выводы, в том числе методологические. Прежде всего это требования к новым аналитическим разработкам, которые по чувствительности, селективности, прецизионности, экспрессности, экономичности (хотя бы по одному из этих параметров) должны обладать преимуществами по сравнению с известными способами решения аналогичных задач. Применение атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой сопряжено с использованием весьма дорогостоящей аппаратуры, большим расходом высокочистого аргона. Тем не менее, этот метод становится рутинным (благодаря многоэлементности, низким пределам определения, хорошей сходимости) и широко внедряется для определения большого числа микроэлементов в питьевой воде, нефтепродуктах, лекарственных препаратах (особенно неорганической природы и растительного происхождения). Четкие и метрологически строго сформулированные возможности, преимущества и ограничения нового аналитического решения (методики, способа, прибора, устройства) характеризуют уровень квалификации аналитика и способствуют быстрому внедрению этого решения в практику, облегчают защиты диссертационных работ по специальности «аналитическая химия». Кстати, отнесение аналитической химии к прикладным наукам — веский аргумент целесообразности защиты диссертаций по специальности «аналитическая химия» на соискание ученых степеней не только по химическим, но

и, по техническим, физико-математическим, фармацевтическим наукам. Такой порядок давно и успешно реализован в России.

Не исключено, что признание прикладного характера аналитики может спровоцировать желание закрыть аналитические отделы в академических институтах или прекратить преподавание аналитики на химических факультетах классических университетов. Надо надеяться на то, что такой «экстремизм» не будет реализован. Конечно, науку о методах определения химического состава веществ надо изучать на химических факультетах вместе с неорганической, физической, органической химией, химической термодинамикой, биохимией. Глубокие знания этих предметов необходимы аналитику не только для понимания природы исследуемых объектов и сути применяемых методов. Хорошо и разнообразно подготовленный химик-аналитик способен в процессе поиска ответов на конкретные практические вопросы получать не только результаты измерений, но и новые знания фундаментального уровня. Хорошо известно, что во многих естественных науках возникающие практически важные для общества проблемы в наибольшей степени стимулировали фундаментальные исследования. В частности, необходимость оптимизации новых аналитических решений прикладных задач способствовала прогрессу координационной химии, атомной и молекулярной спектроскопии, электрохимии. Если ограничиться только, например, Украиной, то нужно вспомнить значительный вклад аналитиков А. К. Бабко, К. Б. Яцимирского, Н. С. Полуэктова, В. А. Назаренко, Н. П. Комаря, И. В. Пятницкого в химию комплексных соединений, теорию ионных равновесий, спектроскопию, неорганическую химию германия, лантанидов и других редких элементов.

Для аналитики, прежде всего для ее практических приложений, характерна постоянная смена приоритетов в части как задач, так и методов их решения [16–18]. В настоящее время, в частности, вопросы определения валового содержания элементов в различных объектах становятся рутинными, а более востребована информация о соотношении концентраций химических форм компонентов, особенно при анализе объектов окружающей среды, новых функциональных материалов.

Для современных учебников аналитической химии характерна тенденция к сокращению курса качественного анализа. Но именно вопросы идентификации, обнаружения различных веществ становятся сегодня весьма актуальными в связи с необходимостью выявления фальсификации лекарственных препаратов, напитков, продук-

тов бытовой химии, установления виновников загрязнений водных акваторий нефтепродуктами и др. Методологически важно, что в таких случаях процедура качественного анализа должна быть охарактеризована количественно. Можно полагать, что именно для таких задач окажется эффективной концепция неопределенностей [19].

Принципиально важно, что планирование решений любых аналитических задач аналитик проводит, ориентируясь на конечную цель: получение достоверных результатов определения химического состава вещества.

Для современного общества характерно повышенное внимание к надежной и современной диагностике природных, промышленных и биологических процессов, контролю качества и безопасности материалов и продуктов. Осуществлять эту диагностику и этот контроль первыми будут аналитики, которые должны быть вооружены не только конкретными знаниями соответствующих методов и приборов, но и пониманием общих принципов аналитического исследования.

Основным стимулом написания этой статьи было осознание того, что именно методологическое неблагополучие в аналитике негативно отражается на подготовке аналитиков в вузах, аспирантуре, при создании государственных или ведомственных научно-технических программ, выполнение которых должно обеспечить прогресс в актуальных и важных для общества направлениях. Кажется совершенно естественным, что в программах, направленных на создание новых функциональных материалов, рациональное использование минеральных ресурсов или отходов производства, обеспечение современного уровня контроля загрязнений окружающей среды, участие высококвалифицированных аналитиков должно быть обязательным. Трудно представить успешное выполнения программы создания аналитических приборов нового поколения (сенсоров, мини-спектрометров и др.), если ее цели, задачи и пути реализации не обсуждены с профессиональными аналитиками. И дело даже не в том, что в такой программе не предусмотрено финансирование аналитических подразделений. Здесь невольно вспоминаешь Верещагина из фильма «Белое солнце пустыни», которому было «за державу обидно».

Список использованной литературы

1. Золотов Ю. А. Аналитическая химия: проблемы и достижения. — М.: Наука, 1992. — 288 с.

2. Золотов Ю. А. Очерки аналитической химии. — М.: Химия, 1997. — 240 с.
3. Антонович В. П. Енциклопедія сучасної України. — Київ, 2002. — Т. 1. — С. 454.
4. Бланк А. Б. Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. — Харьков: Институт монокристаллов, 2005. — С. 3.
5. Основы аналитической химии: В 2 кн. / Под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Высшая школа, 1996. — Кн. 2. — С. 11.
6. Золотов Ю. А. О химическом анализе и о том, что вокруг него. — М.: Наука, 2004. — С. 240.
7. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В 2 т. / Редакторы Р. Кельнер, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г. М. Видмер. — М.: Мир, Аст. 2004. — Т. 1. — 608 с.
8. «Методология» // БСЭ. — М., 1974. — Т. 16. — С. 482.
9. Антонович В. П. Некоторые вопросы химико-аналитического контроля качества вод // Химия и технология воды. — 1998. — Т. 20, № 5. — С. 461–466.
10. МИ 2867–2004. Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрологические критерии оценки степени соответствия безопасности и качества объекта испытаний нормативным требованиям. — Казань, 2004.
11. Дворкин В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. — М.: Химия, 2001. — 263 с.
12. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1994. — 268 с.
13. Сабадвари Ф., Робинсон А. История аналитической химии. — М.: Мир, 1984. — 304 с.
14. Полуэктов Н. С., Виткун Р. А. Атомно-абсорбционное определение ртути при помощи пламени // Журн. аналит. химии. — 1963. — Т. 18, № 1. — С. 37–42.
15. Полуэктов Н. С., Виткун Р. А., Зелюкова Ю. В. Определение миллиграммовых количеств ртути по атомному поглощению в газовой фазе // Журн. аналит. химии. — 1964. — Т. 19, № 8. — С. 937–942.
16. Золотов Ю. А. Перспективы развития аналитической химии // Журн. аналит. химии. — 1985. — Т. 40, № 4. — С. 747–759.
17. Золотов Ю. А. Аналитическая химия на пороге 21 века // Рос. хим. журнал. — 2000. — Т. 44, № 4. — С. 17–21.
18. Антонович В. П. Актуальные задачи и перспективы развития аналитической химии в Украине // Укр. хим. журнал. — 2004. — Т. 70, № 5. — С. 3–9.
19. Мильман Б. Л., Конопелько Л. А. Повышение селективности полупроводниковых газовых сенсоров применением импульсного режима адсорбции // Журн. аналит. химии. — 2004. — Т. 59, № 12. — С. 1244–1258.

(Антонович В. П. О некоторых методологических вопросах аналитической химии // Журн. аналит. химии. — 2006. — Т. 61, № 6. — С. 581–586).

3.3. О ЗАЩИТАХ В УКРАИНЕ ДИССЕРТАЦИЙ ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ 02.00.02 В ПЕРИОД 2008–2012 ГГ.

В настоящий период развитие аналитической химии в Украине трудно признать успешным. Для того, чтобы проиллюстрировать этот неутешительный тезис, здесь рассмотрены некоторые проблемные вопросы защит кандидатских и докторских диссертаций украинских аналитиков по специальности 02.00.02, связанные как с тематикой исследований (их актуальностью, соответствием международному уровню), так и с представлением результатов квалификационных работ (формулировок основных положений, корректности и обоснованности заключений).

За пять лет (2008–2012 гг.) в Украине по специальности 02.00.02 защищено **4** докторских (П. Юрченко, А. Б. Вишник, Е. Е. Костенко, С. Н. Сухарев) и **56** кандидатских диссертаций: 2008 г. (11), 2009 г. (19), 2010 г. (8), 2011 г. (6), 2012 г. (12). В 2012 г. докторские диссертации аналитиков О. В. Зуя и М. В. Милюкина защищены в спецсовете Д 26.183.0 (ИКХХВ НАН Украины) по специальности 21.06.01 — экологическая безопасность.

Распределение защит по спецсоветам

Харьков (Университет) — 14 (2 д. х. н.)

Киев (Университет) — 13

Одесса (ФХИ НАНУ) — 11 (2 д. х. н.)

Ужгород (Университет) — 11

Днепропетровск (ДХТИ) — 7

Сегодня известно, что в Одессе, Харькове и Днепропетровске докторских советов по специальности 02.00.02 не будет.

По новизне научных положений и практических рекомендаций, уровню публикаций безусловно положительно можно отметить *докторские диссертации* (все защищены в 2012 г.):

А. Б. Вишникина «Модифицированные формы гетерополианионов в спектроскопических методах анализа»,

О. В. Зуя «Создание способов контроля и мониторинга ультрамикрочастиц анионов в водах и почвах с применением гетерогенно-хемилюминесцентного детектирования»,

М. В. Милюкина «Методологические основы химического мониторинга органических экотоксикантов в водных системах хроматографическими и хромато-масс-спектрометрическими методами»,

С. Н. Сухарева «Комплексы металлов с органическими производными гидразина в спектроскопических методах анализа природных и технических объектов».

Кандидатские диссертации:

А. П. Бойченко (2008) «Моделирование удерживания и оптимизации разделения в мицеллярной жидкостной хроматографии»,

С. А. Лелюшок (2008) «Мицеллярная экстракция алифатических аминов, катионных ПАВ и внутрикомплексных соединений на их основе в аналитических целях»,

Д. И. Александрова (2009) «Определение некоторых лекарственных препаратов по влиянию их анионов на сенсibilизированную люминесценцию Eu(III) и Tb(III)»,

Е. Ю. Купчик (2009) «Мицеллярная жидкостная хроматография: особенности модифицированных фаз и применение для разделения консервантов»,

Л. В. Пантелеймонов (2009) «Новые хемометрические способы обработки данных аналитического эксперимента»,

С. В. Химченко (2009) «Определение перхлоратов в природной воде рентгенофлуоресцентным или визуально-тестовым методами после их сорбционного концентрирования»,

Т. А. Бланк (2010) «Акватметрия полупродуктов и сырья для оптических функциональных материалов»,

М. Н. Галат (2010) «Аналогичные алкилпривитые стационарные фазы в мицеллярной и обращенно-фазовой жидкостной хроматографии»,

Н. А. Гонта (2010) «Фенол-индуцированные мицеллярные фазы нПАВ Triton-X-100 для аналитического концентрирования ряда сердечно-сосудистых лекарственных веществ»,

Е. А. Поврозин (2011) «Длинноволновые сквараиновые красители как флуоресцентные биоаналитические реагенты»,

Т. С. Тишакова (2011) «Спектрофотометрическое определение иода и иодсодержащих анионов при использовании электрохимического окисления»,

И. И. Леоненко (2012) «Определение некоторых биологически активных веществ по тушению сенсibilизированной люминесценции лантанидов»,

В. А. Руднев (2012) «Классификация нефтепродуктов бензинового ряда на основе методов диэлькометрии и хемометрики»,

Н. В. Алемасова (2012) «Органические экстракты как аналитические формы при экстракционно-атомно-абсорбционном определении следов металлов».

В наших диссертациях продолжают доминировать исследования в области химических методов анализа, применения органических аналитических реагентов и различных модифицированных сорбентов для спектрофотометрического, цветометрического и визуально-тестового определения ионов металлов и отдельных органических веществ. Практически не проводятся исследования по анализу наноразмерных материалов, эффективному использованию в анализе нанообъектов (в частности, квантовых точек), теоретическим основам и практическим приложениям современной масс-спектрометрии, проточно-инжекционного анализа, капиллярного электрофореза, методов анализа поверхности. Явно недостаточно внимание наших исследователей к актуальным вопросам биоаналитической химии, в частности, к анализу биомедицинских объектов. Поэтому можно вполне обоснованно предположить, что малое число публикаций украинских аналитиков в авторитетных англоязычных журналах связано не с языковыми проблемами, а с недостаточной актуальностью и научной новизной наших работ.

Тематика некоторых наиболее цитируемых статей из журнала *Analyt. Chem.* за 2010–2012 гг.:

- Графен, оксид графена, углеродные наносферы, модифицированные ферментами, для определения различных биомолекул (ДНК, антигены, тромбин, биомаркеры).
- Квантовые точки, FRET (флуоресцентный резонансный перенос энергии возбуждения). Детекция разных биомолекул.
- Наночастицы золота для фотометрического определения Ag и Hg.
- Газовая и жидкостная хроматография с разными масс-спектральными детекторами.
- Анализ биообъектов, окружающей среды (биоты, растений, донных отложений).

Сравнение тематики наших диссертаций с наиболее популярными направлениями исследований зарубежных аналитиков вынуждает сделать неутешительный вывод: разрыв между уровнями химико-аналитических исследований в мире и в Украине **УВЕЛИЧИВАЕТСЯ**.

Наши традиционные (вполне резонные) сетования на отсутствие дорогостоящего измерительного и вспомогательного оборудования,

реактивов лишь усиливают наше отставание, но не помогают найти выход из сложившейся тупиковой ситуации.

Нам нельзя продолжать «вариться» в рамках «национальной аналитической химии».

В системе государственного (украинского) контроля качества лекарственных средств (в соответствующих научных исследованиях, включая диссертационные) используют методическое и приборное обеспечение, которое удовлетворяет требованиям Фармакопей ведущих стран мира.

В лабораториях крупных металлургических и химических предприятий Украины, которые экспортируют свою продукцию, применяют современные ИСР-спектрометры (вплоть до силикатного анализа шлаков), хроматографы с разнообразными детекторами, рентгенофлуоресцентные спектрометры.

Когда «жизнь заставляет», наши аналитики успешно применяют самые современные методы и приборы.

Наша приверженность традициям, «культивирование» материальной отсталости может привести в ближайшем будущем к печальным последствиям, когда сократится востребованность не только аналитиков-выпускников вузов Украины, но и кандидатов наук по специальности 02.00.02 — аналитическая химия.

Справедливости ради нужно отметить, что в последние годы увеличилось число работ, выполненных с использованием современного оборудования (хроматографического, спектрального), которым располагают, как правило, зарубежные коллеги-соисполнители. В положительном плане можно характеризовать работы наших аналитиков в области фармаанализа, в частности по валидации методик определения лекарственных средств, хеометрики, анализа функциональных материалов и объектов окружающей среды (среди которых доминируют природные воды и в меньшей степени биота и донные отложения).

Основные недоразумения, которые регулярно встречаются при защитах наших аналитиков (не только на стадии предварительного рассмотрения, но и на официальном этапе), связаны с недостаточно обоснованными формулировками актуальности и цели работы.

Диссертация по 02.00.02 должна быть направлена на решение аналитической задачи (новой или сегодня недостаточно успешной). Вульгарный вопрос «кому нужна Ваша работа?» не должен «повисать» без убедительного ответа, который не может звучать как «до нас это никто не изучал». Весьма вероятно, что никто не исследовал

взаимодействие ионов плутония с оксифлавонами. Но позволит ли такое изучение улучшить способы определения этого радионуклида в почвах, природных водах, продуктах питания? В силу прикладной востребованности аналитической химии наши диссертации (в большинстве) должны заканчиваться методиками анализа с обязательными преимуществами по сравнению с уже применяемыми. При этом весьма желательно обосновать, как установленные в работе константы устойчивости комплексов-аналитических форм, механизмы их сорбции или кинетики образования помогли оптимизировать новую методику.

В актуальности аналитической работы необходимо:

1) сформулировать проблемы (трудности, ограничения по чувствительности, селективности, экспрессности, экономичности) известных методик определения некоторых компонентов или анализа ряда объектов;

2) обосновать целесообразность и эффективность новых подходов, предлагаемых диссертантом, для устранения отмеченных недостатков.

Существенно, что в большинстве диссертационных работ не используют методики, рекомендованные аналитической нормативной документацией, хотя бы для сопоставления результатов, полученных с помощью «авторских» и альтернативных способов анализа. Такое сравнение не только позволит подтвердить правильность своих результатов, но и даст возможность предметно характеризовать преимущества новых методик, предлагаемых диссертантом (если преимущества есть!).

Метрологическая культура, доказательство правильности результатов — слабое место многих диссертаций по аналитике. К сожалению, распространенными стали замечания относительно «избыточного» числа цифр в результатах анализов, несоответствия доверительных интервалов и относительных стандартных отклонений. Чуть ли не нормой становится утверждение: «правильность полученных результатов подтверждена статистической обработкой данных».

Оказывается надо напоминать: контроль правильности проводят с помощью межлабораторного эксперимента (сличительного анализа), анализа стандартных образцов состава, независимым (альтернативным) методом, варьированием навесок, способом «введено-найдено».

В случае анализа промышленной продукции, объектов окружающей среды, фармпрепаратов, для которых есть нормативные документы (ГОСТы, ТУ, МКЯ), использование альтернативных методик анализа необходимо.

О терминологии, грамотности. С упорством, достойным лучшего применения, диссертанты продолжают «анализировать» (а не определять) железо в воде; называть сенсором не прибор, а просто систему, изменяющую свои свойства при взаимодействии с аналитом; путать валидацию и аттестацию, метод и методику, случайные и систематические погрешности.

При чтении некоторых работ складывается впечатление, что авторы забыли элементарные правила грамматики. Следует помнить, что диссертация (тем более ее автореферат) должны быть изложены четко, убедительно и *грамотно*. Это один из показателей квалификации диссертанта.

Мы все заинтересованы в притоке молодых ученых в сообщество химиков-аналитиков. Но это должны быть высококвалифицированные специалисты, которые смогут предложить новые перспективные научные направления, руководить контрольно-аналитическими лабораториями, на современном уровне преподавать аналитику в вузах.

Грамотно написанная диссертация, с четкими формулировками, убедительным обоснованием полезности проделанной работы, как правило, свидетельствует о достаточно высокой квалификации соискателя. Из околонуточного фольклора известна древняя шутка: «Кандидатские диссертации хороши, потому что их пишут шефы — доктора наук».

В случае нынешних квалификационных работ по аналитической химии это, к сожалению, не всегда так. В этой связи следует настойчиво пожелать руководителям и научным консультантам «тщательнее» работать с диссертантами.

В заключение считаю возможным сформулировать несколько «неписанных» правил для участников аттестационного марафона, которые (по мнению автора) упрощают эту формализованную в целом процедуру.

1. Пропусти вперед на защиту своего ученика.
2. Диссертацию, соискателя нужно жестко (но предметно) критиковать до принятия работы к защите.
3. Официальная процедура защиты — формальное «показательное выступление».

4. Согласился быть оппонентом — дай обоснованный положительный вердикт.

5. Если ты защитил свою диссертацию в совете «Х», то не «разноси» другие работы, выходящие из этого совета. Иначе может возникнуть вопрос: если мы такие недостаточно квалифицированные и требовательные ученые, то не ошиблись ли мы, присудив ученую степень этому «принципиально ретивому» критику?

6. В отзывах лучше не затрагивать «священную корову»: защищаемые научные положения, их обоснованность и достоверность экспериментальных результатов.

Если очень хочется — см. пункт 4.

(IX Всеукраинская конференция по аналитической химии. Донецк, 17–20 сентября 2013 г.).

3.4. ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРАВИЛЬНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ. МИФЫ И РЕАЛЬНОСТЬ

He works best who knows his trade.

Лучше всех работает тот, кто знает свое дело.

Главной задачей химического анализа веществ и материалов является достоверное обнаружение, идентификация и количественное определение разных компонентов в разнообразных объектах. Химический анализ — прикладной аспект аналитической химии — важнейшая составляющая аналитической службы и аналитического контроля качества и сертификации продукции. Для каждого элемента триады (аналитическая химия — химический анализ — аналитический контроль) надежность и достоверность результатов определений химического состава объекта анализа совершенно необходимы. Нет нужды объяснять и доказывать принципиальную роль правильности анализа, прежде всего в случаях аналитического контроля содержания нормируемых компонентов, как и тот факт, что любые методы анализа, позволяющие устанавливать химический состав проб, относятся к химическому анализу.

В силу междисциплинарного характера аналитической химии в системе аналитического контроля принимают активное участие работники разного профиля: химики и физики, метрологи, прибористы

сты и математики, а в последнее время и менеджеры. При этом неизбежно разное понимание приоритетов при оценке эффективности аналитической службы.

Химики-аналитики вузов и академических институтов считают основным разработку теоретических основ методов анализа и обоснование принципов аналитических процедур, достижение рекордной чувствительности и селективности. Работники заводских лабораторий прежде всего озабочены простотой, экспрессностью методик, сходимостью результатов анализа. Метрологи полагают, что для получения достоверных результатов достаточно использовать поверенное измерительное и аттестованное вспомогательное оборудование, валидированные методики измерения с установленными параметрами систематических и случайных погрешностей, регламентированный комплект стандартных образцов состава для градуировки приборов и контроля правильности получаемых данных. Администраторы и менеджеры убеждены в том, что все проблемы анализа можно решить с помощью приборов и тем лучше, чем они сложнее и дороже.

Разное понимание целей и задач, путей и средств повышения эффективности и надежности химического анализа приводит к формированию аппаратурных и метрологических мифов.

В первом случае, как правило, речь идет о неизбежной и необходимой замене «мокрой» химии инструментальными методами, о необходимости использовать многокомпонентные способы анализа, реализуемые с помощью разных спектрометров и хроматографов, о гарантированной правильности результатов, полученных на современной аналитической аппаратуре. Метрологический миф в общих чертах сформулирован выше.

Разумеется, надежность и правильность результатов определения химического состава веществ существенно зависят от уровня оборудования, качества методик анализа и соответствующего метрологического обеспечения. Но каждый из этих элементов необходим, но недостаточен для главной цели — правильного результата. В систему «аналитических ценностей» обязательно нужно включить человеческий фактор, прежде всего квалификацию аналитика, т. е. кадровое обеспечение. Не случайно одним из обязательных условий при аккредитации лаборатории (испытательного центра), занятых сертификацией продукции, является наличие у них «Руководства по качеству», в котором должна быть предусмотрена система повышения квалификации исполнителей. Эта система должна начинаться

с вуза, уровня общих и специальных курсов аналитической химии, химической метрологии и продолжаться в постоянном освоении современных достижений этой науки, отдельных методов анализа и исследования конкретных объектов, успехов аналитического приборостроения. Конечно, сформулированный тезис не надо рассматривать как еще один миф в духе знаменитого афоризма «кадры решают все». Речь идет о неформальном отношении к профессионализму и квалификации аналитика.

Аналитическая практика по ряду моментов иногда опровергает миф, названный здесь аппаратурным. Конечно, в ряде случаев невозможно определение, например, органических супертоксикантов (полиаренов, хлорированных бифенилов, печально знаменитых диоксинов) в объектах окружающей среды без привлечения тандема хроматограф — масс-спектрометр. Но обнаружить и определить разнообразие пестицидов, хлорфенолов можно и с помощью более простого (и существенно более дешевого) газового хроматографа. Для определения афлатоксинов эффективны люминесцентные методы и тонкослойная хроматография.

Не вызывают сомнений широкие возможности приборов на основе индуктивно связанной плазмы с атомно-эмиссионным или масс-спектральным детектированием для определения низких содержаний широкого круга ионов металлов в растворах. Но целесообразно ли использовать такие дорогостоящие приборы для определения распространенных в природе алюминия, железа, свинца, кадмия в природных водах, пищевых продуктах при существующих возможностях спектрофотометрии, инверсионной вольтамперометрии, атомной абсорбции? Нет нужды использовать сложные спектрометры для определения низких содержаний ртути. Для этого достаточно чувствительности, селективности и надежности простого специализированного анализатора для атомно-абсорбционного определения ртути методом холодного пара. Вряд ли в ближайшее время появится достойная альтернатива простым ионометрическим методам определения фторидов, нитратов, сульфидов. Здесь уместно отметить тенденцию современной аналитической химии объектов окружающей среды использовать простые приборы и средства (сенсоры, тест-системы) для анализа «в поле» (вне стационарной лаборатории), при определении распространенных загрязнителей.

Совершенно нереальной представляется полная замена «мокрой химии», химических методов анализа инструментальными. Ветера-

ны «аналитического движения» хорошо помнят надежды, которые возлагали на казавшиеся неограниченными возможности полярографии, эмиссионного спектрального анализа, атомной абсорбции, индуктивно связанной плазмы. Практика химического анализа показывает, что появление универсальных методов и соответствующих приборов, не подверженных влиянию матрицы и сопутствующих компонентов, маловероятно в ближайшем будущем. А это означает, что переводение проб в раствор, концентрирование определяемых компонентов методами осаждения, экстракции, сорбции надолго останутся важными стадиями анализа.

О метрологических требованиях и их реальных возможностях. Можно начать с обязательной аттестации (валидации) методик анализа. Здесь необходимо прежде всего подчеркнуть, что методика измерения массовой доли компонента в объекте связана не только с процедурой измерения аналитического сигнала (почернения спектральной линии, светопоглощения окрашенной аналитической формы, потенциала, времени удерживания и т. д.), обычно реализуемой на конечной стадии анализа. Измерению, чаще всего косвенному, обязательно предшествует отбор пробы, переводение ее в удобное для анализа агрегатное состояние, а также весьма часто отделение и (или) концентрирование определяемых компонентов, отделение или маскирование мешающих. При этом случайная и систематическая погрешности определения зависят не только от метрологических возможностей бюретки, потенциометра, спектрометра, хроматографа. В случае анализа многокомпонентных объектов окружающей среды, которые, как правило, характеризуются значительной неоднородностью химического и фазового состава, на долю операций пробоподготовки и, особенно, пробоотбора приходится львиная доля (до 90 %) общей погрешности определения. В нормативной аналитической документации разного уровня приведены аттестованные методики анализа. Однако далеко не все можно признать надежными, гарантирующими получение правильных и воспроизводимых результатов. Например, методики определения в сплавах алюминия цинка с дитизоном, меди в форме диэтилдитиокарбамата при высоких содержаниях кремния могут приводить к систематическим погрешностям, как и пероксидный метод определения титана в бокситах, алюминиевых сплавах, редкометалльных концентратах в случае больших содержаний железа. В последней ситуации трудно найти альтернативу фотометрическому определению титана с помощью диантипи-

рилметана. По ГОСТ 9808—84 на пигментный диоксид титана содержание основного вещества все еще определяют продолжительным и трудоемким редоксметрическим методом с абсолютной суммарной погрешностью 1,0 %. Давно назрела необходимость замены этого метода более экспрессным пероксидо-комплексометрическим, который обладает лучшей избирательностью и хорошими метрологическими характеристиками. Известна плохая воспроизводимость методики фотометрического определения алюминия с алюминоном, а дитизоновый метод определения ртути нужно признать анахронизмом. Даже использование превосходной аналитической формы для Fe(II) (комплекс с 1,10-фенантролином) может приводить к неоднозначным результатам определения железа в природных водах, если в методике отсутствуют указания на обязательную предварительную кислотнo-окислительную обработку исследуемой пробы для разрушения гуматов и фульватов этого иона.

Серьезные проблемы возникают при аттестации методик анализа веществ неизвестного состава, объектов экологии и даже лекарственных препаратов, при синтезе которых изменения сырья или незначительные технологические вариации могут привести к появлению в субстанции неожиданных и неидентифицируемых примесей, которые необходимо обнаружить и определить.

Не всегда поверка средств измерения гарантирует получение правильных результатов. Поверка, например, рН-метров обычно связана с контролем работы только высокоомного потенциометра, но не датчика — стеклянного электрода. Следуя строго методике определения рН раствора, в которой редко есть указания на температурные условия измерений, аналитик при низкой температуре (в поле, в плохо отапливаемой лаборатории) будет получать заниженные результаты, обусловленные хорошей растворимостью в воде диоксида углерода. Поверка нерегистрирующих спектрофотометров гарантирует лишь правильность измерения коэффициентов пропускания, но совершенно не контролирует достоверность установки длин волн. Это может вызвать ошибки измерения светопоглощения веществ с узкополосными электронными спектрами.

Практически все инструментальные методы анализа нуждаются в градуировке соответствующей аппаратуры с помощью стандартных образцов состава (СО). Требования к их созданию и аттестации обоснованно строгие и должны гарантировать достоверность аттестованных значений содержаний компонентов. Тем не менее, ис-

пользование даже государственных СО требует квалифицированного подхода. Известно, что комплект СО состава почв, созданный в 70-е годы в СССР, был аттестован по содержанию ряда металлов методом атомной абсорбции на приборах без коррекции неселективных помех, что, естественно, привело к недостоверным результатам. При создании СО состава природных материалов некоторые компоненты (в частности, ртуть) искусственно введены в материал образцов в формах, отличных от обычно присутствующих в почвах, горных породах. Использовать такие образцы для контроля содержаний, например, метилртути вряд ли возможно. Стандартные образцы для определения химического потребления кислорода (ХПК) на основе веществ, легко окисляющихся бихроматом калия без катализатора, не могут быть применены для контроля правильности результатов арбитражного метода определения ХПК, в котором предусмотрено обязательное использование сульфата серебра. Сомнительна корректность применения таких образцов при определении биохимического потребления кислорода.

Многие из перечисленных здесь трудностей и неоднозначностей могут быть решены при участии квалифицированных специалистов в области аналитической химии, химической метрологии. Вопросы выбора методов анализа и соответствующих приборов, конкретных методик определения нормируемых компонентов, адекватных СО, организации системы контроля качества получаемых результатов должны решать хорошо профессионально подготовленные и опытные аналитики. Они же обязательно должны принимать участие в пробоотборе, по крайней мере на стадии обсуждения и согласования особенностей этой процедуры.

Актуальная, важная и многотрудная задача контроля правильности результатов химического анализа веществ и материалов требует объединения усилий и возможностей химиков-аналитиков, специалистов в области химической метрологии, аналитического приборостроения. Это совершенно необходимо для организации эффективной аналитической службы Украины, ее соответствия международным требованиям.

Глава 4

ЭКОАНАЛИТИКА

4.1. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОД

Одним из обязательных условий функционирования цивилизованного государства является контроль качества различных вод: питьевых, поверхностных, подземных, сточных. Прежде всего на государственном уровне регламентируют природу и предельно допустимые концентрации (ПДК) нормируемых компонентов, затем разрабатывают, аттестуют и утверждают соответствующими ведомствами методики анализа [1–11]. Дополнительные сведения о методиках анализа вод обобщены в [1; 8; 12; 13]. Такие руководящие нормативные документы обычно используют химико-аналитические лаборатории служб здравоохранения, охраны природы, коммунального хозяйства. Результаты аналитического контроля загрязнений объектов окружающей среды, в частности, различных вод могут иметь значительные экономические, технологические и финансовые последствия (штрафы, необходимость строительства или реконструкции очистных сооружений, закрытие предприятий). Так, в Одесском порту регулярно накладывают штрафные санкции на суда, сбрасывающие в Черное море балластные воды, содержащие превышающий допустимый уровень железа (0,05 мг/л), нефтепродуктов (0,05 мг/л), взвешенных веществ (2 мг/л).

Данная статья посвящена обсуждению обоснованности ПДК для железа и некоторых других ионов металлов в воде, прежде всего морской, сравнению нормативов и фонового содержания микроэлементов в поверхностных водах. Актуальность такой постановки вопроса определяется, с одной стороны, усилением внимания к контролю качества воды в последние годы, а с другой — отсутствием в научной и научно-технической литературе анализа данных о средних концентрациях элементов в речной, океанской, морской воде и сопоставления их со значениями соответствующих ПДК.

Представляет интерес рассмотрение ПДК некоторых ионов металлов для различных вод (таблица 2).

ПДК некоторых ионов металлов по нормативным документам, мг/л

| Металл | [1] | [2] | [3] | [4] | [5] |
|--------|------|----------|-----|-----------------------------|------|
| Al | 0,2 | 0,5 | 0,5 | +0,08 к фону | 0,08 |
| Mn | 0,5 | 0,1 | 0,1 | 0,01 (река) 0,05 (море) | 0,05 |
| Fe | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,005 (река) 0,05 (море) | 0,05 |
| Ni | 0,02 | Не рeгл. | 0,1 | 0,01 | 0,01 |
| Cu | 2,0 | 1,0 | 1,0 | +0,01 к фону | 0,01 |
| Zn | 3,0 | 5,0 | 1,0 | 0,01 | 0,01 |

Обращает внимание тот факт, что Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) предъявляет к качеству питьевой воды более жесткие требования (по сравнению с действующим в Украине ГОСТом 1874–82) к содержанию алюминия, никеля и цинка, но допускает более высокое содержание марганца и меди. При этом требования к качеству поверхностных вод в Украине [3] в отношении цинка более жесткие, чем ВОЗ. Еще больший интерес вызывают показатели ПДК перечисленных ионов металлов в воде рыбохозяйственных водоемов [4], которые практически совпадают с нормативами для морской воды [5] и ниже нормативов для питьевой воды в 2–10 раз для железа, марганца и в 100 раз для меди и цинка. Вероятно, это связано с большей чувствительностью биоты рыбохозяйственных водоемов к содержанию микроэлементов по сравнению с человеком. А в административном плане такие ПДК для рыбохозяйственных водоемов означают, что сброс водопроводной воды в море должен быть запрещен. Ситуация могла быть не столь абсурдна, если бы в питьевой воде фоновые содержания перечисленных в табл. 2 металлов были далеки от ПДК, хотя в водопроводной воде Одессы (весьма вероятно, что не только Одессы) содержание железа часто достигает 0,5–0,7 мг/л, т. е. превышает ПДК.

Не проясняет ситуацию анализ данных о фоновых содержаниях микроэлементов в океанской и речной воде [14], в частности, в воде Черного моря [15]. Соответствующие данные, приведенные в табл. 3 и 4, указывают на существенно меньшие средние концентрации большинства микроэлементов в океанской воде, чем в речной.

Сопоставление этих данных со значениями ПДК для рыбохозяйственных водоемов (табл. 2) свидетельствует о значительном превышении фонового содержания микроэлементов в речной воде по срав-

нению с ПДК для морской воды. Это относится к алюминию, железу, цинку, меди, причем даже по отношению только к содержанию их растворенных форм (кроме меди).

Таблица 3

Средняя концентрация ионов металлов в океанской и речной воде, мг/л [14]

| Металл | Океанская вода | | | Речная вода | | |
|--------|---------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | растворенная форма | взвешенная форма | общая форма | растворенная форма | взвешенная форма | общая форма |
| Al | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1,1 \cdot 10^{-3}$ | $2,1 \cdot 10^{-3}$ | $1,6 \cdot 10^{-1}$ | $1,6 \cdot 10^{-1}$ | $3,2 \cdot 10^{-1}$ |
| Ti | $1 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | $1,03 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-3}$ |
| Mn | $4 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | $4,3 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | $9,8 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ |
| Fe | $5 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-3}$ | $4,1 \cdot 10^{-1}$ | $4 \cdot 10^{-1}$ | $8,1 \cdot 10^{-1}$ |
| Ni | $5 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | $5,3 \cdot 10^{-4}$ | $2,5 \cdot 10^{-4}$ | $2,4 \cdot 10^{-3}$ | $4,9 \cdot 10^{-3}$ |
| Cu | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | $1,2 \cdot 10^{-4}$ | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | $7 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-3}$ | $1,3 \cdot 10^{-2}$ |
| Zn | $5 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ | $5,3 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ | $1,8 \cdot 10^{-2}$ | $3,8 \cdot 10^{-2}$ |
| Mo | $1 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $7,5 \cdot 10^{-4}$ | $1,8 \cdot 10^{-3}$ |

Таблица 4

Содержание и соотношение некоторых ионов металлов в воде Черного моря на глубине 25 м [15]

| Металл | Общее содержание, мкг/л | Содержание фракций, % от общего | | |
|--------|-------------------------|---------------------------------|--------------|----------|
| | | Взвешенная | Растворенная | |
| | | | неорганич. | органич. |
| Al | 9,8–4,9 | 10–30 | 48–61 | 42–9 |
| Ti | 1,48–1,45 | 9–11 | 76–69 | 15–20 |
| Mn | 1,07–1,29 | 16–6 | 37–61 | 47–23 |
| Fe | 10,4–10,2 | 17–49 | 30–44 | 53–7 |
| Ni | 1,26–1,21 | 5–6 | 75–66 | 20–28 |
| Cu | 2,7–1,8 | 15–6 | 22–76 | 63–18 |
| Mo | 1,83–3,40 | 2–1 | 90–92 | 8–7 |

Следовательно, впадающие в моря реки благодаря фоновому содержанию в них ряда микроэлементов наносят ущерб экологии морей. Вряд ли такой вывод можно признать правильным.

Моря и океаны обладают своеобразной буферной емкостью в отношении поступающих в их воды ионов металлов. В табл. 5 приведены данные о возможности только фитопланктона океана извлекать ионы металлов из воды.

Таблица 5

Количество ионов металлов, необходимое для обеспечения первичной продукции фитопланктона Мирового океана за год и их поступление с речной водой [14]

| Металл | Среднее содержание в фитопланктоне, % | Извлечение фитопланктоном за год (А), т | Годовой вынос реками в растворе (Б), т | А/Б |
|--------|---------------------------------------|---|--|------|
| Al | 0,012 | $2,2 \cdot 10^7$ | $5,7 \cdot 10^6$ | 3,9 |
| Ti | 0,003 | $5,6 \cdot 10^6$ | $1,1 \cdot 10^5$ | 50,8 |
| Mn | 0,0013 | $2,4 \cdot 10^6$ | $3,5 \cdot 10^5$ | 6,8 |
| Fe | 0,14 | $2,6 \cdot 10^8$ | $1,5 \cdot 10^7$ | 17,3 |
| Ni | 0,0012 | $2,2 \cdot 10^6$ | $7,9 \cdot 10^4$ | 24,7 |
| Cu | 0,006 | $1,1 \cdot 10^7$ | $2,5 \cdot 10^5$ | 44 |
| Zn | 0,085 | $1,6 \cdot 10^8$ | $7,1 \cdot 10^5$ | 225 |

Для всех приведенных ионов баланс выноса микроэлементов реками и их извлечения фитопланктоном свидетельствует в пользу последнего. Значительная часть этих элементов также осаждается (в результате разрушения их фульватных комплексов и последующего гидролиза высокозарядных ионов металлов) и накапливается в донных отложениях, т. е. происходит естественное самоочищение океана.

Вышеизложенное свидетельствует о том, что ситуация с нормативами (ПДК ионов металлов) для вод морей противоречива и неоднозначна. С одной стороны, СанПин 4631–88 [7] (табл. 2) регламентирует требования к составу и свойствам морской воды в отношении попадающих в нее химических веществ на уровне ПДК для водоемов хозяйственно-питьевого водопользования [6], т. е. для пресноводных водоемов. С другой стороны, согласно [5] ПДК микроэлементов много меньше фонового содержания этих металлов в пресной воде рек. В результате можно констатировать, что ведомственный, а не системный подход к нормированию ПДК для разных вод, прежде всего рыбохозяйственных водоемов, приводит к несогласованности нормативов для ионов металлов и их фоновых содержаний в пресных водах, противоречит здравому смыслу, а на практике может стать причиной необоснованных санкций.

Устранить данное недоразумение совершенно необходимо, так как проект «Правил охраны внутренних морских вод и территориального моря Украины от загрязнений и засорений» ориентирован на ПДК для воды рыбохозяйственных водоемов [4], т. е. сохраняет обсуждаемое противоречие, а для меди (0,001 мг/л) еще и усиливает.

Специального обсуждения заслуживает вопрос методического обеспечения лабораторий контроля качества вод. Современный уровень методов аналитической химии позволяет определять в воде практически любые ионы элементов в широком диапазоне их концентраций. Многие из таких методов включены в нормативную и другую документацию по анализу разных вод [1; 8–13]. Тем не менее некоторые вопросы требуют уточнения.

Рекомендуемая методика определения нефтепродуктов в морской воде [11] не позволяет определять их содержания менее 0,1 мг/л, т. е. неприменима для контроля балластных вод, в которых ПДК нефтепродуктов 0,05 мг/л. В этом случае необходимо использовать предварительное концентрирование с помощью колоночной или тонкослойной хроматографии с ИК-спектроскопическим или люминесцентным окончанием [9].

Нельзя признать нормальной ситуацию с рекомендациями по определению в воде такого супертоксианта, как ртуть, особенно ее органических производных [8–10]. В настоящее время дитизоновый метод определения ртути представляет скорее исторический, чем практический интерес. Субмикrogramмовые количества ртути можно определять атомно-абсорбционным методом в варианте «холодного пара» [11; 16]. Этот метод рекомендован Международной организацией по стандартизации (ИСО). Целесообразно в области химико-аналитического контроля объектов окружающей среды [17] в Украине узаконить использование стандартов ИСО-методик анализа вод. Это позволит привести в соответствие отечественную практику контроля качества воды с международной, сократив большой объем работы по аттестации методик, временно допущенных к использованию.

Необходимо придать однозначность методикам определения железа в водах. В настоящее время рекомендованы методики определения общего железа, растворенного, взвешенного. Для разных типов воды целесообразно четко оговорить (при формулировке назначения методики), для какой воды какие формы железа необходимо определять. Для морской воды, очевидно, достаточно определять истинно растворенные формы железа, а для сточных, поступающих на очистные сооружения и в канализацию, необходимо контролировать валовое содержание железа и других металлов в соответствии с рекомендациями [10], что сопряжено с обязательной кислотно-окислительной пробоподготовкой.

В заключение следует отметить необходимость улучшения кадрового обеспечения эколого-аналитического контроля и подготовки (переподготовки) в университетах, химико-технологических вузах химиков-аналитиков, специализирующихся в области анализа объектов окружающей среды. При всей унификации методик анализ природных объектов, сточных вод каждый раз представляет собой решение не совсем стандартной аналитической задачи. Достоверность результатов, на основании которых принимают санитарные, технические, финансовые и юридические решения, может быть гарантирована прежде всего высокой квалификацией аналитика.

Список использованной литературы

1. Фомин С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. — М.: НПО Альтернатива, 1995. — 618 с.
2. ГОСТ 2874–82. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством.
3. СанПин 4630–88. Санитарные нормы и правила охраны поверхностных вод от загрязнений.
4. Обобщенный перечень ПДК и ОБУВ вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. — М.: Минрыбхоз СССР, 1990.
5. Правила охраны от загрязнений вод морей. — М.: Минздрав, Минрыбхоз, Минкоммунхоз СССР, 1984.
6. ГОСТ 2761–84. Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора.
7. СанПин 4631–88. Санитарные правила и нормы охраны прибрежных вод морей от загрязнения в местах водопользования населения.
8. Якість вимірювання складу та властивостей об'єктів довкілля та джерел їх забруднення. — Київ: Мінекобезпеки, 1997. — 662 с.
9. Унифицированные методы исследования качества вод. Методы химического анализа вод. — М.: СЭВ, 1987. — 662 с.
10. Унифицированные методы исследования качества вод. Тестовые методы анализа вод. — М.: СЭВ, 1990. — 120 с.
11. Руководство по химическому анализу морских вод. РД 52.10.243–92. — СПб.: Гидрометеиздат, 1993. — 264 с.
12. Новиков Ю. В., Ласточкина К. О., Болдина З. Н. Методы исследования качества вод водоемов. — М.: Медицина, 1990. — 400 с.
13. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. — М.: Химия, 1984. — 447 с.
14. Алекин О. А., Ляхин Ю. И. Химия океана. — Л.: Гидрометеиздат, 1984. — 343 с.

15. Скопинцев Б. А. Формирование современного химического состава вод Черного моря. — Л.: Гидрометеиздат, 1975. — 336 с.
16. Антонович В. П., Безлуцкая И. В. Определение различных форм ртути в объектах окружающей среды // Журн. аналит. химии. — 1996. — Т. 51, № 1. — С. 116–123.
17. Золотов Ю. А., Кимстач В. А., Кузьмин Н. М. и др. Концепция химико-аналитического контроля объектов окружающей среды // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. — 1993. — Т. 37, № 4. — С. 20–27.

(Антонович В. П. Некоторые вопросы химико-аналитического контроля качества вод // Химия и технология воды. — 1998. — Т. 20, № 5. — С. 461–466).

4.2. ТОКСИКОЛОГИЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Среди различных химических дисциплин науками медицинского профиля (токсикологией, фармацией, лабораторной диагностикой и др.) наиболее широко востребована аналитическая химия. К медицинскому ведомству (Министерству здравоохранения) относятся лаборатории СЭС, токсикологические центры, лаборатории контроля качества лекарственных препаратов (как фармпредприятий, так и специализированных инспекций) и исследования их фармакинетики, биодоступности и биоэквивалентности, клинико-диагностические лаборатории при каждой больнице или поликлинике. Подобные лаборатории имеются практически в каждом медицинском вузе и НИИ. По сути своей деятельности все названные лаборатории химико-аналитические, т. к., наряду с проведением других видов исследований (микробиологических, морфологических и др.) заняты установлением химического состава различных объектов, в первую очередь, биологических.

Токсикологи обосновывают и устанавливают значения предельно допустимых концентраций разнообразных ксенобиотиков, число которых в окружающей среде и биообъектах измеряется десятками тысяч. На основании получаемой информации гигиенисты и экологи формулируют соответствующие перечни нормируемых компонентов, осуществляют их мониторинг, а методическое обеспечение разрабатывают химики-аналитики.

Общность задач и методов их решения в токсикологии и многообразных ее разделах (общая, профилактическая, клиническая, экологическая, судебная токсикология, токсикологическая химия) и в ана-

литической химии следует из сопоставления дефиниций упомянутых наук.

Аналитической химией принято считать *науку о способах идентификации химических соединений, о принципах и методах определения химического состава веществ и их химической структуры* [1]. На международном уровне официально утверждено следующее определение: *«аналитическая химия — это научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, средства и общую методологию получения информации о составе и природе вещества (в пространстве и времени)»* (1993 г., рабочая группа по аналитической химии Федерации европейских химических обществ).

Ниже приведены некоторые ключевые определения токсикологии и ее важнейших разделов, которые сформулированы в ряде учебников и монографий последних лет.

Токсикологическая химия — наука, изучающая методы выделения токсических веществ из различных объектов, а также методы обнаружения и количественного определения этих веществ. Эта наука разрабатывает новые и совершенствует уже существующие методы определения ядовитых веществ в различных объектах, дает теоретическое обоснование этих методов.

Химико-токсикологический анализ представляет собой совокупность научно обоснованных методов, применяемых на практике для выделения, обнаружения и количественного определения токсических веществ.

Токсикологическая химия относится к фармацевтическим дисциплинам и тесно связана с фармакологией, токсикологией, судебной медициной, биохимией и аналитической химией [2].

Токсикологию обычно определяют как *науку о законах (закономерностях) взаимодействия токсичных химических веществ (ядов) и живых организмов.*

Теоретическая (фундаментальная) токсикология выясняет механизмы биологической активности токсичных химических веществ; устанавливает связи между токсичностью вещества и его строением, физико-химическими свойствами; закономерности взаимодействия токсикантов и живых организмов.

Для определения количественных критериев токсичности используют химико-аналитические методы для идентификации и количественного определения токсикантов в объектах окружающей среды и в биологическом материале. Эти химико-аналитические ме-

тоды широко используются в клинической и экологической токсикологии [3].

В этой фундаментальной и разноплановой книге [3] сформулирована общая дефиниция токсикологии как *науки о токсичных химических факторах среды обитания живых организмов, о законах взаимодействия токсичных химических веществ и живых организмов, определяющих потенциальную опасность химических веществ для индивидуумов и их популяций, а также способы и средства минимизации химической опасности, профилактики, диагностики и терапии отравлений*.

Весьма показательно, что в этой детализированной формулировке не нашлось места для указания роли химико-аналитических методов, которые обеспечивают получение исходной количественной информации, что и позволяет делать медико-биологические заключения. Возможно, это упущение связано с тем, что среди 27 авторов книги (ведущих токсикологов СНГ) отсутствуют профессиональные химики-аналитики.

В обстоятельном учебнике для вузов «Токсикологическая химия» [4] рассмотрены несколько иные формулировки:

Основу токсикологической химии составляют две естественно-научные дисциплины: токсикология и химия. *Токсикология* — наука, изучающая свойства ядов и физических факторов, механизмы их действия на организм человека и разрабатывающая методы диагностики, лечения и профилактики отравлений. *Токсикологическая химия* — наука о молекулярных и физиологических механизмах действия токсичных веществ и продуктов их метаболизма, химических методах их изолирования, идентификации и количественного определения в различных объектах (воде, воздухе, продуктах питания, лекарствах, биологических материалах).

Медицинская и химическая составляющие токсикологической химии тесно связаны между собой. Решение задач токсикологии возможно лишь на базе достижений химии, а необходимость определения токсикантов в биоматериалах стимулирует развитие аналитической, физической и органической химии.

Основными задачами токсикологической химии является разработка методов изолирования, идентификации и количественного определения ядов в «живом веществе» и других объектах окружающей среды, а также изучение молекулярных механизмов токсического воздействия ядов и процессов их дезактивации.

Токсикологическая химия включает два основных раздела: биохимический и аналитический. *Биохимическая токсикология* изучает токсикодинамику и токсикокинетику ксенобиотиков и их метаболитов; механизмы формирования токсического эффекта в системе токсикант — рецептор, скорости и механизмы поступления, распределения, биотрансформации, элиминации и экскреции токсикантов и их метаболитов.

Аналитическая токсикология разрабатывает методы определения токсикантов в разнообразных объектах. Большое внимание уделяется пробоподготовке (выделению и концентрированию ксенобиотика из пробы анализируемого объекта) методами экстракции (жидкостной или твердофазной), дистилляции, диализа, микродиффузии, минерализации.

Заключительная стадия — *химико-токсикологический анализ* — это обнаружение и количественное определение ядовитых и сильнодействующих веществ и их метаболитов в биопробах живых лиц, трупном материале и в вещественных доказательствах отравления.

В наиболее современном и практически ориентированном учебном пособии «Токсикологическая химия». «Метаболизм и анализ токсикантов» [5] дефинициям уделено мало внимания, но зато достаточно предметно рассмотрены современные методы решения задач судебно-химического, клинико-токсикологического, криминалистического анализа, допинг- и нарконтроля; представлены различные способы пробоподготовки биообразцов и методы определения токсикантов (ГХ — МС, ВЭЖХ — МС — ЯМР, ВЭЖХ — ИСП — МС, ГХ — ИК — Фурье, КЭ — ИСП — МС и др.). Особое внимание уделено вопросам обеспечения качества получаемых результатов на основе надлежащей лабораторной практики, системы валидации и квалификации в химико-токсикологических лабораториях.

Сопоставление приведенных дефиниций и определений позволяет сделать несколько методологически существенных выводов, которые не должны вызвать принципиальных возражений со стороны как токсикологов, так и адептов аналитической химии.

1. Безусловно, в эффективных, информативных, селективных, высокочувствительных, экспрессных методах анализа заинтересованы и токсикологи, и аналитики. Но разработкой этих методов (их теоретическими основами, методическим, метрологическим, аппаратным сопровождением) должны в первую очередь заниматься (и занимаются!) специалисты в области аналитической химии. Здесь

справедлива старинная сентенция: Богу — богово, кесарю — кесарево. Наиболее значительные успехи в развитии аналитической химии всегда были сопряжены с ответами на социальные «вызовы»: поиска полезных ископаемых, контроля чистоты ядерных и полупроводниковых материалов, загрязнений объектов окружающей среды. В настоящее время во всем мире бурно развивается биоаналитическая химия, решая широкий круг задач медицины и биологии, в том числе и токсикологии. Необходимо исходить из того, что аналитики призваны разрабатывать методы анализа *широкого круга объектов, не только медико-биологических*, но геохимических, металлургических, материаловедческих. Токсикологи в своей экспериментально-практической работе применяют аналитические решения (методы пробоподготовки, концентрирования, методики выполнения измерений). Достаточно часто токсикологические лаборатории выполняют преимущественно рутинные анализы в соответствии с методиками, регламентированными нормативно-методической документацией разного уровня (Фармакопеями, АНД фармпредприятий, методическими указаниями и т. д.), утвержденной соответствующими подразделениями Минздрава. Это означает, что такие лаборатории функционируют в системе аналитического контроля, главная задача которого заключается в установлении соответствия (или несоответствия) содержания нормируемых компонентов регламентируемым уровням (нормам). При этом научно-исследовательская сторона деятельности контрольно-аналитической лаборатории сведена к минимуму. Тем не менее, в тандеме токсикология — аналитическая химия первая ставит задачи, обобщает полученные экспериментальные результаты, делает медико-биологические выводы, а вторая — обеспечивает объективность получаемой в ходе проведения исследований информации, надлежащий уровень данных, необходимых для этих заключений.

2. Подобие задач и тождественность методов их решения (в большинстве случаев) в токсикологии и аналитической химии обусловлено междисциплинарным характером этих дисциплин. Поэтому и токсиколог, и аналитик даже в рамках своей лаборатории должен регулярно и конструктивно взаимодействовать со специалистами разного профиля, в том числе с администраторами (которые ставят перед аналитиком задачи, принимают их решения), прибористами (которые обеспечивают нормальное функционирование измерительной и вспомогательной аппаратуры), представителями метрологи-

ческих служб (которые осуществляют аккредитацию лаборатории и надзор за соблюдением различных нормативных документов).

В связи с этим аналитик-токсиколог должен хорошо знать (и постоянно эти знания актуализировать!) не только аналитическую химию, но и смежные дисциплины (биохимию, фармацию, токсикокинетику и биотрансформацию ксенобиотиков, основы судебной медицины и т. д.), физические принципы и конструктивные особенности используемых приборов, нормативную документацию (на методы отбора проб и их анализа, санитарные правила и нормы — при исследовании объектов окружающей среды, продуктов питания), метрологию. *Аналитик обязан постоянно учиться, непрерывно поддерживать и повышать свой квалификационный уровень.*

К сожалению, современные реалии в Украине таковы, что систематическому повышению химико-аналитического профессионального уровня сотрудников токсикологических лабораторий препятствует ведомственный подход, в частности, требования к их обязательному базовому медицинскому образованию. Здесь уместен комментарий. Даже на химических факультетах классических университетов нашей страны недостаточен уровень специализированной подготовки биоаналитиков, особенно в части современных инструментальных методов исследования. В программах медицинских университетов Украины такая специализация не предусмотрена. Поэтому в соответствии с известным лозунгом «спасение утопающих — дело рук самих утопающих» аналитики-токсикологи новую аппаратуру осваивают в лучшем случае с помощью наладчиков приборов, что явно недостаточно для их правильной эксплуатации и разнопланового применения.

3. Общность аналитической и токсикологической химии четко проявляется в постоянной и характерной для этих дисциплин смене приоритетов в части как задач, так и методов их решений.

Давно известна разная токсичность соединений Cr(III) и Cr(VI), As(III) и As(V), неорганических и органических соединений ртути, свинца, олова. Успехи аналитической химии в области определения химических форм компонентов (вещественный анализ, speciation) позволили токсикологам в настоящее время получать информацию не просто о валовом содержании, например, ртути, а о концентрациях элементной, ионной ртути, метилртути. Современное состояние этой проблемы, соответствующие способы анализа разных объектов, включая биомедицинские и экологические, систематизированы в ряде работ аналитиков [6–9].

Сложившееся в последние годы актуальное направление «Токсикологии малых доз» стимулировала химиков-аналитиков с новых позиций подойти к проблеме увеличения чувствительности определения (снижения пределов обнаружения) различных тяжелых металлов и органических токсикантов в биологических и экологических объектах. Новые эффективные решения достигнуты как с использованием принципиально новых методов (главным образом спектроскопических, электрохимических и хроматографических), так и при рациональном сочетании методов выделения, концентрирования аналитов и их детектирования различными, в том числе традиционными методами [10; 11].

В практических работах по токсикологии малых доз необходимо учитывать, что при использовании высокочувствительных методик необходимо тщательно контролировать чистоту используемых реактивов, максимально элиминировать возможные загрязнения в ходе анализа, которые могут вносить вспомогательные материалы, посуда, оборудование. Можно выразить уверенность, что в этом будет полезна и востребована организация аналитического контроля полупроводниковых материалов и веществ особой чистоты.

4. Общность методологии аналитической и токсикологической химии предусматривает единообразный подход к контролю и подтверждению достоверности результатов соответствующих определений (измерений). Специфика химической токсикологии состоит в невозможности использования при доказательстве правильности полученных результатов стандартных образцов состава биообъектов (крови, мочи, тканей), аттестованных на содержание нормируемых компонентов. Поэтому здесь целесообразно применять обычный набор приемов и методов классического химического анализа: метод добавок, варьирование навесок анализируемых проб, альтернативные методы анализа, обязательную валидацию методик анализа, участие в раундах сличительных анализов или профессионального тестирования (межлабораторный эксперимент как внешний контроль правильности). Необходимость и важность такого контроля в деятельности токсикологических лабораторий разного уровня и различных направлений продиктованы прежде всего *личной ответственностью исполнителя за достоверность и арбитражеустойчивость выводов и заключений* соответствующих экспертиз, имеющих, как правило, серьезные экономические, юридические и медицинские последствия.

5. И в аналитической химии, и в химической токсикологии распространено убеждение (особенно на административном уровне) во всемогуществе современной аналитической техники, измерительной и вспомогательной аппаратуры. Действительно, во многих случаях без таких приборов обойтись невозможно. Эффективное и надежное определение многих суперэкоотоксикантов (хлорированных бифенилов, полиаренов, дибензофуранов, диоксинов, ртутьорганических соединений) стало возможным только с развитием хромато-масс-спектрометрии. Тем не менее и сегодня задачи определения диоксинов в объектах окружающей среды и биоматериалах нельзя отнести к рутинным. Опыт работы химико-аналитических лабораторий показывает, что ряд сложнейших задач токсикологии можно успешно решать традиционно используемыми методами при их надлежащей модификации. В частности, нет нужды покупать дорогостоящий масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой для определения ультрамалых содержаний свинца, если для такой задачи можно применить инверсионную вольтамперометрию, не уступающую ИСП-МС по пределу обнаружения этого элемента-токсиканта [12].

Даже располагая материальными возможностями для приобретения безусловно полезного для токсикологических исследований «навороченного» хроматографа, необходимо предусмотреть его не только сиюминутную, но и перспективную комплектацию (колонки, детекторы и др.), обязательное использование высокочистых реактивов (воды, газов, растворителей и т. д.), регулярную профилактику. В наших условиях нужно заранее позаботиться о покупке специального мощного источника бесперебойного питания, кондиционировании воздуха в хроматографической комнате. Предусмотреть эти и сопутствующие условия, обеспечить нормальное функционирование прибора и получение достоверных результатов может только высококвалифицированный аналитик при разумно организованном взаимодействии с наладчиками, электронщиками, программистами, вспомогательным персоналом.

В современных изоциренно-прецизионных токсикологических экспериментальных исследованиях успех могут обеспечить профессионалы, широко и глубоко образованные специалисты, получившие не только базовое медико-биологическое образование, но и знающие аналитическую химию, химическую метрологию, владеющие сложной компьютеризированной измерительной аппаратурой.

Завершая перечень областей пересечения интересов и продуктивного взаимодействия токсикологов и аналитиков, можно в сугубо информационном плане упомянуть лишь некоторые направления, представляющие взаимный интерес.

В уже упомянутых здесь монографиях по токсикологии (авторы и редакторы В. Ф. Крамаренко, Б. А. Курляндский и В. А. Филов, Т. В. Плетнева, Н. И. Калетина, И. М. Трахтенберг) представлен большой фактический материал о возможностях самых разных методов определения разнообразных неорганических и органических токсикантов в биообъектах. К этому можно добавить книгу Б. Нолтинга «Новейшие методы исследования биосистем» [13], в которой рассмотрены теоретические основы и практические приложения новейших методов исследования биомедицинских объектов: жидкостной хроматографии (ионообменной, гель-проникающей, афинной), масс-спектрометрии (секторной, квадрупольной, времяпролетной, с электронной и химической ионизацией, преобразованием Фурье), включая ее сопряжение с разными видами хроматографии, рентгеноструктурного анализа, электронной (просвечивающей и растровой) и сканирующей зондовой микроскопии.

Хорошо систематизирован материал о всех процедурах анализа пищевых продуктов на содержание ртути, кадмия, свинца, мышьяка, селена, меди и других металлов-токсикантов в обзоре Кузубовой Л. И., Шуваевой О. В., Аношина Г. Н. «Элементы-экоотоксиканты в пищевых продуктах» [14].

В обзорной статье И. К. Куцевой, А. В. Карташевой, А. В. Чамаева [15] не только сопоставлены для различных вод ПДК нормируемых компонентов и пределы их обнаружения разными методами анализа, но и акцентировано внимание на ряде парадоксов нормирования, в результате которых, в частности, питьевую воду нельзя сбрасывать в рыбохозяйственные водоемы, системы очистки сточных вод.

В большой статье известных российских биоаналитиков Г. К. Будникова и Г. К. Зиятдиновой [16] на высоком научном уровне обсуждена проблема определения антиоксидантов в биомедицинских объектах. Рассмотрены возможности ВЭЖХ, флуориметрии и хемилюминесценции, ферментативных и электрохимических методов при определении α -токоферола, ретинола, флавонолов, о-дифенолов, глутатиона, аскорбиновой, липоевой и мочевой кислот, альбумина, γ -глобулина, билирубина.

Практическим работникам токсикологических лабораторий безусловно будут полезны химико-аналитические статьи, в которых обстоятельно и высокопрофессионально рассмотрены достижения и проблемы определения пестицидов [17], соединений теллура, селена, сурьмы и их метаболитов [18], новые возможности использования жидкостной хроматографии в медицине [19], масс-спектрометрии в метаболомике (анализ метаболитов биологических объектов) [20]. Методическое, метрологическое и аппаратное обеспечение хромато-масс-спектрометрического определения диоксинов предметно и обстоятельно рассмотрено в статье Н. А. Ключева [21].

Известное выражение председателя Научного совета по аналитической химии РАН, академика Ю. А. Золотова [22]: «аналитики-медики и химики-аналитики существуют как параллельно развивающиеся сообщества, почти не контактирующие между собой, хотя разного уровня «пересечения» были бы весьма продуктивны для обоих сообществ», — к сожалению, и сегодня справедливо в Украине.

Можно лишь выразить надежду, что конкретизированные здесь «пересечения» интересов и возможностей аналитиков и токсикологов позволят найти области оптимального взаимодействия профессионалов из разных ведомств, но работающих на общей научной платформе.

Список использованной литературы

1. Золотов Ю. А. Очерки аналитической химии. — М.: Химия, 1977. — 240 с.
2. Крамаренко В. Ф. Токсикологическая химия. — Киев: Вища школа, 1989. — 447 с.
3. Общая токсикология / Под ред. Б. А. Курляндского, В. А. Филова. — М.: Медицина, 2002. — 608 с.
4. Токсикологическая химия / Под ред. проф. Т. В. Плетеневой. — М.: ГЭОТАР — Медиа, 2005. — 512 с.
5. Токсикологическая химия. Метаболизм и анализ токсикантов / Под ред. проф. Н. И. Калетиной. — М.: ЭОТАР — Медиа, 2008. — 1016 с.
6. Лапердина Т. Г. Определение ртути в природных водах. — Новосибирск: Наука, 2000. — 222 с.
7. Антонович В. П., Безлуцкая И. В. Определение различных форм ртути в объектах окружающей среды // Журн. аналит. химии. — 1996. — Т. 51, № 1. — С. 116–123.
8. Leermakers M., Baeyens W., Quevauviller P., Horvat M. Mercury in environmental samples: speciation, artifacts and validation // Trend. Anal. Chem. — 2005. — V. 24, № 5. — P. 383–393.

9. Leopold K., Foulkes M., Worsford P. Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters — A review // *Anal. chim. acta.* — 2010. — V. 663. — P. 127–138.
10. Будников Г. К., Евтюгин Г. А. Сверхмалые дозы биохимически активных веществ и отклик биосенсоров в аналитических системах // *Журн. аналит. химии.* — 2001. — Т. 56, № 6. — С. 655–658.
11. Антонович В. П., Большой Д. В. Проблема определения малых доз тяжелых металлов в гигиене транспорта // *Актуальные проблемы транспортной медицины.* — 2006. — № 3 (5). — С. 20–29.
12. Mader P., Szakova J., Curtova E. Combination of classical dry ashing with stripping voltammetry in trace element analysis of biological materials: review of literature published after 1978 // *Talanta.* — 1996. — V. 43, № 4. — P. 521–524.
13. Нолтинг Б. Новейшие методы исследования биосистем. — М.: Техносфера, 2005. — 256 с.
14. Кузубова Л. И., Шуваева О. В., Аношина Г. Н. Элементы-экоотоксиканты в пищевых продуктах. Гигиенические характеристики, нормативы содержания в пищевых продуктах, методы определения: Аналит. обзор. ПНТБ СО РАН, Ин-т неорг. химии, Объед. ин-т геологии, геофизики и минералогии СО РАН. — Новосибирск, 2000. — 67 с. — (Сер. Экология. Вып. 58).
15. Куцева И. К., Карташова А. В., Чамаев А. В. Нормативно-методическое обеспечение контроля качества вод // *Журн. аналит. химии.* — 2005. — Т. 60, № 8. — С. 886–893.
16. Будников Г. К., Зиятдинова Г. К. Антиоксиданты как объекты биоаналитической химии // *Журн. аналит. химии.* — 2005. — Т. 60, № 7. — С. 678–691.
17. Чмиль В. Д. Состояние и перспективы использования современных инструментальных методов анализа пестицидов в Украине // *Сучасні проблеми токсикології.* — 2002. — № 2.
18. Orga Y. Toxicometallomics for research on the Toxicology of Exotic metalloids based on speciation studies // *Anal. Sci.* — 2009. — V. 25, № 10. — P. 1189–1195.
19. Карцова А. А. Жидкостная хроматография в медицине // *Соровский образовательный журнал.* — 2000. — Т. 6, № 11. — С. 35–40.
20. Лохов П. Г., Арчаков А. И. Масс-спектрометрические методы в метаболизме // *Биомедицинская химия.* — 2008. — Т. 54, № 5. — С. 497–511.
21. Ключев Н. А. Лаборатория аналитической экотоксикологии и эволюции им. А. Н. Северцова РАН // *Журн. аналит. химии.* — 2001. — Т. 56, № 9. — С. 987–991.
22. Золотов Ю. А. Аналитическая химия и медицина // *Журн. аналит. химии.* — 2001. — Т. 56, № 11. — С. 1125.

(Международный симпозиум «Новые направления в токсикологических исследованиях». II школа токсикологов. 15–17.09.2010 г., Одесса).

4.3. ЭКОЛОГИЯ И ХИМИЯ. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И МОНИТОРИНГ

В основе процессов, обуславливающих современное состояние биосферы, лежат химические превращения веществ. Химические аспекты проблемы охраны окружающей среды формируют новый раздел современной химии, названный химической экологией [1]. Это направление рассматривает химические процессы, протекающие в биосфере, химическое загрязнение окружающей среды и его влияние на экологическое равновесие, дает характеристику основных химических загрязнителей и способов определения уровня загрязнения, разрабатывает физико-химические методы борьбы с загрязнением окружающей среды, проводит изыскание новых экологически чистых источников энергии и др.

Благодаря усилиям конъюнктурно озабоченных, но недостаточно образованных журналистов и политиков в общественном сознании иногда формируется представление о химии и химических технологиях, как основных виновниках глобального загрязнения окружающей среды. Однако системный научный анализ изменений среды обитания человечества, последствий ее загрязнения однозначно свидетельствует о приоритетной негативной роли для здоровья людей загрязнения воздушного бассейна городов выхлопными газами автотранспорта, выбросами (в том числе радиоактивными) в атмосферу от тепловых электростанций, работающих на твердом и жидком топливе [2].

Разумеется, химические производства, как правило, потенциально опасны в экологическом отношении, особенно при аварийных ситуациях. В ряде случаев промышленные выбросы, стоки, отходы негативно влияют на состояние воздуха, природных вод, почв. Но именно химия относится к тем естественным наукам, которые востребованы экологией. С одной стороны, аналитическая химия — основа экологического мониторинга и диагностики состояния окружающей среды, с другой — химико-технологические подходы позволяют эффективно решать целые комплексы экологических проблем.

В данной статье рассмотрены некоторые аспекты этих двух направлений химической экологии, которая в последние годы успешно развивается под названием «зеленая химия» (green chemistry). Эта концепция, развитая в обзоре В. Д. Походенко и В. В. Павлищука,

предполагает преимущественное решение природоохранных задач на стадии планирования и создания химических технологий, исключая (существенно уменьшающих) использование и получение экологически опасных веществ [3].

Без химической продукции в настоящее время и в ближайшем будущем невозможно обеспечить население продуктами питания, так как минеральные удобрения, пестициды, кормовые добавки способствуют повышению продуктивности сельского хозяйства.

Несмотря на то, что химические отрасли промышленности сами являются источниками загрязнения природы, без их продукции немислимы природоохранные мероприятия, комплексная переработка минерального сырья и образующихся отходов. В частности, именно химики производят реагенты, коагулянты, флокулянты, сорбенты, ионообменные смолы и другие материалы, используемые, например, для очистки сточных вод и подготовки питьевой воды. Для очистки газов широко применяют всевозможные поглощающие растворы, активированные угли и другие сорбенты, а также катализаторы [3]. Химическая промышленность выпускает катализаторы и сорбенты для нейтрализации и поглощения токсичных веществ выхлопных газов автомобилей и других транспортных средств.

В некоторых случаях, однако, замена природных веществ продукцией химической промышленности приводит к возникновению новых проблем защиты биосферы, так как ряд синтетических соединений (пластмассы, моющие средства) обладает повышенной стойкостью. Для их обезвреживания необходимы специальные методы переработки.

Характерной особенностью химических отраслей промышленности является многообразие технологических схем для производства продукции в зависимости от используемого сырья и, как следствие, большое количество отходов, каждый из которых требует своих, зачастую весьма специфических методов очистки, обезвреживания и утилизации. В этом заключается не только большая сложность, но и практически неограниченные возможности в решении этой проблемы, поскольку в химической индустрии применяют все известные приемы и методы переработки исходного сырья, улавливания, обезвреживания и утилизации отходов.

Неотъемлемой чертой прогресса химической промышленности является неуклонное повышение комплексности переработки сырья [4; 5]. Проблема безотходного производства имеет большое

социально-экономическое значение как для повышения экономического уровня и создания промышленного потенциала державы, так и для обеспечения связанного с этим оптимального экологического взаимодействия производства с окружающей средой.

Создание новых технологических процессов и реконструкция действующих химических производств возможны только с использованием принципиально новых методов построения экономически оптимальных технологических систем, исключающих вредные выбросы в окружающую среду. Поэтому разработка общих концепций создания безотходных химико-технологических процессов является важнейшей современной экономико-социальной проблемой, т. к. при быстром росте промышленного производства, сопровождаемого увеличением количества отходов, его воздействие на природу может стать критическим для самой химической индустрии, ограничивая ее дальнейшее развитие.

Стоимость сырья в химическом производстве составляет в среднем около 60–70 % себестоимости конечного продукта. Для повышения степени комплексного использования сырья необходимо получать продукты, актуальные не только для химической, но и для других отраслей промышленности, в частности, черной и цветной металлургии, промышленности строительных материалов и др. [5]. Например, из апатито-нефелиновых руд, помимо фосфорных удобрений, можно получать глинозем — сырье для производства алюминия, тяжелую соду, фтористые соединения, портландцемент, диоксид титана, соединения редкоземельных элементов и других металлов. Образующиеся на сернокислотных предприятиях пиритные огарки уже сейчас практически полностью потребляются цементными заводами. Эти отходы перспективны для выделения из них благородных, редких и цветных металлов, получения железных окатышей.

Решается [5] проблема использования фосфогипса — много-тоннажного отхода производства фосфорных удобрений из апатита. Действуют установки для его переработки на вяжущие материалы, гранулированные продукты для цементной промышленности; в значительных количествах фосфогипс применяется в сельском хозяйстве для мелиорации солонцовых почв, а также в бумажной промышленности в качестве наполнителя взамен дефицитного каолина. Разработаны способы получения из фосфогипса серной кислоты и фосфоизвестки, а также сульфата аммония, оксида кальция, концентрата стронция и редкоземельных элементов [6; 7].

Особое значение для химической индустрии имеет разработка оптимальных вариантов развития предприятий в существующих и проектируемых территориально-производственных комплексах и промышленных центрах. При этом важно сбалансированное развитие предприятий химической и других отраслей промышленности, когда можно полностью исключить отходы и выбросы, а также сохранить наибольшее количество плодородных земель, лесных угодий, водоемов, пастбищ и т. п.

Диагноз и лечение болезни любого живого организма должны опираться на определенную систему наблюдений и средств контроля параметров, отражающих состояние организма, развитие болезни и эффективность мер по ее лечению. Точно так же и состояние окружающей среды должно характеризоваться определенным набором параметров, методологией «лечения» и прогнозирования исхода «экологических заболеваний». Для их профилактики необходимы постоянная диагностика и регулирование состояния окружающей среды [8].

Все возрастающая опасность отрицательного воздействия интенсификации промышленного и сельскохозяйственного производства на здоровье людей и состояние биосферы в целом привела к необходимости разработки системы предупреждения, контроля и прогнозирования состояния как отдельных объектов окружающей среды, так и всей биосферы. Такая информационная система наблюдений и анализа уровней загрязнения и эффектов, вызываемых ими, получила название мониторинга.

Важнейшей составной частью экологического мониторинга выступает химико-аналитический контроль (ХАК) объектов окружающей среды (ООС), основанный на методологии и достижениях аналитической химии.

Результаты определения содержаний вредных компонентов (как естественных, так и ксенобиотиков) в водах (питьевых, поверхностных, подземных, сточных и др.), воздухе, почвах, донных отложениях, растительных и животных объектах, продуктах питания могут иметь значительные социальные, юридические, экономические и организационные последствия. Поэтому лаборатории, занятые анализом ООС, должны быть обязательно аккредитованы в соответствии с требованиями государственных ведомств и служб. Для достижения единства измерений и достоверности получаемых данных такая лаборатория (испытательный центр) должна обязательно применять

поверенные в установленном порядке измерительные приборы и аттестованное вспомогательное оборудование, стандартизованные методики анализа, государственные стандартные образцы (ГСО) состава и свойств; располагать системой обеспечения качества результатов анализов, включая постоянный внутрилабораторный контроль качества результатов измерений и участие в регулярных межлабораторных экспериментах. В методическом и кадровом обеспечении таких лабораторий должны обязательно участвовать профессиональные химики-аналитики.

Основные цели ХАК ООС можно разделить на две главные группы:

- рутинные задачи, связанные с обнаружением и количественным определением известных и четко нормированных компонентов;
- обнаружение, идентификация и количественное определение неизвестных компонентов в случае экологических катастроф и других ситуаций, когда причины вредных воздействий на биоту непонятны.

В отличие от аналитического контроля в металлургии, машиностроении, химической промышленности при анализе ООС нужно учитывать низкие концентрации нормируемых компонентов и необходимость, как правило, их концентрирования. Объекты анализа чаще всего многокомпонентны, неравновесны, различаются по фазовому составу. На состояние определяемых загрязнителей может оказывать влияние микрофлора объекта анализа. Обычно погрешности пробоподготовки и пробоотбора существенно выше ошибок заключительной измерительной стадии.

Определяемые загрязнители по уровню токсичности и подходам к их определению можно разделить на три основные группы:

1. Малотоксичные и широко распространенные вещества (галогены и галогениды, оксиды азота и серы, ионы металлов, компоненты природных газов и топлив). Предельно допустимые концентрации (ПДК) и пределы обнаружения этих веществ относительно высокие, а методики определения достаточно простые.

2. Токсичные вещества, ПДК которых составляют 10^{-4} – 10^{-7} мг/мл. Это тяжелые металлы (Hg, Cd, Se), арсин, фосфин, цианиды, органические вещества I и II групп опасности.

3. Супертоксиканты, ПДК которых составляют 10^{-7} – 10^{-10} мг/мл. К ним относят диоксины, полиарены, ртутьорганические соединения, нитрозамины, афлатоксины, хлор- и фосфорорганические вещества, радионуклиды, боевые отравляющие вещества.

Для определения веществ-загрязнителей I-й группы нужны экспрессные и автоматизированные методы определения, выполняемые вне стационарной лаборатории. Здесь актуальны и перспективны сенсоры, тест-системы, датчики на конкретные соединения.

Для определения компонентов второй группы необходимы различные спектроскопические (атомно-абсорбционные и атомно-эмиссионные, спектрофотометрические и люминесцентные, рентгено-флуоресцентные), электрохимические (инверсионно-вольтамперометрические, ионометрические) и хроматографические методы. Такие анализы следует выполнять в лабораториях, хорошо оснащенных современным оборудованием.

Для количественного определения супертоксикантов пригодны лишь гибридные хроматографические методы (газожидкостной или высокоэффективной жидкостной хроматографии) с различными детекторами (флуориметрическими, лучше масс-спектральными).

Принципиальные трудности ХАК ООС: необходимость определения следов токсикантов на фоне преобладающих содержаний матричных компонентов; обнаружение и определение неизвестных веществ, для которых ПДК не установлены.

Необходимо отметить, что нормирование токсикантов (установление их ПДК) сопряжено с длительными и дорогостоящими исследованиями. Значения ПДК установлены лишь для 1500 веществ в воде и 150 для воздуха и почв. Поэтому при анализе вод, в частности, широко применяют обобщенные показатели: ХПК, БПК, органический углерод, нефтепродукты и т. п.

Существующая отечественная нормативная документация порой нуждается в корректировке. Проведенное сравнение данных о фоновых и предельно допустимых концентрациях микроэлементов в различных водах показало, что ПДК ионов Al, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn для воды рыбохозяйственных водоемов и воды, допускаемой к сбросу в море, необоснованно занижены по сравнению со средними концентрациями этих ионов в речной воде [9; 10]. Нормализация сложившейся ситуации потребует учета состояния ионов элементов в природных водах, трансформацию относительно их изменяющихся химических форм.

Любые методики определения нормируемых компонентов перед включением в нормативную документацию должны быть аттестованы на государственном или отраслевом уровне. Эту дорогую и трудоемкую процедуру можно упростить, разрешив использовать в Украине международные стандарты на методы анализа ООС.

Оценивая современную ситуацию с метрологическим и аппаратным обеспечением ХАК ООС в Украине, можно констатировать определенный прогресс в этих направлениях. В отделе стандартных образцов СКТБ с ОП при ФХИ им. А. В. Богатского НАН Украины создан широкий ассортимент ГСО растворов ионов металлов, неметаллов, пестицидов, других органических веществ; организовано производство этих ГСО, которое в состоянии удовлетворить запросы всех лабораторий Украины, занятых анализом ООС. При общем критическом состоянии аналитического приборостроения в Украине необходимо отметить создание отечественного прибора для определения НФ в воздухе (ФХИ ЗОСиЧ, Одесса) и модернизацию прибора для определения ртути «Юлия-2» (ФХИ НАН Украины).

Решение экологических задач, вызванных глобальным загрязнением окружающей среды, является необходимым условием устойчивого развития цивилизации. Ключевая роль при этом отводится химической и биохимической технологиям. Это относится прежде всего к проблемам источников энергии, ориентированных на сокращение масштабов потребления углеродсодержащего топлива, создание принципиально новых методов получения синтетического топлива, использование которого не будет нарушать природный кругооборот углерода и кислорода [11]. Только методы химической технологии с применением новых каталитических систем эффективны для очистки газовых выбросов энергетики, промышленности, транспорта [12], позволяют повысить экологическую безопасность процессов хлорорганического синтеза и переработки полихлорированных отходов [13].

Обязательным участником всех природоохранных мероприятий является современный мониторинг ООС. Не случайно различным проблемам химико-аналитического обеспечения и контроля технологий уничтожения запасов химического оружия посвящен специальный выпуск Российского химического журнала (2002. — Т. 46, № 6).

В заключение можно привести высказывание известного специалиста в области химической экологии В. А. Исидорова: «Довольно дорогие научные исследования экологических проблем различного уровня обходятся несравненно дешевле мероприятий по ликвидации последствий в случае запоздалых или неадекватных решений по этим проблемам» [14].

Список использованной литературы

1. Богдановский Г. А. Химическая экология. — М.: Изд-во МГУ, 1994. — 237 с.
2. Крылов О. В. Мировой кризис ресурсов, загрязнение окружающей среды и проблемы катализа // Рос. хим. журн. — 1997. — Т. 41, № 3. — С. 124–136.
3. Походенко В. Д., Павлишук В. В. «Зеленая химия» и современные технологии // Теорет. и эксперим. химия. — 2002. — Т. 38, № 2. — С. 67–83.
4. Кафаров В. В. Принципы создания безотходных химических производств. — М.: Химия, 1982. — 288 с.
5. Цыганков А. П., Сенин В. Н. Циклические процессы в химической технологии. Основы безотходных производств. — М.: Химия, 1988. — 320 с.
6. Андрианов А. М., Русин Н. Ф., Зинченко Т. А., Дейнека Г. Ф., Бурова Т. И. Способ извлечения стронция. АС СССР № 582680 от 8.08.77.
7. Андрианов А. М., Русин Н. Ф., Зинченко Т. А., Дейнека Г. Ф., Бурова Т. И. Получение из фосфогипса сульфата аммония, окиси кальция и концентрата редкоземельных элементов // Журн. приклад. химии. — 1978. — Т. 60, № 7. — С. 1441–1444.
8. Скурлатов Ю. И., Дука Г. Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. — М.: Высшая школа, 1994. — 400 с.
9. Антонович В. П. Некоторые вопросы химико-аналитического контроля качества вод // Химия и технология воды. — 1998. — Т. 20, № 5. — С. 461–466.
10. Андронати С. А., Антонович В. П., Андрианов А. М. Контроль загрязнений вод. Парадоксы нормативов // Экологические проблемы городов и рекреационных зон». — Одесса: ОЦНТЭИ, 1999. — С. 173–179.
11. Сафонов М. С., Лисичкин В. Долгосрочные задачи химической технологии в свете концепции устойчивого развития // Рос. хим. журн. — 2000. — Т. 44, № 4. — С. 72–81.
12. Кузьмина Р. И., Севостьянов В. П. Каталитическая очистка газовых выбросов от оксидов азота и углерода // Рос. хим. журн. — 2000. — Т. 44. — № 1. — С. 71–76.
13. Смирнов В. В., Ростовщикова Т. Н., Голубева Е. Н. Новые каталитические системы для хлорорганического синтеза и переработки полихлорированных отходов // Рос. хим. журн. — 1998. — Т. 42, № 6. — С. 49–57.
14. Исидоров В. А. «Озоновый кризис» и возможные экологические последствия его разрешения // Рос. хим. журн. — 2001. — Т. 45, № 1. — С. 43–54.

(Андронати С. А., Андрианов А. М., Антонович В. П. Экология и химия. Технологические аспекты и мониторинг // Экологія і суспільство: Зб. наук. праць. — Одеса: Студія Неогоціант, 2005. — С. 14–21).

4.4. ПРОГНОЗЫ И «ПРЕДСКАЗАНИЯ»

В последнее время в местной и центральной прессе опубликован ряд статей, которые объединяет экологическая тематика и недостаточная обоснованность трактовки естественнонаучной и технической информации, выводов и рекомендаций. В качестве примера можно отметить такие публикации, как статьи «Не пей водицы — козленочком станешь» (Одесский вестник. — 1997. — № 228, 26 нояб.), «Свой газ для Украины» (Одесский вестник. — 1997. — № 233, 3 дек.) и некоторые другие.

Первая статья может привести одесситов в шоковое состояние утверждениями о систематическом отравлении горожан диоксидами, ионами алюминия, которые образуются в процессах водоподготовки и присутствуют даже в очищенной питьевой воде; подчеркивается также отравление людей асбестовой пылью, возникающей при эксплуатации широко применяемых строительных материалов.

Автор этой статьи Сергей Уваров использует известные данные о возможности образования высокотоксичных диоксинов в процессах хлорирования воды, содержащих органические вещества, но ничего не говорит о фактическом содержании диоксинов в водопроводной воде. Потенциальная и реальная опасность — «две большие разницы», как говорят в Одессе. Московские аналитики в начале «диоксинового бума» провели исследования водопроводной воды некоторых городов России (где используют хлорирование воды) и показали явное преувеличение прогнозируемых уровней содержания диоксинов.

С. Уваров справедливо указывает на потенциальную токсичность ионов алюминия, но почему-то не приводит конкретные цифры его предельно допустимых концентраций в питьевой воде (0,5 мг/л, ГОСТ 2874–82). Если бы автор упомянул эти цифры, привел данные систематического контроля качества и безопасности воды (лабораториями Одесводоканала, ОблСЭС, ГорСЭС) о содержании алюминия в воде одесского водопровода, в доочищенной питьевой воде, учел химические свойства соединений алюминия и их поведение в воде, то реальная картина выглядела бы далекой от того ужаса, который следует из статьи. Здесь уместно вспомнить о широком применении соединений алюминия (фосфата, гидроксида, силиката) в качестве эффективных лекарственных препаратов (альмагель, алюмаг, фосфалюгель, анацид и др.).

Не имеет смысла перечислять все утверждения автора, которые противоречат известным данным (например, о малой эффективности адсорбционных фильтров в очистке воды, об опасности бумаги для здоровья людей...). Но нельзя умолчать о рекомендации С. Уварова: завозить айсберги в Одессу для получения чистой питьевой воды (между прочим, этой идее больше ста лет), покрывать все асбестовые поверхности (шифер, тротуарную плитку) красителями, маслами, смолами. Такие советы уместны для юмористических передач, но отнюдь не для практической реализации, экономическая целесообразность которой сомнительна.

Сотрудники Физико-химического института им. А. В. Богатского НАН Украины неоднократно участвовали в обследовании систем водоподготовки Одесводоканала, цеха доочистки питьевой воды завода «Черномор», Инженерного центра «Водоподготовка», анализировали днестровскую, водопроводную, доочищенную воду на содержание самых разных примесей, в том числе супертоксикантов. Нам довелось выполнять многие из названных работ. Поэтому смеем утверждать: производство питьевой воды в Одесводоканале осуществляют квалифицированные специалисты, понимающие меру своей ответственности, необходимость систематического контроля качества своей продукции на соответствие ГОСТу «Вода питьевая». Результаты анализов дочищенной питьевой воды завода «Черномор», НТИЦ «Водоподготовка», полученные в нашем институте, показали существенное улучшение ее качества по сравнению с исходной водопроводной водой. В наших семьях пьют дочищенную и кипяченую водопроводную воду.

Автор второй статьи Инна Ковалив предлагает простое решение многих экономических и некоторых экологических проблем Украины: нужно извлекать из глубин Черного моря сероводород (которого там действительно много), разделять его на серу (ценный продукт) и водород (горит, образует с воздухом так называемую гремучую смесь); водород будем сжигать вместо природного газа, а серу выгодно продавать. В процессе извлечения сероводорода из моря будем попутно извлекать другие горючие газы (?), а на фильтрах будут оставаться редкоземельные элементы (??).

Чтение этой статьи профессионально грамотным человеком чревато психическим расстройством из-за обилия изумительных сочетаний реальных фактов и их фантастических толкований. А рядовой гражданин вправе требовать от ученых ответа: почему «высоколобые

бездельники» не желают спасти Черное море, экономику и экологию Украины?

Неужели Инна Ковалив действительно уверена в том, что наличие сероводорода в Черном море делает его мертвым? Ведь это море существует сотни тысяч лет, радовало, лечило и кормило миллионы наших предков, да и нас. И сероводород, залегая достаточно глубоко, существенно этому не мешал и не мешает. Неужели автор полагает, что промышленное извлечение сероводорода из глубин Черного моря «вылечит» его, а не нарушит сложившееся веками экологическое равновесие?

К сказанному необходимо добавить, что идея извлечения сероводорода из глубин Черного моря высказана достаточно давно. И в настоящее время хорошо известны экономические проблемы реализации этого проекта, а также непредсказуемые экологические последствия.

Эту заметку, содержащую большое число необоснованных утверждений, можно оставить без внимания, так как эта идея — сродни проекту поворота сибирских рек, и не может заинтересовать серьезных профессионалов. Но опасность состоит в том, что подобного рода статьи, даже очищенные от одиозных ошибок, но насыщенные наукообразными тезисами, рассуждениями об упускаемой немедленной и разнообразной выгоде, могут попасть к власти предрержащим, деятельность которых в настоящее время отмечена невежеством и полным безразличием к науке и образованию. И тогда последствия трудно предсказать!

Кроме того, социальный резонанс от обсуждаемых статей может быть значительным, а вызываемые эмоции — самыми негативными. Нам кажется, что средства массовой информации не должны пугать читателя, публикуя непроверенные данные и выводы. Тем более нельзя вызывать интерес читателя, вводя его в заблуждение. Здесь должен работать медицинский принцип: «Не навреди!»

(Недоступ В. И., Антонович В. П. Чрезвычайные ситуации и гражданская защита. — 1998. — № 2(4). — С. 32–33).

У книзі розглянуто в історичному і методологічному планах деякі загальні питання хімії рідкісних елементів, аналітичної хімії, проблеми контролю забруднень об'єктів навколишнього середовища. В першій главі обговорюється історія створення та сучасний стан Періодичного закону хімічних елементів Д. І. Менделєєва. Друга глава присвячена історичним аспектам розвитку хімії і технології, аналітичної хімії рідкісних елементів в Одесі. У третій главі представлені статті щодо методології аналітичної хімії. Завершує книгу четверта глава, що представляє інтерес для фахівців в галузі екологічної хімії.

Книга призначена хімікам, як початківцям, так і професіоналам, яких цікавить історія та методологія хімії, розвиток цієї науки в Україні.

Наукове видання

**АНТОНОВИЧ Валерій Павлович
СТОЯНОВ Олександр Олегович**

**ДО ПИТАНЬ
ІСТОРІЇ І МЕТОДОЛОГІЇ
ХІМІЇ**

Збірник статей

Російською мовою

Завідувачка редакції *Т. М. Забанова*
Редактор *Н. Я. Рихтік*
Технічний редактор *М. М. Бушин*
Дизайнер обкладинки *О. А. Кунтарас*
Коректор *І. В. Шепельська*

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 8,37.
Тираж 300 прим. Зам. № 449 (3).

Видавництво і друкарня «Астропринт»
65091, м. Одеса, вул. Разумовська, 21
Тел.: (0482) 37-07-95, 37-14-25, 33-07-17, (048) 7-855-855
www.astroprint.odessa.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1373 від 28.05.2003 р.