

УДК 543.421:546.49

В.П. Антонович, И.В. Безлуцкая

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

С привлечением различных литературных данных сделано заключение о приоритете ученых одесской школы химиков-аналитиков Н.С. Полуэктова, Ю.В. Зелюковой и Р.А. Виткун в создании основ метода непламенного атомно-абсорбционного определения ртути, получившего название метода холодного пара.

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 высочувствительного определения ее химических 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 [2] 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 газа-носителя 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 гг. организация, в которой работали Н.С. Полуэктов, Ю.В. Зелюкова и 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 пропан-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 непла-

менного 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 г. 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, стр. 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 SnCl₂ впервые была показана в работе [30], авторы которой поглощали атомарную ртуть карбонатно-фосфатным раствором, окисляли перманганатом Hg⁰ до Hg (II) и определяли ионы ртути (II) фотометрически с помощью дитизона.

В своей основной работе по методу холодного пара [6] Н.С. Полуэктов и соавторы, ссылаясь на статью [30], показали эффективность сочетания стадий восстановления Hg (II) и отгонки потоком воздуха Hg⁰ (предложенных в [30] Кимура и Мил-

лером) с конечной процедурой измерения поглощения атомами ртути линии 253.7 нм (использованной Вудсоном).

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. Предшественники 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 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.

В заключение можно отметить один методологически интересный аспект обсуждаемой темы. МХП может быть отнесен к немногим методам анализа, основы которого разработали не физики, биохимики, ботаники, а химики-аналитики.

Авторы этой статьи много лет работали рядом с Н.С. Полуэктовым и вместе с Ю.В. Зелюковой. Их приоритет в создании метода непламенного атомно-абсорбционного определения ртути у нас не выз-

вал сомнений. Мы полагаем, что в книге, изданной в 2007 г. к 30-летию Физико-химического института им. А.В. Богатского НАН Украины, у нас есть достаточно оснований без оговорок называть пионерами метода холодного пара одесских аналитиков Н.С. Полуэктова, Ю.В. Зелюкову и Р.А. Виткун.

Авторы выражают признательность Н.Н. Семенишину, И.И. Желтвяю, В.П. Городнюку за помощь в поиске необходимой литературы.

РЕЗЮМЕ. З використанням різних літературних даних зроблено висновок щодо пріоритету вчених одеської школи хіміків-аналітиків М.С. Полуєктова, Ю.В. Зелюкової та Р.О. Віткун у створенні основ методу безполум'яного атомно-абсорбційного визначення ртуті, який отримав назву методу холодної пари.

SUMMARY. On the base of different literature data the following conclusion was made: Odessa school of chemists-analysts by N.S. Poluektov, Yu.V. Zeliukova and R.A. Vitkun has a priority in the creation of bases for the non-flame atomic absorption mercury determination method entitled as cold-vapor method.

1. Трахтенберг И.М., Коршун М.И. Ртуть и ее соединения в окружающей среде (Гигиенические и экологические аспекты). -Киев: Виш. шк., 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. // Журн. аналит. химии. -1996. -**51**, № 1. -С. 116—123.
5. Полуэктов Н.С., Виткун Р.А. // Там же. -1963. -**18**, № 1. -С. 37—42.
6. Полуэктов Н.С., Виткун Р.А., Зелюкова Ю.В. // Там же. -1964. -**19**, № 8. -С. 937—942.
7. Hatch W.R., Ott W.L. // Anal. Chem. -1968. -**40**, № 14. -P. 2085—2087.
8. Зелюкова Ю.В., Никонова М.П., Полуэктов Н.С. // Журн. прикл. спектроскопии. -1964. -**1**, № 4. -С. 374—376.
9. Полуэктов Н.С., Зелюкова Ю.В., Виткун Р.А. //

- Получение и анализ веществ особой чистоты. -М.: Наука, 1966. -С. 163—167.
10. Thompson K.C., Reynolds G.D. // Analyst. -1971. -**96**, № 1148. -P. 771—775.
 11. Ure A.M. // Anal. chim. acta. -1975. -**76**, № 1. -P. 1—26.
 12. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. -Ленинград: Химия, 1983.
 13. Алемасова А.С., Рокун А.М., Шевчук И.О. Аналітична атомно-абсорбційна спектроскопія. -Севастополь: Изд-во Вебер, 2003.
 14. Lindstedt G. // Analyst. -1970. -**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. // Anal. Chem. -1978. -**50**, № 3. -P. 412—414.
 17. Omang S.H. // Anal. chim. acta. -1971. -**53**, № 2. -P. 415—419.
 18. Chgilov S. // Talanta. -1975. -**22**. -P. 205—232.
 19. Koirtyohann S.R., Khalil M. // Anal. Chem. -1976. -**48**, № 1. -P. 136—139.
 20. Topping G., Pizle J.M. // Anal. chim. acta. -1972. -**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. // Anal. Chem. -1984. -**56**, № 9. -P. 1737, 1738.
 24. Woodson T.T. // Rev. Scient. Instr. -1939. -**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-Munoz J. Atomic-Absorption Spectroscopy and Analysis by Atomic-Absorption Flame Photometry. -Amsterdam: Elsevier Publ. Comp., 1968.
 28. Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия. -М.: Химия, 1971.
 29. Золотов Ю.А., Вершинин В.И. История и методология аналитической химии. -М.: Изд. центр "Академия", 2007.
 30. Kimura Y., Miller V.L. // Anal. chim. acta. -1962. -**27**, № 4. -P. 325—331.
 31. Львов Б.В. // Журн. аналит. химии. -2005. -**60**, № 4. -С. 434—446.