

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ*

И. П. АЛИМАРИН

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского и химический факультет Московского Государственного Университета им. М. В. Ломоносова

(Поступило в печать 25 мая 1969 г.)

Введение

Современную аналитическую химию можно определить как науку о химических и физических методах изучения состава неорганических и органических веществ. Аналитическая химия развивается на основе современных теоретических идей химии и физики, вместе с тем она одновременно развивает и собственные теоретические направления, как например изучение механизма и кинетики реакций, строение комплексных соединений, исследование химических процессов в растворах, расплавах, газах, парах и в плазме.

Многие идеи и методы исследования в свою очередь используются в неорганической и физической химии.

Аналитическая химия во всем ее многообразии играет большую роль в решении многих вопросов естествознания техники и народного хозяйства.

В своем докладе мне хотелось бы рассказать вам о путях ее развития, так как это мне представляется и я думаю, что вы не поставите мне в вину то, что я буду говорить об уже известных вопросах.

Общие тенденции развития

Сейчас аналитики стремятся понять и предвидеть тенденцию развития своей науки и строят прогнозы в разных направлениях.

Вероятно ни одно поколение не думало о будущем так напряженно, как живущее сейчас человечество.

Предвидеть будущее не легко, особенно на длительное время, но мы все же должны подумать о том, что живет, что рождается, а что отмирает, и направить соответствующие усилия ума, эксперимента и материальные затраты по соответствующим, по более перспективным, руслам.

Трудно ответить на вопрос, какие направления в аналитической химии

* Лекция, читанная в кафедре общей и аналитической химии Будапештского Технического Университета.

наиболее перспективные, так как мы не можем, также как и в области других наук, предсказать, какие эксперименты или теории приведут к наиболее важным выводам и открытиям. Мы можем только предполагать, какие наиболее многообещающие направления следует развивать на ближайшие годы.

В таких прогнозах всегда имеется отпечаток личных, сложившихся годами, убеждений.

Причина, по которой нам иногда трудно охватить новую концепцию в любой области науки, заключается в том, что мы пытаемся представить себе будущее в понятиях тех идей, которые уже существуют.

Если посмотреть на историю развития теоретических идей или методов анализа [1], то в каждом случае имеется свой характерный масштаб времени, определяющий среднюю длительность периода, на протяжении которого накапливается информация, а затем наступает период интенсивного развития. Часто, и особенно в последнее время, это связано с введением новой техники эксперимента. Поучительным примером может служить развитие и использование полярографического анализа.

Как всем хорошо известно, метод хроматографического анализа был предложен русским ученым М. С. Цветом в 1903 г. Однако понадобилось почти 50 лет для того чтобы этот метод получил широкое теоретическое развитие и практическое применение.

Сравнительно недавно появились принципиально новые методы хроматографического разделения неорганических и органических веществ в растворах, газообразном и парообразном состояниях.

Атомно-абсорбционный анализ стал известен широкому кругу химиков-аналитиков благодаря работам австрийского ученого Уолша, опубликованным в 1957 г. Широкое использование этого метода началось за последние 5 лет после того как крупные оптические фирмы наладили серийное производство аппаратуры [2].

Аналогичные примеры можно привести и из области применения новых органических реагентов. Всем сейчас хорошо известный «комплексон» — этилендиаминтетрацетат натрия был исследован и рекомендован для анализа Цюрихским профессором Шварценбахом в 1945 г. Вскоре комплексометрические методы стали широко использоваться во всех лабораториях мира.

Столь же быстрое внедрение в практику получил реагент арсеназо III, предложенный в СССР Саввиным [3]. Можно отметить, что за последние 10—15 лет периоды открытия, накопления информации и практического использования методов анализа существенно сократились.

Предвидеть будущее и делать какие либо уверенные прогнозы невозможно без рассмотрения развития других, смежных областей знания. Новые достижения физики и техники могут по-новому поставить проблемы определения атомного и молекулярного состава веществ.

Мы на каждом шагу видим взаимное оплодотворение наук, кроме того один и тот же объект большей частью является предметом исследования многих наук.

Например химики-аналитики помогли физикам и металлургам получить чистейшие вещества путем определения в них следов примесей и таким образом помогли создать атомные реакторы, полупроводниковые устройства, квантовые генераторы, которые в скором времени стали использоваться аналитиками для своих целей и при этом достигнут более высокий уровень чувствительности и точности.

Разве мы могли, например, 30 лет тому назад, думать и говорить об использовании атомной энергии в аналитической химии или о применении квантовых генераторов света (лазеров) в эмиссионном и масс-спектральном анализе [4]. Мы не представляли себе и возможности какого-либо использования «инертных» газов, а сейчас перксенат $[\text{XeO}_6]^{4-}$ используется как сильный окислитель, а криптонаты, содержащие радиоактивный криптон 85, применены в титриметрическом анализе чешским аналитиком Тельдеши [5].

А разве кто-нибудь из нас знал о сольватированном электроде, а сейчас он используется как сильнейший восстановитель и ему посвящаются симпозиумы и написана специальная монография [6].

Несмотря на эти, может быть пессимистические мысли, я попытаюсь кратко рассмотреть как развивалась и развивается сейчас аналитическая химия и немного заглянуть в ее туманное будущее.

В аналитической химии, так же как и в других науках, мы наблюдаем прежде всего дифференциацию по методам анализа.

Ученый все больше становится узким специалистом в своей области и при современном лавинном потоке информации, он не в состоянии быть в курсе событий даже в своей узкой специальности.

Одновременно идет противоположный процесс интеграции. Между близкими и далекими областями наук перекидываются мосты.

Так например, в аналитической химии все больше и больше используются математика, физика, теория строения вещества, квантовая химия, радиоэлектроника, автоматика, электронно-решающие устройства и т. д. Даже в самой аналитической химии мы наблюдаем тенденции сочетания методов, как например: хромато-масс-спектроскопия, хромато-полярография, экстракционная фотометрия, фотометрическая кулонометрия, радиопотенциометрия и др.

Развитие методов анализа

Поставим себе вопросы как шло развитие методов и куда оно идет?

Наиболее ярко в моем воображении представляются следующие этапы развития, хотя может быть другие смотрят и по иному.

Мы аналитики все больше и больше используем в анализе сигналы, поступающие из микромира атомов и молекул, при том или ином воздействии. И используем в своих целях основные характеристики атомов и молекул, т. е. их строение, массу, электрический заряд, магнетизм, наличие собственного момента и количества движения.

В аналитической химии сейчас используются сложные органические реактивы и образуемые ими комплексные соединения.

Мы стремимся познать их стереохимию, расшифровать строение, используя разные методы, позволяющие получать сигналы от отдельных структурных единиц или связей с атомами металла.

Нас интересует планарность комплексов и циклообразование.

За последние 2—3 года в аналитической химии начались вестись работы по применению квантово-химических расчетов строения окрашенных реагентов и комплексных соединений. Теперь мы можем с значительно большей вероятностью изображать структурные формулы реагента и образуемого им с металлом комплексного соединения, а также предсказывать положение главной полосы в электронном спектре поглощения и на новой теоретической основе вести поиски новых реагентов [7, 8].

Теоретическая аналитическая химия все больше и больше переходит на путь изучения атомно-молекулярного строения. Это дает возможность более плодотворно вести поиски новых методов определения и разделения элементов, отбирать и синтезировать новые органические реагенты, правильно представлять механизм реакций, а также с большей достоверностью рассчитывать константы.

В такого рода исследованиях все больше начинают использоваться электронно-вычислительные машины, химик-аналитик приучается составлять алгоритмические программы.

Математическая статистика стала все больше проникать в область аналитической химии. В журнале «Заводская лаборатория» выделен специальный отдел и появилась серия работ по программированию эксперимента и по нахождению оптимальных условий проведения аналитических реакций определения и разделения элементов методом факторного планирования [9, 10].

Теперь перейду к рассмотрению развития самих методов анализа [11].

1. От периферии к ядру атома

а) Классические методы анализа

К этой группе я отношу методы, основанные на использовании внешних валентных электронов. (Обмен электронов, квантовый переход, ионизация, гибридизация орбиталей и т. д.).

Так например: методы осаждения, комплексообразования, кислотно-основного титрования, реакции окисления и восстановления, а так же методы; кулонометрия, полярография, спектрофотометрия, люминесценция, хемилюминесценция и т. д. Сюда же относится и весьма распространенный эмиссионный спектральный анализ, пламенная фотометрия, атомно-абсорбционный анализ, инфракрасная спектроскопия (колебательные явления в молекулах) радиочастотная спектроскопия, Э. М. Р. (электронное состояние ионов, возникновение и гибель неспаренных электронов).

Все этого рода старые и новые методы непрерывно совершенствуются. Повышается их чувствительность, селективность и точность.

Они сейчас являются основными методами в решении научных и практических вопросов, кроме того не требуют особо сложной и дорогой аппаратуры.

В этих методах, за последние годы мы наблюдаем использование электроники, автоматики и счетно-решающих устройств, как например: электронные полярографы, кулонометры и особенно спектральные квантометры, позволяющие очень быстро производить анализ серии образцов сразу на 30—50 элементов.

б) Методы, основанные на использовании глубоколежащих электронов

К этой группе прежде всего относится эмиссионный и флуоресцентный рентгено-спектральный анализ. Эти методы отличаются высокой избирательностью и особенно пригодны для определения близких по химическим свойствам элементов, например циркония и гафния, редкоземельных элементов, ниобия и тантала.

Этот метод в сочетании с электронным микроскопом «электронный зонд», или рентгенофлуоресцентный локальный анализ дает возможность изучать состав микрофаз на площади нескольких микрон с абсолютной чувствительностью до 10^{-14} г.

в) Свойство ядер и электронных оболочек

Дальнейший прогресс шел в направлении использования различия в свойствах ядер и их электронных оболочек. Физиками было обнаружено, что в магнитном поле, магнитный момент ядер азота и фосфора изменяется в разных соединениях и это связано с появлением резонанса. Таким путем

возможно изучать состав и строение химических соединений. Метод получил название ядерного магнитного резонанса («ЯМР»).

Метод ядерной магнитной релаксации парамагнитных ионов в растворе только начинает использоваться в аналитических целях [12, 13].

Определение производится путем изучения влияния растворенных парамагнитных частиц на время спин-спиновой и спин решеточной релаксации протонов.

Этим методом возможно количественное определение ионов марганца (II), меди (II), ванадия (IV) и др. с чувствительностью до 10^{-10} моля.

Метод был использован для анализа сплавов и электролитов гальванических ванн. Продолжительность определения марганца (III), никеля (II), кобальта (II) 3—5 минут, ошибка определения около 2% при содержании 10^{-4} — 10^{-3} %.

г) *Использование различия в массах ядер элементов и их соединений*

Значительным шагом вперед в аналитической химии явилось применение масс-спектропии.

В начале этим методом пользовались главным образом физики. Он нашел применение для определения массы атомов элементов. Затем его усиленно стали использовать геохимики для изучения изотопного состава элементов, с целью установления возраста минералов и пород [11].

В последние 4—5 лет, с усовершенствованием аппаратуры, масс-спектральный анализ начал с большим успехом применяться для определения следов примесей в чистых веществах с чувствительностью до 10^{-7} — 10^{-8} % [14, 15].

К сожалению пока в распоряжении аналитиков имеется мало масс-спектрометров, предназначенных для анализа твердых тел, но я не сомневаюсь, что в ближайшие годы они будут на вооружении в каждой перво-классной аналитической лаборатории.

Далее я хотел бы упомянуть о применении масс-спектропии для анализа органических, элементо-органических соединений и хелатов.

В лабораториях органической химии метод масс-спектропии уже широко применяется для анализа сложных смесей органических соединений.

Недавно Тальрозе сконструировал прибор, сочетающий в себе газовый хроматограф и масс-спектрометр (хромасс-2) [16]. Начиная с 1967 г. английские химики стали применять масс-спектрометр для определения хелатов металлов (диметилглиоксимат и бензилдиоксимат никеля, оксихинолинаты меди, цинка, алюминия, железа, кобальта, марганца). Метод оказался исключительно чувствительным, он позволяет обнаруживать около 10^{-14} г хелата [17].

д) Радиоаквационный анализ

Наконец химики-аналитики стали использовать во все возрастающем масштабе ядерные реакции, основанные на превращении стабильных ядер элементов в их радиоактивные изотопы при действии нейтронов, протонов, гелия-3, и γ излучения [18, 19].

Используя атомные реакторы с потоком тепловых нейтронов 10^{13} — 10^{14} н/см²/сек представилось возможным определять следы элементов с чувствительностью до 10^{-10} — 10^{-11} %. Этот метод наряду с масс-спектроскопией является самым чувствительным, быстрым и достаточно точным.

Если в первое время после облучения нам приходилось вести предварительное выделение определяемого радионуклида с носителем, то теперь используются высокой разрешающей силы гамма-спектрометры и счетно-решающие устройства, позволяющие сразу определять ряд элементов. Недавно физики начали использовать высокочувствительные Ge—Li полупроводниковые счетчики и уже появились первые работы, показывающие, что с их применением можно повысить чувствительность метода на 1—2 порядка [20].

Конечно атомные реакторы нельзя считать доступными для любой лаборатории, однако совсем недавно стали применять лабораторного типа нейтронные генераторы [21] с потоком нейтронов 10^{10} — 10^{11} /см²/сек (не реакторные методы активационного анализа). Новым является использование лабораторных жидкостных урановых реакторов, работающих в импульсном, критическом режиме [22].

Все это говорит о том, что не так далеко то время, когда активационный анализ станет вполне доступным методом.

Особую ценность он представляет для автоматического контроля состава твердых тел в потоке, например, для контроля на обогатительных фабриках. В этом случае используется анализ по коротко живущим изотопам.

Применение ускорителей заряженных частиц, например, He³, позволило определять кислород в металлах с чувствительностью до 10^{-7} %, вместо 10^{-4} — 10^{-5} % методом вакуум плавнения.

Используя принцип поглощения нейтронов или радиоактивного излучения человек получил возможность зондировать глубокие недра земли в скважинах (например нейтронный каротаж и т. п.).

Метод активационного анализа, а также методы анализа по естественной радиоактивности атмосферы и пород в ближайшем будущем будет одним из мощных средств познания состава планет солнечной системы.

Всем уже известны примеры изучения поверхности нашего спутника луны.

Сейчас в ряде стран разрабатывается аппаратура для анализа поверхности планет, путем использования моноэнергетических α частиц Cm^{242} и по их отражению определять легкие элементы с точностью 1 атомных % [23].

2. От пассивного к активному воздействию на атомы и молекулы

Классические гравиметрические и триметрические методы анализа условно можно было бы назвать «пассивными». Эти методы еще широко используются и будут долгое время оставаться на вооружении аналитиков, но их роль несомненно уже сейчас уменьшается.

Теперь мы все больше и больше применяем методы, в которых прибегаем к воздействию на вещество высоких температур, вплоть до нескольких десятков тысяч градусов или частиц (нейтронов, протонов, гелия и др.) разного диапазона энергий.

Все больше стали применяться электромагнитные излучения от низкочастотных радиоволн до жестких гамма-лучей ($3 \cdot 10^6$ — $3 \cdot 10^8$ см или 10^4 — 10^{18} герц).

Низкочастотная радиоспектроскопия: инфракрасная спектроскопия, спектроскопия в видимой области и ультрафиолете и наконец рентгеновская спектроскопия, а также γ -активационный анализ.

Однако мы далеко не полно используем все участки этого большого диапазона и здесь мы можем ожидать появления новых методов анализа.

3. От не селективного к селективному или от немонохроматичности к монохроматичности

Во всей аналитической химии наблюдается стремление перехода «от не селективного к селективному». В чисто химических методах: гравиметрия, титриметрия и в физико-химических методах: спектрофотометрия, амперометрия и т. п. стремятся находить и применять избирательно реагирующий реагент или подобрать условия (рН, маскировка комплексообразованием) позволяющие определять элементы без разделения.

В последнее время появились работы, описывающие синтез и применение полимерных смол, в структуру которых введены функционально-аналитические группы, обладающие высокой избирательностью. Например синтезирован ионо-обменный полимер, содержащий о'-оксиазогруппу, характерную для Th^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Pn^{4+} , NO_2^{2+} и редкоземельных элементов. Варьируя кислотность раствора, возможно избирательно сорбировать один элемент на фоне других [24].

Все больше начинают применяться ион-селективные мембранные электроды, чувствительные к отдельным элементам [25].

Очень интересное предложение сделал Дурст и Тайлор [26], которые рекомендовали использовать специфический, активный к фтору, микроэлектрод представляющий собою мембрану из монокристалла лазерного типа, состоящего из фторида лантана с присадкой европия.

Этот электрод помимо специфичности к ионам фтора, обладает высокой чувствительностью, порядка $5 \cdot 10^{-6}$ М фтористого натрия.

Во многих электрохимических методах — потенциометрии, кулонометрии, амперометрии и т. д. — все больше применяются потенциостаты или амперостаты, позволяющие проводить работы при строго определенном потенциале или силе тока [27].

Если говорить об использовании волнового спектра, то наблюдается все больший переход от немонахроматичности к монахроматичности. Обратно сравнивая мы переходим от удара по серии клавишей рояля к удару по одной клавише. Не так давно в колориметрии мы пользовались обычным светом, затем стали применять светофильтры и наконец спектрофотометры, т. е. используется не «пакет» волн, а световой поток, близкий к единичной волне.

Говоря о волне мы конечно имеем ввиду какие-то волновые границы. Например Fe^{57} имеет период полураспада около 10^{-7} сек (фотон с энергией 14 000 эв.), что дает ширину «линии» около 10^{-8} эв.

Это означает, что неопределенность, или размытие энергии фотона составляет примерно одну единицу от 10^{12} [28], для нас аналитиков это является идеалом.

Щель современного монахроматора или фильтр не дают часто необходимой монахроматичности или ее повышение приводит к ослаблению светового потока.

Вероятно в спектрофотометрии и люминесценции в ближайшем будущем мы сможем использовать квантовые генераторы (лазеры) непрерывного действия с нужной интенсивностью когерентного пучка света.

В радиоактивационных методах анализа активация элементов производится нейтронами, заряженными быстрыми частицами или гамма-излучением.

Современные установки, используемые в аналитических целях дают не монахроматический пучек частиц или фотонов, вследствие чего происходят побочные ядерные реакции, приводящие к образованию других радиоактивных изотопов. Только в некоторых случаях ядерных реакций удастся достичь высокой специфичности. Например для определения бериллия или дейтерия используют фотоядерную реакцию (γ, n^0).

Низкий порог этой реакции на бериллий или дейтерий, в отличие от других элементов, позволяет путем регистрации нейтронов количественно и быстро определять эти элементы [29].

Сейчас физики стремятся создать установки, дающие моноэнергетические пучки быстрых частиц высокой интенсивности, которые несомненно будут использованы химиками-аналитиками.

В урановых реакторах также образуются нейтроны с широким энергетическим спектром. В нейтроно-активационном анализе используются главным образом тепловые нейтроны, спектр которых так же достаточно широк. В последние годы делаются попытки монахроматизировать поток

нейтронов путем специальных селекторов или фильтров. Это дало возможность вести активацию элементов в области резонансных энергий, которая различна для разных элементов. Такой метод активации обладает значительно большей избирательностью [18, 19, 22].

Следует подчеркнуть, что резонансным физическим методам анализа следует уделить большее внимание. В принципе эти методы сходны с звуковыми волнами, когда при колебании фортепьянной струны происходят резонансные колебания другой струны, отзывающейся на ту же самую ноту.

Типичным примером такого метода является Мёссбауэровская спектроскопия в которой частота γ -кванта, испускаемого ядром, либо поглощаемого резонансно таким же ядром, зависит от электронной оболочки ядра, в котором возбуждаются такие же колебания, т. е. оба ядра обладают одинаковыми частотами [30].

Иначе говоря, определенный сорт атомов откликается только на тот же сорт атомов, являющихся резонаторами. Этот метод позволяет селективно определять олово и железо в сплавах и рудах.

К группе резонансных методов можно отнести и широко сейчас развивающийся атомно-абсорбционный и атомно-флуоресцентный анализ, в которых источником излучения служит лампа, содержащая определяемый элемент [2].

В лабораториях, занимающихся вопросами аналитической химии, все больше и больше используются электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), циклотронный резонанс, ферромагнитный резонанс, ядерный магнитный резонанс (ЯМР), ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР).

Принципы, используемые в этих методах заключаются в следующем. Во внешнем магнитном поле неспаренный электрон приобретает ряд дискретных энергетических состояний. Внешнее радиочастотное поле, частота квантов которого строго соответствует разности энергий двух соседних состояний, вызывает вынужденные переходы электрона из одного состояния в другое. Переход сопровождается поглощением кванта энергии радиочастотного поля, регистрируемого радиоэлектронными приборами высокой чувствительности и высокой разрешающей способности.

Эти методы в первую очередь дают весьма ценную информацию о процессах комплексообразования, степени окисления элементов и характере связей в соединениях.

Особенность методов заключается еще и в том, что для исследования образца не требуется его предварительная подготовка или изменение анализируемой формы. Поэтому современные спектрометры можно легко приспособить к задачам непрерывного автоматического контроля [31].

4. От комнатной температуры к абсолютному нулю и к сверхвысоким температурам

Как известно, при комнатной температуре в результате теплового движения атомы (и молекулы) многократно получают и отдают порции энергии, которые необходимы для перевода их с одного возбужденного уровня энергии на другой, очень близко к нему расположенный.

Вследствие этого атомы непрерывного участвуют в квантовых переходах их электронов и число атомов, находящихся в нижнем и верхнем состоянии, приблизительно одинаково.

По этой причине спектры поглощения или флуоресценции носят «размытый» характер.

Если же вещество охладить до -100 — -270°C , то тепловой энергии недостаточно, чтобы могли происходить движения в молекуле.

В спектре появляются более тонкие структуры, делающие его более простым и характерным.

Некоторые вещества не флуоресцируют при комнатной температуре, но флуоресцируют в замороженном состоянии. Исследования Шпольского по квазилинейчатым спектрам показали, что этим путем можно обнаружить до 10^{-11} г некоторых органических веществ.

Божевольнов показал, что реакция на магний с «магнизом ИРЕА» «становится в 20 раз более чувствительной» в замороженном растворе, при этом наблюдается яркая оранжевая флуоресценция (0,002 мг магния в 1 мл).

Комплексное соединение тербия с дибензоилметаном не флуоресцирует при температуре -60°C и выше, при -185°C появляется интенсивная флуоресценция.

Метод замороженных растворов, даже без использования квазилинейчатых спектров, оказался весьма полезным в люминесцентном анализе [32].

Еще один пример применения холода. Недавно Чупахин для анализа растворов на примеси применил замораживание растворов в искровом масс-спектральном анализе, этим путем до какой-то степени снимается проблема неомогенности [33].

Следует отметить еще одно применение низких температур и криогенной техники в анализе. Для регистрации весьма слабых свечений фотоумножитель, служащий приемником, погружается в жидкий азот, что дает возможность регистрировать небольшое число квантов [34].

Весьма чувствительные германий-литиевые счетчики гамма-излучения в радиоактивационном анализе также погружаются в криостат [20].

В последние годы все больше внимания привлекает четвертое состояние вещества, называемое плазмой, т. е. газ, состоящий из положительно и отрицательно заряженных ионов в таких пропорциях, что общий заряд равен нулю [35].

В аналитической химии с плазмой приходится иметь дело в спектральном эмиссионном анализе, когда с помощью вольтовой дуги, электрической искры вещество превращают в газообразное состояние и при высокой температуре происходит ионизация атомов. Энергия ионизации атома химического элемента зависит от положения его в периодической системе Менделеева. Легче всего ионизируются атомы цезия и труднее атомы благородных газов, имеющие замкнутые электронные оболочки.

Все больше используются плазменные источники возбуждения спектра. Температура используемой плазмы достигает десятков тысяч градусов.

Одним словом так же как и в физике, в аналитической химии все чаще используют экстремальные условия эксперимента.

Процент регистрируемых атомов или молекул

В старых классических методах (гравиметрических, титриметрических, фотометрических) в навеске или аликвотной части раствора используются и определяются почти 90% атомов или молекул [36].

В большинстве же новых методов анализа число регистрируемых атомов, ионов, молекул относительно не велико. Например в пламенной фотометрии, даже для наиболее легко возбуждаемого элемента, цезия, число возбужденных атомов не превышает 1% [37]. Такая же картина наблюдается в эмиссионном спектральном анализе, масс-спектрокопии, полярографии и в радиоактивационном анализе.

В последнем методе, т. е. радиоактивационном анализе, вообще, невозможно достичь 100% активации атомов изотопа определяемого элемента, так как активные и стабильные ядра находятся в равновесии в зависимости от периода полураспада радиоактивного изотопа. Следует вести поиски способов возможно полного превращения анализируемого числа атомов или молекул в образце в аналитически активную форму, регистрируемую прибором, это даст возможность повысить точность и отчасти чувствительность анализа.

С другой стороны появились методы, в которых аналитик искусственно создает условия неполного протекания реакций, но в стехиометрических отношениях. Я имею ввиду быстроразвивающийся метод субстехиометрического анализа, предложенного чешскими учеными Ружичка и Стары [38]. В сочетании с методом изотопного разбавления и радиоактивационным анализом этот метод позволяет определять около 10^{-10} % примесных элементов в чистых веществах с высокой селективностью.

Недавно Агасян, в МГУ, разработал метод субстехиометрической кулонометрии [39].

С другой стороны развиваются методы, основанные на противоположном принципе «от малого к большому», или образно говоря «малая причина вы-

зывает большое следствие», это так называемые кинетические методы анализа, основанные на использовании каталитических реакций. Чувствительность их весьма велика, например золото, марганец возможно определить при концентрации порядка 10^{-5} мкг/мл, а кобальт 10^{-6} мкг/мл.

Пионером в развитии этого направления является Яцимирский [40], а позже исследования стали проводиться с успехом в МГУ Пешковой.

Попутно отмечу, что в принципе может быть использована любая реакция, протекающая с измеримой скоростью. Например, реакции комплексообразования. $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ является инертным ионом и при комнатной температуре весьма медленно взаимодействует с ЭДТА, при добавлении бикарбоната иона реакция ускоряется в зависимости от его концентрации, таким образом возможно количественное определение карбоната иона.

Я хочу подчеркнуть, что кинетические методы анализа имеют свое будущее и мы должны обращать большое внимание на скорость различных реакций и процессов: реакции окисления и восстановления, комплексообразования, экстракции, ионного обмена и т. д.

От медленного к быстрому

Еще одной характерной особенностью аналитической химии является тенденция к развитию экспрессных, автоматических и дистанционных методов анализа.

Быстрота и непрерывность анализа стала все больше необходима как в науке, так и на всех стадиях заводского контроля.

Как известно, теперь все больше и больше используются в лабораториях аналитические приборы, снабженные самописцами, цифровыми счетчиками, автоматическими пишущими машинками, перфокартами или магнитными записывающими устройствами.

Для передачи анализируемых образцов от реактора к анализатору применяется пневмопочта.

В заводских цехах завоевывают свое место оптические и рентгеновские спектрографы — «квантометры», газовые хроматографы.

Автоматический анализ в потоке наиболее широко применяется для газов и жидкостей и почти не применяется для твердых веществ, которые требуют перевода в раствор. Однако и в этом случае намечаются перспективы. Для этой цели применяется плутониево-бериллиевый источник нейтронов $5 \cdot 10^6$ $n^0/\text{см}^2/\text{сек}$ и гамма-спектрометр, проходящая, автоматически забираемая проба руды, концентрат облучается и по коротко-живущим изотопам определяется содержание элемента. Аналогичным способом ведется анализ растворов в потоке (Na, V, Jn, Al, Cu, Se, F) или используется метод поглощения нейтронов.

Активационный анализ обладает высокой производительностью, определение может быть выполнено в течение нескольких минут включая взятие пробы, он позволяет определять как главные элементы, так и их следы порядка 10^{-5} % [18, 19, 22].

В методах, основанных на применении растворов одной из трудоемких операций является перевод образца в растворимое состояние, поэтому экспрессность анализа достигается в тех методах, которые не требуют перевода образца в раствор, как например спектральные методы, а также методы, основанные на отражении или поглощении бета-частиц, нейтронов, гамма, излучения [22].

Быстрота анализа необходима и при изучении коротко живущих продуктов ядерных реакций, период полураспада которых составляет всего лишь сотые и тысячные доли секунды.

Можно восхищаться тонкими экспериментами ученых, которые смогли в короткий промежуток времени получить, выделить и идентифицировать всего десяток атомов элементов с атомными номерами выше 100.

Сверхэкспрессные методы анализа необходимы так же для изучения малоустойчивых продуктов, образующихся в растворах, газах, плазмах [41]. Мы научились анализировать осколки молекул — свободные радикалы, появление которых в зоне реакции определяет направление всего процесса (реакции окисления, крекинга, полимеризации). Исследование биохимических процессов также требует быстрых методов анализа.

Наконец быстрые автоматические дистанционные методы анализа необходимы при освоении космического пространства и при изучении планет солнечной системы.

Степень окисления элементов

Знание валентного состояния, или вернее сказать степени окисления элементов в твердом теле и в растворе приобретает все большее значение.

За последние годы в оптике, лазерах, полупроводниках стали использоваться соединения с аномальной степенью окисления (редко-земельные элементы, рений, молибден, ниобий, тантал и др.).

Элементы в их разной степени окисления могут присутствовать в больших и малых количествах как в объеме твердого тела, так и на поверхности (GeO , SiO , Eu(II) , Cr(II) и т. п.).

Задача их определения очень сложна, химические методы во многих случаях не пригодны и большие надежды дают нам физические методы: оптический, рентгеноспектральный анализ, мессбауэровская спектроскопия, ЭПР и др. Здесь еще, «не поднятая целина».

Точность анализа

Точность, правильность аналитических данных с каждым годом становится все более и более актуальной для решения многих теоретических и практических проблем физики твердого тела.

Исследования последних 10 лет показали, что большинство твердых химических соединений не имеют вполне стехиометрического состава [42]. Отклонение от стехиометрии, т. е. недостаток или избыток атомов одного из компонентов соединения оказывает существенное влияние на физические свойства твердого тела, например в полупроводниках типа A_2B_6 или A_3B_5 поведение микропримесей зависит от того, имеется ли избыток атомов А или В. В связи с этим возникла проблема особоточного определения главных компонентов соединения с ошибками порядка 10^{-4} — 10^{-5} %. Из всех известных методов анализа такая высокая точность пока может быть достигнута высокопрецизионной кулонометрией [43].

Многие свойства веществ, как например, электрические, магнитные, оптические и др. поразительно чувствительны не только к содержанию следов посторонних элементов, но и к их вариации в пределах 5—1% и ниже.

Получение точных данных и доказательство истинного содержания элемента или его соединения пожалуй является самой трудной задачей аналитической химии.

Все мы хорошо знаем, сколь велики бывают ошибки расхождения данных анализа разных лабораторий в определении следов, иногда они достигают сотен и тысяч относительных процентов. Это связано с одной стороны с неоднородным распределением примесей в образце, а с другой стороны с большим числом источников погрешностей в химикоаналитическом эксперименте.

Я позволю себе остановиться только на вопросе «ошибок», если можно так назвать, связанных с характером образца.

Идеальный случай, когда следы распределены в образце равномерно— это жидкость, раствор или газ.

Здесь действует общее правило — чем ниже концентрация примеси, тем больше ошибки и их флуктуация. Я опускаю из рассмотрения влияние матрицы.

Более сложно обстоит дело с анализом твердых тел. В этом случае точность анализа зависит от гомогенности и негомогенности распределения следов по поверхности и объему твердого тела, например, монокристалла.

Примеси часто локализуются около дефектов в кристаллической решетке или между гранями кристаллов в поликристаллическом теле.

Если говорить об определении среднего содержания следов в образцах весом от десятых грамма до граммов, то задача состоит в том, чтобы выявить

источники ошибок, например с помощью радиоактивных или других приемов и устранить эти источники.

Важно не столько добиваться предельной точности, сколько установления величины ошибки. Это возможно прежде всего путем использования методов математической статистики [44] и проведения многократного анализа одного и того же образца. С этой точки зрения особенно пригодными должны быть методы анализа без разрушения образца, например рентгеновский флуоресцентный анализ или радиоактивационный анализ в сочетании с электронными счетно-решающими устройствами [45].

Точность и правильность анализа зависят от отбора представительной пробы, особенно когда метод не позволяет использовать большие навески.

Кроме того точность и правильность аналитических определений в известной степени гарантируются применением первичных или вторичных эталонных образцов, к сожалению вопросам приготовления, анализа и выпуска достаточного количества и нужного ассортимента эталонных образцов до сих пор уделяется мало внимания. Общегосударственная служба эталонов требует большой затраты средств и людских сил.

В современной радиоэлектронике все больше уделяется внимания на естественную или искусственно создаваемую локализацию микропримесей в кристаллической решетке [46].

Это тоже сложная проблема, возникшая в последние годы. Было установлено, что примеси в монокристалле распределяются по объему и по осям симметрии не одинаково, кроме того примеси иногда не закреплены в кристалле, а мигрируют, особенно при повышенной температуре. Показано также, что примеси могут находиться на поверхности кристалла вследствие адсорбции элементов из растворов при их промывании или поглощения из воздуха, например тонкие пленки окислов, нитридов, тогда как в объеме кристалла они не содержатся и следовательно их присутствие не может рассматриваться как недостаточная чистота кристаллического вещества. Далее искусственно вводимые, нужные, примеси распределяются в виде слоев [46].

Такие объекты также требуют весьма тонкого, тщательно продуманного, микро-локального или послойного анализа. Такого рода исследования проводятся с помощью рентгеновского или масс-спектрального локального микроанализа, но и здесь встречается много трудностей [47].

В этих исследованиях мы приближаемся к чистой физике, в которой ставится задача прямого наблюдения дефектов в решетке кристалла и распределенных в ней отдельных посторонних атомов [48].

Заключение

В своем докладе я не касался проблем анализа органических и элементо-органических веществ.

Не была затронута и такая важная проблема, как аналитическая химия следов, связанная с решением вопросов разделения и концентрирования элементов.

Ничего не было сказано и о теоретических вопросах, волнующих химиков-аналитиков, как например, химии водных и неводных растворов, использовании комплексообразования, применении периодического закона элементов Д. И. Менделеева в аналитической химии и т. д.

Из моего доклада может создаться впечатление, что в конце концов весь анализ в будущем сведется к чисто физическим методам и измерению физических параметров вещества. Возможно, что это в каком-то далеком будущем и будет осуществлено и будущие поколения будут смотреть на применяемые нами методы, как мы смотрим сейчас на аналитическую химию эпохи алхимии.

Мне ясно одно, что физика без химии не может плодотворно развиваться. Во всех физических методах анализа в той или иной степени участвуют химические процессы.

Нам всегда будут нужны методы химического разделения элементов и их соединений.

Не надо забывать и того факта, что инструментальные методы основаны на измерении какого-либо параметра, функционально связанного с массой.

Применяемые приборы требуют градуировки по первичным и вторичным стандартным образцам, состав которых, как правило, устанавливается классическими «старыми» методами и в частности гравиметрическими и титриметрическими методами, которые имеют сейчас и несомненно долго будут иметь и в будущем большое значение в аналитической химии, что хорошо недавно показал Эрдеи [49].

Я хочу подчеркнуть, что научное вооружение исследователей должно непрерывно совершенствоваться. Необходимо не только чтобы наука помогала развивать промышленность, но и промышленность должна щедро помогать ученым в выпуске новейшей аппаратуры, новых материалов и реагентов.

Мы должны также подумать и о модернизации лекционных курсов и лабораторных практикумов в Высших учебных заведениях с тем, чтобы наша молодая смена ученых и инженеров по своему уровню подготовки соответствовала современному уровню развития науки и техники.

В своем докладе я рискнул представить вам лишь часть общей картины современного состояния аналитической химии и тенденции ее развития и

его следует рассматривать как призыв к поиску новых идей и новых методов анализа, насколько мне это удалось судить вам, а я благодарю вас за внимание.

Резюме

Автор рассматривает химические и физические методы аналитической химии. Через формирование отдельных методов анализа он указывает на практическое применение и на возможности дальнейшего применения этих методов. Работа оценивает прежде всего методы инструментального анализа, подчеркивая, что применяемые приборы почти в каждом случае должны быть утверждены классическими «старыми» методами.

Литература

1. Алимарин, И. П.—Цюрупа, М. Г.: Аналитическая химия. Анализ неорганических веществ. Развитие общей, неорганической и аналитической химии. Советская наука и техника за 50 лет. Издат. «Наука», М., 1967.
2. Львов, Б. В.: Атомно-абсорбционный спектральный анализ. Издат. «Наука», М., 1966.
3. Саввин, С. Б.: Арсеназо III, Атомиздат, М. 1966.
4. Карякин, А. В.—Ахманова, М. В.—Кайгородов, В. А.: Спектральный анализ неметаллических примесей с применением оптического квантового генератора. Журн. Аналитической химии, 23, 160 (1968).
- 4а. Менке, Г.—Менке, Л.: Введение в лазерный эмиссионный микроспектральный анализ. Перевод с немецкого, Издат. «Мир», М. (1968).
5. TÖLGYESSY, J.—VARGA, Š.—JESENÓK, V.—HROŇOVÁ, D.: Radioactive kryptonates in volumetric analysis. Chemické Zvesti 22, 3 (1968).
6. KNUD, S.: Den Hydratiserede electron. Elektronen «oplost» i vand-et Hyt Analytisk Reagens. Ingeniøren Forsking 76, № 3, 64 (1967).
7. SAVVIN, S. B.—KUZIN, E. L.: The electronic structure of Arsenazo III in media of different acidity. Talanta 15, 913 (1968).
8. Грибов, Л. А.—Кузин, Э. Л.—Саввин, С. Б.: Электронное строение азосоединений и их комплексов с элементами. Сообщение 1, Применение квантово-механических расчетов для изучения π -электронной структуры и физико-химических свойств органических реагентов. Журнал Аналитической химии, 23, № 12, 1790 (1967).
9. Маркова, Е. В.—Адлер, Ю. П.—Преображенская, Г. Б.: Развитие методов планирования эксперимента в СССР. Заводская лаборатория, 33, № 10, 1300 (1967).
10. Каменев, А. И.—Грановский, Ю. В.—Виноградова, Е. Н.: Выбор оптимальных условий эксперимента при определении ультрамалых концентраций кадмия на ртутном капельном электроде с использованием вектор-полярографа. Заводская лаборатория, 34, № 9, 1041 (1968).
11. Современные методы анализа. Методы исследования химического состава и строения веществ. Сборник к 70-летию академика А. П. Виноградова. Издат «Наука» 1965.
12. Попель, А. А.—Гражданников, Е. Д.: Определение малых количеств парамагнитных и диамагнитных ионов методом ядерной магнитной релаксации. Журн. Аналитической химии 18, № 11, 1291 (1963).
13. Попель, А. А.: Применение магнитной релаксации в неорганическом анализе. Автореферат докторской диссертации Казанский Государственный университет, Казань (1968).
14. Чупахин, М. С.—Главин, Г. Г.: Масс-спектральное определение примесей в твердых веществах. Журн. Аналитической химии, 18, № 5, 618 (1963).
15. BROWN, R.—CRAIG, K. D.—ELLIOTT, R. M.: Spark source mass spectrometry as an analytical technique. Advances in Mass Spectrometry. vol. 2 Pergamon Press. London. 1962. 141 p.

16. Александров, А. Н.—Рабинович, А. С.—Скоп, С. А.: Хроматомасс-спектрометрический метод идентификации органических веществ. Журн. Аналитической химии, 23, № 6, 922 (1968).
17. JENKINS, A. E.—MAYER, J. R.: Mass spectrometry of metal chelates. I. Detection on the picogram scale. *Talanta*, 14, 777 (1967); 14, 1213 (1967).
18. Кузнецов, Р. А.: Активационный анализ. Атомиздат, М., 1967.
19. Боуэн, Г.—Гиббонс, Д.: Радиоактивационный анализ. Атомиздат, М. 1968.
20. TOMURA, K.—HIGUCHI, H.—MIYALI, N.: Determination rare-earth elements in rock samples by neutron activation analysis with a lithium-drifted germanium detector after chemical group separation. *Analytical Chemistry* 41, 217 (1968).
21. Кирьянов, Г. И.: Генераторы нейтронов. Труды Всесоюзного научно-исследоват. Института радиационной техники, Вып., 1, 47, М. (1967).
22. Тезисы докладов второго Всесоюзного совещания по Активационному анализу. Издат. Академия наук Узбекской ССР, Ташкент, 1968.
23. TURKEVIC, A. L.—FRANZGROTE, E.—PATTERSON, J.: *Journ. Geophys. Res.* 72, 831 (1967); *Rev. Scient. Instr.* 37, № 12, 1681 (1966).
24. Саввин, С. Б.—Елисеева, О. П.—Розовский, Ю. Г.: Хелатные смолы на основе аминополнстирола и моноазопронизодных хромотроповой кислоты. Доклады Академии наук СССР, 180, № 2, 374 (1968).
25. Пунгор, Е.: Исследование электродов, чувствительных по отношению к отдельным ионам. *Hungar. Scient. Instr.* 10, 1 (1967).
26. DURST, R.—TAYLOR, J. K.: Modification on the fluoride activity electrode for microchemical analysis. *Anal. Chemistry*, 39, N- 12, 1483 (1967).
27. Речниц, Г. А.: Электроанализ при контролируемом потенциале перевод с англ., Издат. «Химия», М.—Л., 1967.
28. Де-Бенедетти, С.: Эффект Мёссбауэра. Квантовая микрофизика — над чем думают физики. Выпуск 5. Издат. «Наука», М. 1967, 5 стр.
29. Пляксин, И. Н.—Старчик, Л. П.: Ядерно-физические методы контроля вещественного состава. Издат. «Наука», М., 1966.
30. Гольданский, В. И.: Эффект Мёссбауэра и его применения в химии. Издат. Академии наук, СССР. М. 1963.
31. Чибрикин, В. М.: Резонансные физические методы исследования в аналитическую химию. Заводская лаборатория, 30, 907 (1964).
32. Божевольнов, Е. А.—Соловьев, Е. А.: Повышение чувствительности люминесцентных реакций на катионы с органическими реагентами при замораживании растворов. Доклады Академии наук СССР, 148, № 2, 335 (1963).
33. Чупахин, М. С.—Казаков, И. А.—Крючкова, О. И.: Определение примесей на масс-спектрофотометре с искровым источником. Журн. Аналитической химии, 24, № 1, 3 (1968).
34. Баренбойм, Г. М.—Доманский, А. Н.—Соломатин, В. Ф.: Охлаждение фотоэлектронных умножителей. Промышленность химических реактивов и особых чистых веществ. ИРЕА, выпуск 8 (14), Издат. «Химия», М. 1967., 253 стр.
35. Франк-Каменецкий, Д. А.: Плазма-четвертое состояние вещества. Издат. Атомиздат. М. 1968.
36. Алмарин, И. П.: Успехи и проблемы определения следов примесей в чистых веществах. Журн. Аналитической химии, 18, № 12, 1412 (1963).
37. Полуэктов, Н. С.: Методы анализа по фотометрии пламени. Издат. «Химия», М. 1967, 53 стр.
38. RŪŽIČKA, J.—STARY, J.: *Substoichiometry in radiochemical analysis.* Pergamon Press, Oxford. London 1968.
39. Агасян, П. К.—Хамракулов, Т. К.: Субстехиометрический кулонометрический анализ. Журн. Аналитической химии, 23, № 1, 7 (1968).
40. Яцимирский, К. Б.: Кинетические методы анализа. Издат. «Химия», М. 1967.
41. EISEN, M.—KUSTIN, K.: The study of very rapid reaction in solution by relaxation, spectrometry. I.C.S.U., Review of World Science, 5, 97 (1963).
42. *Nonstoichiometric compounds.* ed R. WARD. *Advances in Chem., Series № 39, A.C.S., Washington, D.C.* 1963.
43. MARINENKO, G.—TAYLOR, J. K.: High-precision coulometric iodometry. *Anal. Chemistry*, 39, 1568 (1967).
44. Налимов, В. В.: Применение математической статистики при анализе вещества. Издат. «Физматгиз», М. (1960).
45. SMYTHE, L. E.: Development and influence of autoanalysers and data processing in analytical chemistry. *Talanta*, 15, 1177 (1968).

46. Миниатюризация и микроминиатюризация радиоэлектронной аппаратуры. Перевод с английского. Издат. «Мир», М., 1965.
47. Алимарин, И. П.: Современные проблемы анализа высокочистых веществ. Химия и индустрия, 38, № 9, 397 (1966).
48. Ньюкирк, Д. В.—Верник, Д. Х.: Прямое наблюдение несовершенств в кристаллах. Перевод с английского «Издат.» «Металлургия», М. 1964.
49. ЕВДЕУ, L.: Gravimetry as the basis of chemical analysis. *Chemia Analityczna* 13, № 5, 964 (1968).

Проф. Иван Павлович Алимарин. Кафедра аналитической химии,
Химический факультет МГУ им. Ломоносова СССР,
Москва, В—234. Ленинские горы.