

Ю. Систер
Поляррографическая школа академика Ю.С.Ляликова в Кишиневе

Вне всякого сомнения, развитие поляррографического метода в Кишиневе связано с именем Юрия Сергеевича Ляликова. Он относился к ученым, которые умеют удивительно верно определять актуальность и перспективность новой научной проблемы, найти для нее оптимальные пути решения. Научная интуиция, творческая инициатива, стремление находиться на переднем крае науки обусловили многообразие научных интересов исследователя. Несмотря на то, что он занимался различными физико-химическими методами анализа, поляррографии ученый отдал значительную часть своих сил, своего таланта.

Поляррографический метод предложен чешским ученым Ярославом Гейровским, который в 1922 г. опубликовал статью «Электролиз с ртутным капельным электродом». Начиная с 1925 г. круг исследователей, заинтересовавшихся этим открытием, расширился. В этом же году был сконструирован поляррограф – первый автоматический прибор для аналитических лабораторий. С его созданием началось развитие нового метода анализа – поляррографического. Наряду с первыми исследованиями неорганических соединений началось изучение электрохимических свойств органических веществ. В 1926 г. появилась статья о применении поляррографического метода в биологии, в 1927 г. – в анализе минералов, а через три года в технических исследованиях.

Академик В.И.Вернадский, ознакомившись в Праге с этим методом, сразу оценил возможность его использования для определения следовых концентраций веществ и направил к Я.Гейровскому своего ученика А.П.Виноградова. В 1933 г. А.П.Виноградов опубликовал первым в советской литературе работу, посвященную поляррографическому анализу – «Поляррографический метод в аналитической химии». С этого практически началось развитие поляррографии в Советском Союзе.

Поляррографический метод внедряется в различные области металлургии, минералогии, медицину, фармакологию и др. В 1959 г. Я. Гейровскому присуждена Нобелевская премия по химии. Новым этапом развития метода является появление его новых направлений (переменно-токовой, радиочастотной и др.).

Ю. С. Ляликов еще в 30-е годы одним из первых в стране, вслед за академиком А.П.Виноградовым занялся поляррографическим методом.

В 1952 г. Юрий Сергеевич прошел по конкурсу и стал заведовать в Кишиневском университете кафедрой аналитической химии. Через год защитил в ГЕОХИ (Москва) докторскую диссертацию на тему: «Поляррография расплавленных солей». Вскоре ему было присвоено звание профессора. Ученому несвойственно было останавливаться на достигнутом; постепенно он переходит к решению задач, имеющих значение для народного хозяйства Молдавии.

Новый период научной деятельности Ю.С.Ляликова начинается в связи с переходом на работу в Молдавский филиал АН СССР (1958), где он стал заведовать лабораторией аналитической химии. В этой лаборатории работала и я с 1959 года. С 1960 года началась работа в новой области поляррографии – переменно-токовой. В этом году Ю.С.Ляликов побывал в Пражском поляррографическом институте, где он познакомился с Ярославом Гейровским и другими чешскими учеными - электрохимиками. Вернулся он не только с интересными рассказами, но и с новыми идеями. Одна из них заключалась в использовании переменно-токовой поляррографии в исследовании и анализе органических соединений. В то время в Советском Союзе этим методом почти не занимались, приборов не было. Очень хотелось как можно быстрее заняться этой темой, предложенной мне. Решили собрать прибор, схема которого была

известна. Я научилась паять, работать на мосте переменного тока и т. д. Начала наматывать провод на маленькие катушечки, получая нужное сопротивление. Источником постоянного тока служил аккумулятор, а переменного – генератор переменного тока. В первом нашем приборе использовали гальванометр с «зайчиком» - отраженным от зеркала лучом света. В мастерской сделали из металла коробку, в которой разместили все содержимое, а ручки управления вывели наружу. Все надписи я сделала чертежным почерком, сфотографировала и приклеила возле соответствующей ручки. Это был прибор с визуальной записью результатов. (ФОТО) И вот сняты первые полярограммы. Юрий Сергеевич и сам любил работать за прибором, по-детски радуясь первым успехам. Мы всегда гордились тем, что одними из первых в стране и первые в Молдавии «вооружились» этим перспективным методом исследования и анализа.

Затем был собран и автоматический прибор с помощью Виль Васильевича Сенкевича, физика по образованию, который позже станет сотрудником нашей лаборатории. Когда в стране начали выпускать приборы Гинцветметом, мы одни из первых получили переменнотокковые полярографы.

В режиме переменнотокковой полярографии было изучено поведение альдегидов ароматического и фуранового рядов на ртутном каплюющем электроде. Это позволило по-новому трактовать механизм восстановления альдегидов и увеличить чувствительность количественного определения до 10^{-8} моль/л.

Появилась идея - использовать адсорбционно-десорбционные пики органических веществ, регистрируемые на переменнотокковом полярографе, для аналитических целей, благодаря чему была установлена точка эквивалентности при кислотно-основном титровании.

Выяснение зависимости высоты и потенциала пика ряда органических веществ (метилового оранжевого, тимолового синего и др.) от pH раствора дал основание сделать вывод о том, что конечную точку титрования можно найти по высоте пика или величине его потенциала. Этот метод применяется при титровании окрашенных и непрозрачных растворов, а при помощи 0,01-диоксиазокрасителя эриохрома чёрного косвенно можно обнаруживать кальций и магний.

Изучение адсорбционно-десорбционных процессов, протекающих на ртутном индикаторном электроде, открыло новые возможности применения полярографического метода для анализа. Первые результаты исследований в этом направлении были обсуждены на 2-м Всесоюзном совещании по полярографии в Казани (1962 г.) и получили одобрение специалистов. В этих работах принимали участие Ю.Д.Систер, В.И.Бодюл, И.В.Козлова и др.

Юрий Сергеевич хорошо понимал, что охрана окружающей среды – серьезное государственное дело. В план работы лаборатории ввели новый раздел – анализ пестицидов. Тема очень актуальная, интересная, сложная. Появились новые объекты исследования: вода, почва, воздух, растительные и биологические материалы. Накапливаются ли ядохимикаты в живом организме? Если да, то в каких органах? Что происходит с ядохимикатами в окружающей среде? Эти и другие вопросы требовали ответа.

В то время аналитическая химия пестицидов была не поднятой целиной. Академик Ляликов считал, что следует объединить усилия всех химиков – аналитиков, работающих в этой области. Он был членом группы экспертов госхимкомиссии при Министерстве сельского хозяйства СССР, а в 1998 г. по его инициативе в Кишиневе состоялось первое Всесоюзное совещание по методам анализа пестицидов в объектах окружающей среды. Своим аспирантам и дипломантам он предлагает темы по аналитической химии пестицидов с использованием

электрохимических методов. К тому времени я уже защитила диссертацию, у нас были общие аспиранты, дипломные работы и производственную практику студенты проходили под моим руководством. Я подключилась к этой важной с точки зрения экологии теме, многие годы использовала новые направления полярографии для исследования и анализа пестицидов и других биологически активных соединений.

В сельском хозяйстве широкое применение нашли хлорорганические пестициды: гексахлорбутадиен, октахлорциклопентен и гексахлорциклопентадиен. Первый из них как фунгицид стал действенным средством в борьбе с филоксерой. Было предложено несколько вариантов полярографии для разработки методики его определения. Методом скрытых предельных токов и микрокулонометрическим анализом установлена стехиометрия реакции электрохимического восстановления гексахлорбутадиена на ртутном капельном электроде. Выбраны оптимальные условия полярографирования и определения этого вещества. Разработан метод его определения в сточных водах (чувствительность – 0,2 мг/л), в почвах (чувствительность – 0,4 мг/кг) и других объектах методом переменного-токовой полярографии.

При исследовании электрохимического поведения октахлорциклопентена и гексахлорциклопентадиена обнаружено влияние pH на восстановление галоидзамещенных углеводородов, не содержащих других функциональных групп. Неодинаковое увеличение предельных диффузионных токов при переходе от нейтральных или слабощелочных небуферных растворов к кислым легло в основу методики одновременного определения этих веществ.

Применение пестицидов в сельском хозяйстве выдвинуло перед химиками-аналитиками и другую задачу: установление действующего начала в технических препаратах, а также контроль за качеством выпускаемой продукции в процессе производства, на стадиях применения и хранения. Были исследованы дитиокарбаминаты, в основном цинеб, действующим началом которого является этиленбисдитиокарбомат цинка. Был использован метод амперометрического титрования как наиболее простой и быстрый, внедрен в производство.

На II Всесоюзном совещании по анализу пестицидов в Таллине (1971 г.) Ю.С. Ляликов наметил основные направления исследований: разработка новых и усовершенствование имеющихся методик для определения содержания новых пестицидов в продуктах питания, воздухе, почве. Особого внимания заслуживает разработка методов определения микроколичеств пестицидов и их метаболитов в биологических материалах с целью выявления возможных отравлений. Изучение теории методов анализа, зависимость параметров метода от химического строения пестицида позволит научно обосновать критерии условий определения. Предложено было создать набор стеклянной аппаратуры и реактивов для практических лабораторий, унифицировать методики. В вузах ввести специальный курс лекций по химии ядохимикатов.

Вскоре в нашей лаборатории появилась еще одна тема: анализ моющих средств (детергентов) при помощи полярографического метода. Для их анализа использованы их адсорбционно – десорбционные эффекты, регистрируемые на переменном-токовом полярографе и полярографе на второй гармонике. Получены обнадеживающие результаты. Методикой заинтересовались некоторые заводы, выпускающие моющие средства, которые внедрили нашу методику в производственных лабораториях этих заводов.

И сегодня работы, связанные с исследованием и анализом биологически активных соединений, актуальны и связаны с охраной окружающей среды.

Появление новых направлений в полярографии позволило ставить и решать новые задачи как электрохимические, так и аналитические. В 60-х годах появились

первые работы в области тонкослойной полярографии. При использовании этого метода раствор помещают между двумя плоскопараллельными электродами различного диаметра; объем исследуемого раствора не превышает $10^{-2} - 10^{-3}$ мл. С аналитической точки зрения этот метод перспективен для анализа пленок, покрытий, следовых количеств вещества, дорогостоящих материалов и т.д.

Появились работы и по тонкослойной полярографии органических соединений. Это дало возможность создать новый вариант хроматополярографического анализа (Ю.Д.Систер). В этом методе бумага после хроматографирования в месте пятна определяемого вещества смачивается раствором фена и зажимается между платиновыми или амальгамированными электродами;

На полярографе записывается полярограмма. Помимо хроматограмм, полученных на бумаге, можно использовать хроматограммы, полученные методом ТСХ. В этом случае медная пластинка, на которую был нанесен тонкий слой оксида алюминия, закрепленного гипсом, служила анодом, а катодом – золотой амальгамированный электрод, к которому прижата пластинка.

Этот метод позволяет определять вещества с близкими R_f , избежать процесса проявления хроматограмм, заменив его полярографированием вдоль линии подъема растворителя, и т.п.

В то время возрос интерес химиков к процессам, при которых в переносе электронов, наряду с металлом электрода и электролитом, участвует какое-либо твердое трудно растворимое вещество. Применение полярографического метода для исследования суспензий представляет определенный интерес.

В случае катодной поляризации р.к.э. в суспензиях труднорастворимых веществ протекают два процесса: 1) прилипание твердых частиц к р.к.э. и удерживание их на его поверхности за счет капиллярных сил; 2) последующее восстановление этих частиц на электроде.

Для суспензий этиленбисдитиокарбаминат цинка обнаружен пик при потенциале – 0,7 В при полярографировании методами классической и переменноточковой полярографии. В полярографии суспензий встречаются трудности. Большое значение имеет стабилизация частиц по размерам, на полярографическую волну суспензии накладывается волна за счет незначительного растворения суспензии, становится актуальным вопрос равномерной подачи суспензий к поверхности электрода. В отличие от процесса подвода ионов к поверхности электрода за счет диффузии для суспензий решающую роль играет подача частиц при помощи перемешивания электролита, причем от равномерности и интенсивности перемешивания зависит воспроизводимость получаемых результатов (Ю.С.Ляликов, Ю.Д.Систер).

Применение переменноточковой полярографии позволило увеличить чувствительность определения и разрешающую способность, определять органические вещества по их адсорбционно-десорбционным пикам, фиксировать обратимые стадии электрохимического процесса и т.п. Возможно определение вещества в концентрации до 10^{-7} моль/л с $\Delta E_{1/2}$ мВ примерно 50 мВ. Новые инструментальные методы полярографии на переменном токе основаны на использовании нелинейных свойств электрохимических реакций. Отличительной чертой, их объединяющей, является вид полярограммы. Высокочастотную полярографию, полярографию на второй гармонике (ВГ) и др. можно назвать полярографией второго порядка, так как регистрируемые сигналы имеют вид второй производной от классической полярограммы. Полярография второго порядка обладает повышенной чувствительностью и разрешающей способностью. Этими методами уже возможно определение вещества концентрации 10^{-8} моль/л, $\Delta E_{1/2}$ примерно 40 мВ.

Ю.Д.Систер (9) и В.В. Сенкевич показали, что поверхностно-активные вещества твины (серия производных полиоксиэтилена и ангидросорбита) адсорбируются на р.к.э. Известно, что нефарадеевский ток второй гармоники пропорционален производной от дифференциальной емкости двойного слоя. При его регистрации четко проявляется характер нелинейной зависимости емкости от двойного слоя от потенциала электрода.

Если добавление твина слабо влияет на емкость двойного слоя, что затрудняет количественную оценку его малых концентраций по $C - \varphi$ – кривым, то применение ВГ-полярографии дает явное преимущество при регистрации сигнала малых концентраций.

На графике зависимости относительного изменения кривой при добавлении твина наблюдается линейная зависимость от концентрации последнего, что использовано для аналитических целей. Добавление твинов в раствор, содержащий 1М КС1 и 0,06 М н-бутиловый (или гексиловый) спирт, изменяет высоту пика адсорбции спирта. Это используется для определения твинов.

В нашей лаборатории ВГ-полярография была использована для анализа этиленбисдитиокарбамината цинка. Поскольку это вещество используется как химическое средство защиты растений (цинеб), то очень важно уметь определять остаточные количества этого пестицида. Метод ВГ-полярографии позволил определять вещество в концентрации 10^{-7} моль/л, что почти на два порядка выше, чем чувствительность метода обычной переменноточковой полярографии.

Последний был применен нами для анализа анионоактивных неионогенных детергентов (алкилсульфонаты, сульфанола, полиэтиленгликолевые эфиры жирных кислот). Эти вещества адсорбируются на р.к.э. в широком интервале потенциалов и дают на $C - \varphi$ -кривых эффекты, пригодные для определения указанных детергентов. Кроме того, потенциалы пиков десорбции анионоактивных веществ и неионогенных типа сульфанола и полиэтиленгликолевого эфира $C_8H_{17}O(C_2H_4O)_{20}H$ различаются примерно на 0,5 В, что используется для их отдельного определения.

Первые опыты по использованию полупроводниковой проводимости относятся к началу XX века. Их широкое практическое применение началось гораздо позднее. XX век можно назвать веком чистых элементов. Борьба за чистоту вещества принесла свои плоды. Удивительно интересные свойства обнаружили кремний и германий, обеспечившие прогресс полупроводниковой техники.

Полупроводниковое материаловедение в своей эволюции прошло ряд этапов: от получения высокочистых элементарных полупроводников – кремния и германия – и их применения до направленного синтеза с заранее заданными свойствами.

Дальнейшее развитие электроники, вычислительной техники, научно-технический прогресс в целом тесно связаны с фундаментальными исследованиями полупроводников.

Для химиков-аналитиков здесь тоже было широкое поле деятельности. Поэтому исследования по аналитической химии полупроводников стало важным направлением нашей лаборатории. Полученные результаты принесли широкую известность и признание.

В нашей лаборатории этой темой занималась Копанская Лариса Степановна (р. в 1930 г., Тирасполь) и др. Занималась исследованием кинетики и механизма электродных процессов ионов металлов, разработкой применения и внедрения способов определения металлов и полупроводников. Опубликовала 170 научных работ в

журналах «Электрохимия», «Заводская лаборатория», «Журнал аналитическая химия» и др., имеет пять авторских свидетельств.

Работа по анализу полупроводниковых материалов велась в тесном сотрудничестве с физиками и химиками-синтетиками. Доктор химических наук Н.А.Горюнова, возглавлявшая лабораторию полупроводников Физико-технического института им. А.Ф.Иоффе, сформулировала основные положения современной (на тот момент) химии полупроводников, правильно оценила место аналитического контроля в создании новых полупроводниковых материалов. Ученик и последователь Н.А.Горюновой академик АН МССР, заведующий лабораторией полупроводников Института прикладной физики Молд. АН С.И.Радауцан положил начало развитию исследованию по синтезу и исследованию новых материалов в Молдавии. Академик Ляликов возглавил работы по анализу материалов, получаемых и изучаемых в двух названных выше коллективах.

Первые работы по анализу полупроводников в лаборатории Ю.С.Ляликова начались в 60-е годы прошлого века и посвящены исследованию тройной системы индий – сурьма – теллур. Это твердые растворы, соединения в виде слитков, эпитаксиальные слои, синтезированные в Институте прикладной физики АН МССР и Кишиневском госуниверситете (КГУ). Круг исследователей расширился: студентам и аспирантам были предложены темы, связанные с полупроводниками.

Анализ эпитаксиальных слоев сменился фазовым анализом гетерогенных сплавов. Последний особенно важен при изучении вопросов гомогенизации сплавов различными методами, и в первую очередь – зонной плавкой. Анализ по фазам позволяет судить об эффективности метода гомогенизации и дает некоторые дополнительные представления о процессах взаимодействия в изучаемой сложной системе. Кроме того, изучение фазового состава в определенной мере выявляет закономерности синтеза, т.е. способствует выработке оптимальных технологических условий. Были определены трудности взятия проб из фаз, которые были преодолены. Об однородности фазы судили по результатам рентгеноструктурного анализа и микротвердости. Изолированные фазы анализировали с помощью разработанного для системы индий – сурьма – теллур полярографического метода. Весь комплекс осуществленных химических и физических измерений позволил идентифицировать отдельные фазы.

Эти исследования получили одобрение в научных кругах. В одном из отзывов на диссертацию было написано: «...в этой работе сделана первая попытка фазового анализа полупроводниковых сплавов... Технолог получил в этой работе метод контроля за фазовым составом наряду с контролем общего химического состава отдельных участков сплава в процессе его получения и гомогенизации».

Синтез соединения ZnGeP_2 методом направленной кристаллизации из различной по составу шихты и последующее микроструктурное изучение слитков выявили неоднородность структуры. Комплексное исследование слитков физическими и химическими методами, а также их аналитический контроль позволили внести исправление в технологическую схему получения соединения. Это еще один пример анализа фазового состава путем механического изолирования фаз применительно к новому классу соединений типа $\text{A}_{11}\text{B}_{11}\text{VC}^{\text{V}}$, обладающих полупроводниками свойствами, с которыми сотрудники лаборатории занимались много лет.

Химический состав изолированных фаз определялся с помощью переменноточковой полярографии, которую в те годы уже использовали в нашей лаборатории и приобрели несколько приборов, которые начали выпускать в стране.

Поскольку метод механического изолирования фаз ограничивался размерами извлекаемых фаз, то для более тонкого анализа предложено для изолирования фаз

применять электроискровую эрозию. Ее принцип разработал академик АН МССР Б.Р.Лазаренко. Это расширило рамки творческого союза с физиками, завершившегося изготовлением новой приставки к микротвердомеру ПМТ-3. Электрод, заточенный электролитически на конус, заменил сверло.

При работе с конусообразным катодом на его острие создается наибольшая плотность зарядов, способствующая меньшему захвату материала с поверхности шлифа, т.е. позволяющая извлекать фазы меньшего диаметра. Материал, извлекающийся без непосредственного соприкосновения электродов и не превышавший в весовом выражении $(1 - 7) \cdot 10^{-7}$ г., поступал на анализ; растворялся и анализировался методом переменноточковой полярографии. Химический анализ, наряду с рентгено- и микроструктурным, позволил получить четкое представление о природе исследуемых фаз.

Важны и интересны химические свойства новых материалов, их отношение к различным растворителям, химическая устойчивость в агрессивных средах. Особенно существенным является вопрос окисления материала, перевода его в раствор, так как этот акт предшествует собственно анализу. Изучение кинетики растворения раскрывает природу химических процессов на поверхности полупроводника в растворителе. Кинетика растворения стеклообразного CdGeAs_2 и др., исследованная путем нахождения температурного коэффициента и энергии активации растворения, показала, что процесс растворения в азотной кислоте протекает по автокаталитическому механизму. Результаты изучения кинетики растворения целого ряда полупроводников в различных средах создали определенные предпосылки для целенаправленного поиска растворителей для новых соединений.

Работы по анализу полупроводниковых материалов, как уже говорилось, начались в 60-х годах XX века. Через пять лет появились определенные достижения, расширился круг исследователей в этой области. Ю.С. Ляликов решил организовать 1 Всесоюзное совещание по аналитической химии полупроводников, которое успешно прошло в Кишиневе в 1965 г.

Одновременно с разработкой методов определения основных компонентов полупроводниковых сплавов с помощью полярографии изучаются кинетика и механизм электродных процессов, ответственных за реакции, лежащие в основе определения отдельных элементов сплавов сложного состава. Для этой цели привлекаются все разновидности полярографии: классическая, осциллографическая, переменноточковая, радиочастотная. Среди большого числа работ по изучению электродных процессов наибольший интерес представляют те, в которых исследуется кинетика электродных процессов восстановления элементов VI группы Периодической системы – селена и теллура, IV группы – германия.

Механизм восстановления селенит- и теллурида анионов не имеет единой интерпретации, что обусловлено большим количеством побочных процессов: анодной деполяризацией ртути при восстановлении селенита, адсорбцией промежуточных продуктов восстановления на поверхности электрода, участием ионов водорода в восстановлении деполяризатора. Адсорбция продуктов восстановления обеспечивает высокий аналитический сигнал. Адсорбционному же эффекту обязана высокая аналитическая чувствительность определения германия в виде полярографически активного комплекса с полифенолами. Процессу восстановления активных комплексов германия предшествует химическое взаимодействие, высокая скорость которого в силу особенностей, связанных, как показали исследования, с адсорбцией лиганда и деполяризатора, обеспечивает диффузионный контроль при восстановлении германия.

В результате изучения природы процесса восстановления германия и ряда других элементов и разработки методов их определения появилась возможность оценки синтеза всех соединений группы $A^{III}B^{IV}C_2^V$.

Перед химиками-аналитиками стояла проблема отклонения от стехиометрии. Условия синтеза полупроводниковых сплавов создают возможность образования нестехиометрических соединений. В частности, получение соединений типа $A^{III}B^{IV}C_2^V$ из раствора в расплаве металла неизбежно связано с появлением металлической пленки на слитке, удаляемой после синтеза кислотной обработкой. Несмотря на это, как показали экспериментальные данные, $ZnSiP_2$ содержат избыточные количества цинка при одновременном дефиците легколетучего фосфора. Не составляет исключения и получение этого соединения из газовой фазы. Аналогичные данные были получены для $CdSiAs_2$, $ZnSiAs_2$, в которых наряду с избыточным против стехиометрии содержанием элементов III и IV групп наблюдался дефицит летучего мышьяка. По данным электрических измерений, эти же образцы обладали p-типом проводимости, что хорошо согласуется с результатами анализа. Проведенные в содружестве с лабораторией полупроводников физтеха им. А.Ф.Иоффе исследования способствовали совершенствованию технологии получения новых полупроводников.

Важное значение приобрели вопросы влияния примесей в полупроводниках сложного состава. Много общих свойств объединяет сложные соединения, в частности, типа $A^{III}B^{IV}C_2^V$, с их ближайшими аналогами. Однако, более сложный химический состав выявляет у тройных соединений специфические особенности. Так, полупроводниковые свойства тройных соединений можно варьировать путем изменения температуры, давления, концентрации собственных компонентов при синтезе. Некоторые соединения типа $A^{III}B^{IV}C_2^V$, обладая широкой областью гомогенности, могут менять тип проводимости «самолегированием» теми же атомами. Так, при направленной кристаллизации $CdGeAs_2$ приобретает p-тип проводимости за счет избыточного содержания германия в результате обеднения соединения кадмием и мышьяком. Для изменения же типа проводимости $CdSnAs_2$ достаточно термической обработки.

Однако известен ряд соединений, для которых полупроводниковые свойства функционально зависят от природы и концентрации легирующих примесей. К таким соединениям относятся $CdInSe_2$ и др. Выявить все эти тонкости можно только комплексно, при помощи физических измерений и аналитического контроля. Вот почему так важна аналитическая работа в исследовании новых материалов.

С аналитической точки зрения определение примесей тем сложнее, чем сложнее состав многокомпонентной системы. В основе определения примесей как неконтролируемых, так и контролируемых лежат одни и те же принципы: отделение примеси от основы и концентрирование ее тем или иным способом. Наиболее быстрым и простым оказался путь экстракционного отделения примесей, как в работе, связанной с определением примесей индия, олова в тройном соединении $CdSiAs_2$ путем сочетания экстракционного отделения примесей с последующим полярографическим анализом экстракта.

Извлечение элемента из водной фазы большого объема в органическую значительно меньшего объема, помимо отделения, косвенно приводит также к концентрированию. Наряду с таким приемом концентрирования широко применяется в настоящее время полярография с накоплением. Сущность метода состоит в предэлектролизе в течение фиксированного времени и последующим растворением накопившегося вещества путем непрерывного изменения потенциала. Стадию электрохимического концентрирования обуславливают такие факторы, как время и потенциал электролиза, размеры и форма стационарного электрода, объем раствора и

его концентрация, коэффициент диффузии и гидродинамические условия опыта; стадию электрорастворения определяют концентрация атома металла в электроде или на нем, скорость поляризации, коэффициент диффузии атомов металла в материале электрода, степень необратимости процесса, число электронов, участвующих в электрохимической реакции. Необходимость учета большинства из этих факторов значительно усложняет разработку метода определения примесей полярографией с накоплением.

Математическое планирование эксперимента, позволяющее объективно оценить степень влияния факторов при постановке ограниченного числа опытов, упрощает задачу поиска оптимальных условий. В сочетании же с накоплением депольаризатора оно позволило при сравнительно небольшом числе опытов найти условия для успешного определения примесей селена, теллура, индия, самария и др. в соединениях типа $A^{11}B^{14}C^V_2$.

Аналитическая химия полупроводников была одной из ведущих тем лаборатории, по этой теме защищены диссертационные работы, написана монография, читался спецкурс в университете и Политехническом институте.

Трудно представить себе современную аналитическую химию без широкого использования реакций комплексообразования. Это связано с повышением чувствительности и разрешающей способности метода различными способами. Один из них заключается в увеличении специфичности электродной реакции путем связывания ионов металлов в комплексы различной устойчивости. А это, как известно, приводит к смещению потенциала восстановления или окисления ионов и создает благоприятные условия, во-первых, для совместного определения ряда металлов в смеси друг с другом без их разделения и, во-вторых, для маскирования ионов металлов, составляющих основу анализируемого образца. Такое традиционное использование процесса комплексообразования в полярографическом анализе послужило началом систематического изучения электрохимического поведения комплексов металлов с органическими соединениями, образующими связь с металлом через атомы кислорода или азота в качестве доноров электронов. Подобные органические соединения образуют со многими металлами комплексы с различной устойчивостью.

В 1960 г. вышла работа Ю.С.Ляликова «К вопросу расчета констант нестойкости комплексов», в которой автор предложил новый вариант расчета ступенчатых констант устойчивости комплексов методом наименьших квадратов по данным полярографических исследований. В этом варианте метод наименьших квадратов может быть использован для большого интервала концентраций лиганда, что выгодно отличает его от известного в литературе способа, требующего определенных ограничений.

В нашей лаборатории изучаются процессы комплексообразования меди, железа, марганца, кобальта с триоксиглutarовой кислотой. Затем осуществляются исследования комплексов сурьмы, олова, свинца, висмута и ряда переходных металлов с новыми универсальными органическими комплексообразователями, производными оксифинолина и представителем фосфорсодержащих комплексонов - оксиэтилендифосфоновой кислотой, синтезированной в Институте химических реактивов и особо чистых химических веществ в Москве.

Систематические исследования электрохимического поведения и свойств комплексов металлов с органическими соединениями должны были в любом случае завершиться их использованием в полярографическом анализе сложных

промышленных и природных материалов. Этими работами занимались Елена Григорьевна Чикрызова, Людмила Георгиевна Кирияк, Иван Иванович Ватаман и др.

Иван Иванович Ватаман (1937, Хотинский уезд, Бессарабия – 1993, Кишинев), доктор химических наук, автор 150 научных статей. С 1973 г. и до конца жизни заведовал лабораторией, сменив Ю. С. Ляликова. Член Союза писателей Молдавии, заслуженный деятель искусств в области литературы.

В 1967 – 1968 гг. Молд. НИИ приборостроения испытывал острую нужду в методах контроля производства манганинового микропровода, который служит сопротивлением в уникальных отечественных приборах, получивших широкую известность у нас в стране и за рубежом. Диаметр такого металлического проводника в силикатной оболочке меньше толщины волоса и измеряется сотыми долями миллиметра. В первую очередь необходимо было установить состав самого микропровода, его силикатной оболочки и микрованны для литья на разных этапах изготовления провода.

Результаты изучения полярографического поведения и устойчивости комплексов меди и марганца с производным оксихинолина в смешанной водно-органической среде явились основой для создания методики определения марганца, меди, их оксидов и силикатов в различных фазах исходного манганинового сплава, металлического проводника и его силикатной оболочки. Для этого требуются весьма малые навески образца - порядка 1-2 мг. Ю.С.Ляликовым были опубликованы интересные работы о методах выделения отдельных фаз манганиновых ванн и микропровода и тех изменениях, которые происходят в процессе литья микропроводов.

Юлия Владимировна Аронина свою диссертационную работу «Химико-аналитическое исследование процесса литья микропровода» (Кишинев, 1970) посвятила этому вопросу, использовала переменноточковую полярографию.

Обратимое электрохимическое восстановление комплексов висмута, сурьмы, олова и свинца, протекающее при заметно отличающихся потенциалах, обеспечило в дальнейшем применение этого производного оксина в качестве добавки к полярографическому фону при анализе различных сплавов, содержащих перечисленные металлы.

В методиках анализа цветных сплавах и железных руд в качестве комплексообразующего органического вещества был использован упоминавшийся ранее фосфорсодержащий комплексон – оксиэтилдендифосфовая кислота. Изучение свойств и полярографического поведения комплексов металлов с этим весьма интересным и перспективным комплексом показало интересные результаты.

Все эти исследования послужили толчком для глубокого систематического исследования в области полярографии: изучение каталитических и адсорбционных эффектов в растворах комплексов металлов с различными органическими соединениями и мн. др.

Долгие годы основным электродом из применяемых в полярографии был ртутный капающий. Специфика его работы такова, что периодический отрыв ртутных капель, вытекающих из тонкого капилляра, создает каждый раз новую идеальную поверхность и обеспечивает перемешивание раствора, приводит к его обновлению у поверхности ртути, исключая возможность обеднения вещества в приэлектродном слое. Это способствует получению воспроизводимых результатов – одного из главных критериев аналитических методов.

С развитием полярографии возникали все новые и новые вопросы, решение

которых требовало замены ртути другими материалами. Нельзя было, например, использовать ртутный капающий электрод в анодной области из-за растворения ртути при положительных потенциалах. Встречались затруднения при прямом определении анионов, некоторых органических веществ, благородных металлов и редкоземельных элементов. Ртутный электрод был непригоден для изучения расплавов и т. д. Поэтому все чаще стали применять электроды из платины, золота, серебра, графита - твердые электроды.

Начало систематических исследований в этой области относят к сороковым годам прошлого столетия, когда появились работы Г.Лайтинена и И.Кольтгоффа. В СССР в 1950 г. докторскую диссертацию на тему «Полярография на твердых электродах» защитил Е.М.Скобец. В развитии этого научного направления большая заслуга принадлежит Ю.С. Ляликову (первые публикации относятся к 1946 г.).

Следует отметить, что основными трудностями при работе с твердыми электродами являются подготовка поверхностей электрода и получение воспроизводимых результатов при многократных съемках. Юрий Сергеевич предложил поместить неподвижный твердый платиновый электрод в раствор, который приводился в движение барботажем потоками инертного газа (азота например), в результате создавались условия, близкие к работе ртутного капающего электрода.

В дальнейшем был смонтирован макающийся электрод, названный электродом Ляликова. Его использовали для разработок методик определения серебра, ртути, палладия, платины и других металлов в растворе.

Первое сообщение о применении полярографии в изучении расплавов появилось в 1948 г. В 1953 г. Юрий Сергеевич защитил докторскую диссертацию на тему «Полярография расплавленных солей». Этому предшествовала серия научных публикаций, в которых он доказал преимущество полярографии перед другими методами в изучении расплавов.

В 1947 – 1952 гг. вышло немало работ, показавших возможности полярографического определения серебра, кадмия, свинца, цинка, висмута, железа и других элементов на фоне легкоплавких нитритов, хлоридов и силикатов при изменении температуры от 200 до 1000⁰С.

В своей диссертации Юрий Сергеевич приводит классификацию твердых электродов по принципу обновления приэлектродного слоя. В ней обсуждаются способы деполяризации твердых электродов, дается оценка предельного полярографического тока, регистрируемого для разных ионов металлов в расплавах, рассматриваются температурные и временные зависимости поведения металлов и т.д. Наряду с сугубо научными решаются вопросы, касающиеся техники измерения, обработки полученных результатов.

С внедрением твердых электродов в практику полярографического метода становится возможным изучение металлов платиновой группы. Ю.С. Ляликов работает в тесном контакте с заинтересованными предприятиями; под его руководством выполняется ряд диссертационных работ. Используются как стационарные проволочные, так и вращающиеся микродисковые платиновые электроды. Затем стали использовать переменноточковую полярографию на твердых электродах. На примере определения таких хорошо полярографически изученных ионов, как кадмий, цинк, таллий, индий, в катодной области и нитрит-ион и двухвалентное железо в анодной была показана возможность применения переменноточковой полярографии на твердых электродах для аналитических целей. Были разработаны методы определения названных ионов в искусственных смесях, полупроводниковых сплавах и т.д. Оказалось, что твердые электроды с успехом можно использовать в полярографии на второй гармонике и полярографии высоких частот.

Проведенные исследования позволили решить ряд практических и теоретических вопросов. Это работы по раскрытию механизма электрохимических процессов, определению разрешающей способности высокочастотной полярографии, по изучению влияния температуры на высоту и форму волны в полярографии переменного тока. В вышедшей в 1970 г. монографии Ю.К.Делимарского и Е.М.Скобца «Полярография на твердых электродах» констатируется: «...В настоящее время полярография на твердых электродах является почти таким же обоснованным и экспериментально разработанным методом, как и полярография на ртутном электроде». И не будет преувеличением, если мы скажем, что этому во многом способствовали труды Ю.С.Ляликова, его учеников и коллег.