

## ИСТОРИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.253

### ИСТОРИЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В РОССИИ<sup>▼</sup>

© 2009 г. Г. К. Будников\*, В. И. Широкова\*\*

\*Казанский государственный университет  
420008 Казань, ул. Кремлевская, 18

\*\*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 19

Поступила в редакцию 17.11.2008 г., после доработки 10.03.2009 г.

Рассмотрена эволюция методов электроанализа в СССР и России за более чем полувековой период времени: зарождение центров научных исследований, разработка новых методов, становление научных школ. История вольтамперометрии (ВА) условно разделена на два периода: история полярографии (с конца 30-х годов прошлого века до 1981–1987 гг.) и история ВА в их различных вариантах. Материал получен из оригинальных публикаций, обзоров и специализированных конференций. Отмечена роль академиков В.И. Вернадского и А.П. Виноградова в становлении и развитии ВА в СССР. Показано, что первая работа по полярографии в СССР опубликована Е.Н. Варасовой – сотрудницей В.И. Вернадского, ученицей Я. Гейровского и переводчиком первой книги Я. Гейровского. Приведена статистика совещаний по полярографии и конференций по электрохимическим методам анализа, показан высокий научный и экспериментальный уровень ученых российских научных центров, влияние школы электрохимии, созданной А.Н. Фрумкиным.

По мнению В.И. Вернадского, история науки должна помочь верно понимать настоящее, вести научное исследование и заглядывать в будущее, “история науки является ... орудием достижения нового”, своего рода инструментом [1].

Электрохимические методы анализа (ЭМА) в России и СССР имеют богатую историю. Прошедший период времени охватывает и зарождение центров научных исследований, и разработку новых методов и становление научных школ.

На основе научных публикаций, мемуаров, архивов предпринята попытка воссоздать картину вольтамперометрии в нашей стране, историю появления научных школ, назвать специалистов, внесших большой вклад в развитие метода.

Историю становления и развития методов вольтамперометрии (ВА) можно условно разделить на два периода: историю полярографии и историю вольтамперометрии (в их различных вариантах). Богатейший материал о развитии того или иного метода, новых идеях и их авторах можно получить как из оригинальных публикаций и обзоров, так и из материалов специализированных конференций (включая сведения из “Журнала аналитической химии”). Начальный период развития ВА относится к полярографии; из многочисленных вариантов ВА метод полярографии был, как известно, первым.

Остановимся коротко на истории возникновения метода и его создателе [2]. Ярослав Гейровский ро-

дился 20 декабря 1890 г. в Праге в семье профессора римского права. В 1922 г. была опубликована первая статья Я. Гейровского “Электролиз с ртутным капельным электродом”, излагающая основы метода. Год спустя последовал доклад ученого на заседании Фарадеевского общества в Лондоне. Вначале работы Я. Гейровского не получили признания ученых. Начиная с 1925 г. круг исследователей, обративших внимание на это открытие, начал расширяться, включив и российских ученых, в числе которых был В.И. Вернадский и др. В этом же году Я. Гейровским и японским ученым М. Шиката был создан полярограф – вероятно, первый автоматический аналитический прибор [2]. С созданием прибора началось развитие полярографического метода анализа. Мировым признанием работ Я. Гейровского явилось присуждение ему в 1959 г. Нобелевской премии по химии [3].

На первом заседании IV Международного конгресса по полярографии в 1966 г., приуроченного к 75-летию со дня рождения основоположника полярографии, Я. Гейровскому был торжественно вручен диплом иностранного члена Академии наук СССР [4].

История развития метода в нашей стране связана прежде всего с именем академика В.И. Вернадского, который обратил на него внимание еще в 1925 г. в Праге и в более поздние посещения лаборатории Я. Гейровского. В.И. Вернадский командирует к Я. Гейровскому своих учеников, среди которых была Е.Н. Варасова. Во всех известных публикациях, например в [5], считают, что развитие полярографии в СССР началось после командировки в 1936 г.

<sup>▼</sup> По материалам доклада, представленного на VII Всерос. конференции “Электрохимические методы анализа – ЭМА-2008”, 1–6 июня 2008 г., г. Уфа.

академика В.И. Вернадского вместе со своим учеником А.П. Виноградовым (заместителем В.И. Вернадского по Биогеохимической лаборатории АН СССР) в ряд зарубежных стран, в том числе в Прагу, для знакомства с постановкой работ по химическому анализу. В лаборатории Я. Гейровского А.П. Виноградов ознакомился с полярографией и после возвращения поставил этот метод в Биогеохимической лаборатории. Считается, что с этого события и началось развитие полярографии в СССР. В этом же 1936 г. были организованы и курсы по полярографии в Одессе профессором Е.С. Бурксером, там же был налажен выпуск первых советских полярографов. Считается, что первую в СССР работу, посвященную полярографическому анализу, “Полярографический метод в аналитической химии”, А.П. Виноградов опубликовал в 1939 г. в трудах I-ой Всесоюзной конференции по аналитической химии [6], состоявшейся 29 ноября–4 декабря 1939 г. (в некоторых публикациях ошибочно указывают 1933 г., например, в [7, с. 386] или 1936 г. как даты проведения этой конференции).

Ни в коей мере не умаляя роли А.П. Виноградова в становлении полярографии, да и аналитической химии в целом, следует отметить, что в СССР его публикация была не первой. В библиографии работ, приведенной в книге Гейровского [8, с. 210, с. 211, с. 217] имеются ссылки на публикации Е.Н. Варасовой за 1930, 1931, 1935 гг.

Остановимся на следующих малоизвестных фактах из истории метода. В дневниках В.И. Вернадского за 1937 г. [9] находим: “...В 1937 году вышла по моей инициативе (книга), переведенная с чешского работавшей у меня Е.Н. Варасовой – чешки. Не знаю ее судьбы...”. Е.Н. Варасова, жена полпреда СССР, работала у Я. Гейровского в Праге, освоила полярографию. По возвращении в СССР, поработав некоторое время в Ленинграде, в Государственном институте прикладной химии, была репрессирована и погибла в лагерях (эти данные из воспоминаний сотрудников лаборатории Я. Гейровского во время командировки Г.К. Будникова в Полярографический институт Чехословацкой академии наук в Праге в 1961 г.). Она успела подготовить русский перевод с дополнениями и опубликовать книгу о применении полярографии [8].

На рисунке приведено предисловие Я. Гейровского к русскому изданию монографии [8]:

*“...Интерес, проявленный к полярографическому методу такими известными учеными СССР, как академики В.И. Вернадский, А.Е. Ферсман и А.Н. Фрумкин и другие, дает мне надежду, что он найдет применение во многих исследовательских лабораториях Советского Союза...”*

*...Об издании сводной работы по полярографии на русском языке мне уже давно поддал мысль акад. В.И. Вернадский, и я ему крайне благодарен как за эту идею, так и за многие ценные советы.*

*Издание этой книги как раз совпадает с пятидесятилетием научной деятельности этого известного русского геохимика, радиолога и минералога, которому я посвящаю свой труд.*

*В русском переводе мною дополнена теоретическая часть и расширена экспериментальная, согласно новым данным полярографического исследования. Вследствие этого, объем книги увеличился почти вдвое.*

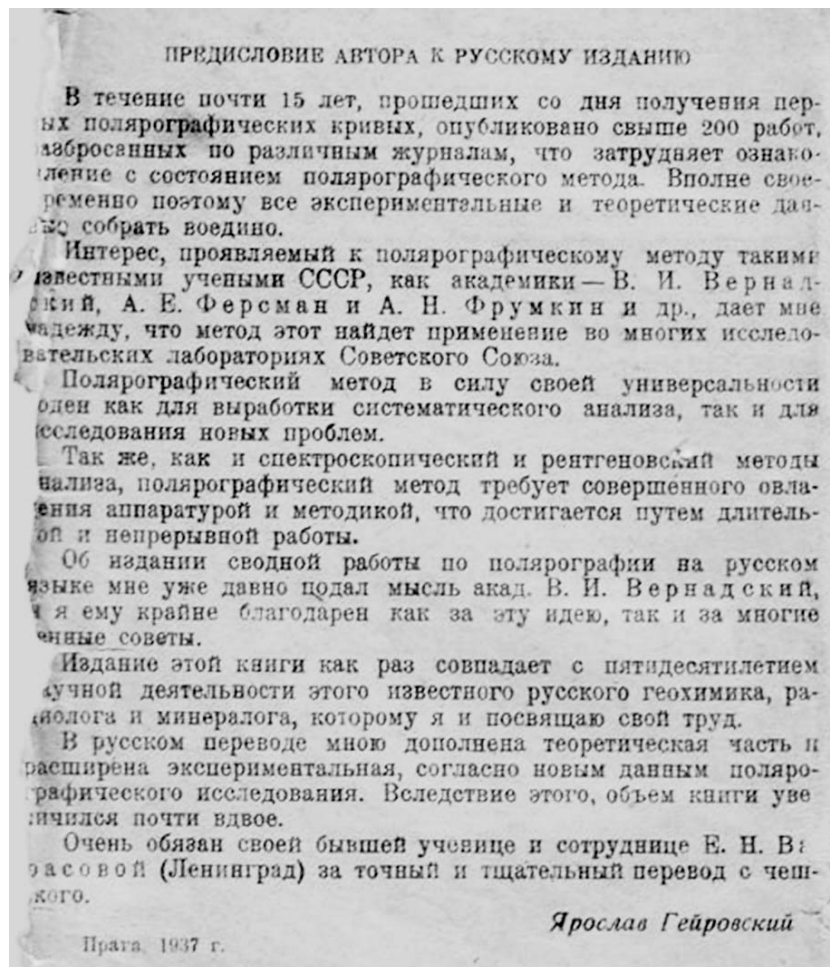
*Очень обязан своей бывшей ученице и сотруднице Е.Н. Варасовой (Ленинград) за точный и тщательный перевод с чешского.*

*Ярослав Гейровский. Прага, 1937 г”.*

Е.Н. Варасова, сотрудница В.И. Вернадского, была одновременно и ученицей Я. Гейровского. Таким образом, первые публикации по полярографии в СССР принадлежат Е.Н. Варасовой, а инициатором развития метода и перевода книги являлся академик В.И. Вернадский. Ссылки на публикации Е.Н. Варасовой в 1930–1937 гг. в отечественных и чехословацких журналах имеются в обзоре Р.М.-Ф. Салихджановой, посвященном 70-летию развития метода [10]. В обзоре Я.П. Страдыня, посвященном развитию полярографии органических соединений [11], имеются данные о том, что самая первая публикация в СССР по полярографии органических соединений принадлежит П. Герасименко (дается ссылка на работу 1929 г.). В библиографии работ, приведенной в [8], имеются ссылки и на работы П. Герасименко более раннего периода (1925, 1927 гг.). Однако, как отмечает и сам Я.П. Страдынь в своем обзоре [11], Герасименко работал в Праге у Я. Гейровского. Из воспоминаний сотрудников лаборатории Я. Гейровского (о чем уже упоминалось выше), известно, что П. Герасименко был эмигрантом первой волны (после 1917 г.), и первая в СССР работа по полярографии все-таки принадлежит Е.Н. Варасовой.

Нельзя не отметить, что практически нигде ранее, кроме [8], не упоминалось об интересе Е. Ферсмана и А.Н. Фрумкина к полярографическому методу на первых этапах его создания. Похоже, что ни один из методов аналитической химии не имел таких блестящих стартовых условий в своем развитии. Перевод книги Я. Гейровского [8] способствовал дальнейшему активному развитию и внедрению метода. Интересно заметить, что основатель казанской школы электроаналитической химии комплексов В.Ф. Торопова проходила производственную практику по полярографии, будучи студенткой IV курса Казанского университета, у Е.Н. Варасовой в 1937 г. в Ленинграде [12, 13].

Вернемся теперь к первой публикации А.П. Виноградова в 1939 г. в трудах упомянутой выше Всесоюзной конференции по аналитической химии, сыгравшей важную роль в объединении усилий полярографистов [6]. А.П. Виноградов был заместителем председателя оргкомитета этой конферен-



Предисловие Я. Гейровского к русскому изданию монографии “Полярмографический метод, теория и практическое применение” [8].

ции академика Н.С. Курнакова (ушедшего из жизни спустя два года после конференции). Практически вся организация конференции и подготовка решений легли на А.П. Виноградова [14, с. 274]. Из воспоминаний В.Ф. Тороповой [12]: “Председателем секции по полярмографии была Т.А. Крюкова... На пленарных и секционных заседаниях было заслушано более 10 докладов по полярмографии... В своем докладе А.П. Виноградов указывал на большое значение работ А.Н. Фрумкина и Т.А. Крюковой по исследованию природы максимумов на полярмограммах. В это же время началась разработка методов полярмографического определения различных элементов (А.М. Дымов, Ю.С. Ляликов, Т.В. Арефьева, И.П. Алимарин и др.). Были созданы первые советские полярмографы системы УНИХИМ и ЦНИГРИ”.

Весьма любопытна “Резолюция” конференции, опубликованная в 1940 г. Академией наук СССР (библиографическая редкость в настоящее время) [15]. По этой резолюции можно сделать выводы о состоянии полярмографии к концу 30-х годов про-

шлого века. Резолюция состоит из 36 страниц конкретных рекомендаций и решений, что впечатляет.

В нашей стране полярмография развивается и применяется с конца 30-х годов прошлого века и охватывает период примерно до 1981–1987 гг. К концу 1930-х гг. полярмография внедряется во многие отрасли: цветную металлургию, анализ чугунов и сталей, анализ минералов, медицинские и фармакологические анализы и другие. К этому же времени относятся первые работы по амперометрическому титрованию – разновидности полярмографии. В 30-ых годах развитие полярмографии связано с именами Т.А. Крюковой, М.А. Лошкарева, Т.А. Арефьевой, Ю.С. Ляликова, С.И. Синяковой, Ю.И. Усатенко и других.

Предложение о созыве Всесоюзного совещания по полярмографии было высказано А.П. Виноградовым еще накануне Великой Отечественной войны в журнале “Заводская лаборатория” [16]. Журнал активно пропагандировал новый метод. В соответствии с рекомендациями Всесоюзной конференции Президиум АН СССР создал Комиссию по анали-

**Таблица 1.** Ключевые даты и события из истории метода полярографии в СССР по 1958 г. включительно

Ключевая дата или событие	Год
Создание метода Я. Гейровским	1922
В.И. Вернадский обратил внимание на метод полярографии	1925
Первая в СССР публикация по полярографии Е.Н. Варасовой	1930
Стажировка А.П.Виноградова в лаборатории Я. Гейровского	1936
Курсы по полярографии в г. Одессе, организованные Е.С. Бурксером	1936
Перевод Е.Н. Варасовой книги Я. Гейровского	1937
Публикация А.П. Виноградова по полярографии в трудах Всесоюзной конференции по аналитической химии	1939
Предложение А.П. Виноградова в журнале “Заводская лаборатория” о проведении совещания по полярографии	1940
Совещание по полярографии, проведенное Комиссией по аналитической химии ОХН АН СССР 22–25 ноября 1944 г. в Москве (число участников ~10)	1944
I Международный полярографический съезд в г. Праге	1950
Совещание по полярографическим методам анализа в Кишиневе (число участников – 18)	1958

тической химии. Первым председателем ее был академик Н.С. Курнаков, а заместителем А.П. Виноградов, который с 1941 г. стал ее председателем и руководил ею почти двадцать лет [14]. Комиссия способствовала развитию и внедрению полярографии, сам А.П. Виноградов был активным пропагандистом полярографии. В руководимом им институте работали известные специалисты в этой области С.И. Синякова, Я.П. Гохштейн, Д.П. Малюга и другие.

22–25 ноября 1944 г. Комиссия по аналитической химии АН СССР провела совещание по полярографии в Москве. Сохранилась “Резолюция” этого совещания [17]. Там говорится, что полярография “исключительно полезный, быстрый и точный метод”. Даже в период Отечественной войны работы по полярографии продолжали развитие, особенно в практическом отношении: в цветной металлургии, в промышленности минерального сырья и др. Было решено просить ГОСПЛАН внести в план выпуск соответствующих приборов (полярографов, гальванометров и т.д.). Совещание рекомендовало считать желательным созыв совещаний по полярографии не реже одного раза в два года в разных городах страны. И это в сложнейшее для страны военное время!

Окончание войны привело к новому толчку в развитии метода. В послевоенные годы разработано большое число селективных, высокочувствительных способов многокомпонентного качественного и количественного анализа различных объектов. Методики успешно применялись в заводских лабораториях, вошли в ГОСТы и фармакопеи.

Однако вплоть до 1958 г., несмотря на широкое распространение полярографического метода, специализированные совещания по полярографии не созывались, хотя (как об этом пишут в публикациях, например [18]) секции полярографического ана-

лиза были на некоторых конференциях, а серия докладов – на VIII Менделеевском съезде в 1959 г. [19]. Предыдущий, VII съезд, проводился в 1934 [20], в работе его, кстати, участвовал и Я. Гейровский.

В январе 1958 г. было собрано узкое совещание в Кишиневе [21], где принимали участие некоторые полярографисты из Москвы и Днепропетровска. На нем было представлено всего 18 докладов, однако оно привлекло внимание специалистов к поставленным проблемам, что и явилось стимулом для созыва более широкого совещания по теории и практике полярографии.

В табл. 1 отражены основные ключевые даты и события в развитии метода вплоть до первого совещания 1959 г.

По инициативе полярографистов Молдавского филиала АН СССР и Кишиневского университета при поддержке Комиссии по аналитической химии АН СССР и Молдавского отделения ВХО им. Д.И. Менделеева в октябре 1959 г. было создано совещание полярографистов всего Советского Союза [22]. В организации этого совещания большая заслуга Ю.С. Ляликова. В совещании участвовало более 180 сотрудников из 18 институтов АН СССР, 27 отраслевых НИИ и 25 высших учебных заведений. Было представлено 85 докладов по теории и практике метода, впервые достаточно широко представлены осциллографическая полярография и полярография органических соединений. Была принята развернутая резолюция совещания, которое постановило считать проведенное совещание первым Всесоюзным совещанием по полярографическому анализу. На этом совещании было представлено 29 пленарных докладов, работали две секции полярографического анализа: неорганических и органических веществ. В обстоятельном пленарном докладе Ю.С. Ляликова, С.И. Синяковой и Ю.И. Усатенко “Достижения и пути развития по-

лярографического анализа” [22] приведена статистика публикаций по полярографии за разные годы; эти данные приведены в табл. 2. В докладе отмечалось также, что почти для всех элементов, включая и некоторые трансурановые, разработаны методики прямого или косвенного полярографического определения, причем методы определения свыше 20 элементов нашли применение в практике.

Развитие же полярографии органических веществ в то время значительно отставало и шло по пути накопления экспериментальных данных, на что обращали внимание как на проблему, требующую своего решения. В докладе [22] отмечено, что в последнее десятилетие, кроме капяющего ртутного электрода, в полярографию начали широко внедрять твердые платиновые электроды. Отметим, что Я. Гейровский не считал полярографию на твердых электродах собственно полярографией на том основании, что нельзя рассчитать величину предельного тока и теоретически описать кривые, полученные на этих электродах. Авторы упомянутого доклада не согласились с мнением основоположника метода, поскольку к этому времени уже была создана теория вращающегося дискового электрода, электрода с кольцом, введены поправочные коэффициенты в уравнение Гейровского-Ильковича, достаточно хорошо описывающее форму волны, полученной на твердых электродах. Авторы отмечают, что нет смысла спорить о достоинствах и недостатках ртутного и твердого электродов, т. к. оба они завоевали достойное место и должны применяться параллельно, хотя в ряде областей отмечается неоспоримое преимущество твердых электродов. Позднее Международный союз по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) в память о создателе метода за термином полярография закрепил название метода для всех случаев, когда используется ртутный капяющий электрод [23]. Общим названием становится термин вольтамперометрия, частным случаем вольтамперометрии является полярография.

Достаточно перечислить только некоторых авторов пленарных докладов на совещании 1959 г. [22]: В.Д. Безуглый, Я.П. Гохштейн, В.М. Гороховский, В.И. Гороховская, В.И. Нигматуллин, Ю.К. Делимарский, Б.Я. Каплан, Ю.П. Китаев, Я.П. Страдынь, Б.В. Липис, А.И. Лопушанская, Ю.С. Ляликов, С.И. Синякова, Ю.И. Усатенко, А.А. Попель, Е.М. Скобец, В.Г. Сочеванов, А.Г. Стромберг. В секции полярографического анализа неорганических веществ были представлены: М.Б. Бардин, Х.З. Брайнина, А.В. Городьский, Ю.К. Делимарский, Ю.М. Каргин, Д.И. Курбатов, Д.П. Малюга, Л.Н. Некрасов, В.Н. Николаева-Федорович, Б.Б. Дамаскин, Р.П. Новик, Л.С. Рейшахрит, М.С. Захаров, В.Е. Городовых, В.Ф. Торопова, Л.Г. Феоктистов, С.И. Жданов и другие. В секции полярографического анализа органических веществ представлены доклады Г.К. Будникова,

**Таблица 2.** Из пленарного доклада Ю.С. Ляликова, С.И. Синяковой и Ю.И. Усатенко “Достижения и пути развития полярографического анализа” [22]

Годы	Общее число статей (в мире)	Число статей по полярографии органических соединений (процент от общего числа публикаций по полярографии)
до 1925	8	–
1925–1929	83	17 (20.5%)
1930–1934	192	32 (16.5%)
1935–1939	482	81 (16.7%)
1940–1944	749	147 (19.7%)
1945–1949	1190	286 (24.0%)
1950–1954	4270	314 (9.7%)

С.Г. Майрановского и многих других. В дальнейшем многие из них создали свои научные школы, посвятив развитию теории и практике метода всю свою жизнь.

В этот период начинается развитие работ по инверсионной, или амальгамной полярографии с накоплением, со стационарным ртутным электродом. Работы стали развиваться по инициативе академика И.П. Алимарина в руководимых им лабораториях одновременно в ГЕОХИ АН СССР С.И. Синяковой и в МГУ Е.Н. Виноградовой [24] (работы по ИВА в МГУ продолжает развивать и в настоящее время А.И. Каменев), а затем А.Г. Стромбергом в Томском политехническом институте (ТПИ). В своих воспоминаниях А.Г. Стромберг пишет [25]: “И.П. Алимарин написал письмо ректору ТПИ с рекомендацией от имени Научного совета по аналитической химии АН СССР, председателем которого он являлся, проводить в ТПИ исследования по развитию нового метода...”. Нельзя не отметить, что мало кто из ученых, поставив новую тематику в своей лаборатории, будет одновременно активно содействовать ее развитию в другом центре!

В 1962 г. в Томске при содействии И.П. Алимарина была организована проблемная лаборатория на кафедре физической и коллоидной химии ТПИ [25]. Основной итог научной работы этой лаборатории, как отмечено в “Справке о научной и педагогической деятельности А.Г. Стромберга” [26], отражен в содержании 108 диссертаций (из них 80 было выполнено под непосредственным руководством А.Г. Стромберга). Учениками А.Г. Стромберга были В.А. Иголинский, А.А. Каплин, Ю.А. Карбаинов, Н.А. Колпакова, М.С. Захаров, Ю.А. Иванов, Б.Ф. Назаров и другие, многие из которых стали руководителями больших научных коллективов, в том числе и в других городах. Работа проблемной лаборатории была организована таким образом, что результаты многочисленных теоретических и практических разработок по амальгамной поляро-

**Таблица 3.** Всесоюзные совещания по полярнографическому анализу

Всесоюзные совещания по полярнографическому анализу	Год	Место проведения	Число тезисов докладов
I	1959	Кишинев	85
II	1962	Казань	171
III	1965	Киев	97
IV	1969	Алма-Ата	283
V “Новые исследования по полярнографии”	1972	Кишинев	412
VI “Новости полярнографии”	1975	Рига	245
VII	1978	Тбилиси	323
VIII “Развитие и применение полярнографии и родственных методов”	1984	Днепропетровск	432
IX	1987	Усть-Каменогорск	420

графии (первоначальное название) внедрялись в практику.

Несколько слов о книгах по полярнографии и вольтамперометрии. История науки показывает, что обобщение фактического материала в монографиях и практических руководствах всегда способствовало развитию науки. Выше говорилось о русском переводе одной из книг Я. Гейровского [8]. В тот же период, т.е. накануне войны, одна из его монографий вышла на немецком языке в издательстве Springer [27]. Казался логичным перевод ее на русский язык. Однако политическая обстановка накануне войны не способствовала переводу книги с немецкого и ее изданию в нашей стране, т.к. Springer издавал и пропагандистскую литературу разного рода. В послевоенный период вышла книга по полярнографии И. Кольтгофа и Дж. Лингейна [28]. После этого вплоть до выхода в свет монографии Т.А. Крюковой, С.И. Синяковой и Т.В. Арефьевой [29] в 1956 г. зарубежные книги по полярнографии не переводили, и публикация монографии [29] означала событие в мире полярнографистов. Нельзя не отметить и первую отечественную книгу С.Б. Цфасмана по развитию приборной базы метода [30]. Позднее появились и другие книги, в том числе и зарубежные, например [31], по развитию отдельных направлений метода полярнографии и его применению в различных областях. В частности, идеи и результаты собственных исследований обобщены в книгах Х.З. Брайниной, в том числе с соавторами, например [32]. Одному из активно развиваемых до настоящего времени направлений метода вольтамперометрии посвящена, например, монография [33]. Список литературы по вольтамперометрии к

настоящему времени столь велик, что не представляется возможным привести его полностью в рамках данной статьи.

Следует отметить и большое значение выпуска в нашей стране библиографических указателей: “Библиографического указателя литературы по полярнографии” в издательстве “Штиинца” (г. Кишинев) по инициативе Ю.С. Ляликова, а позднее, в период с 1972 по 1992 г. – ежемесячного библиографического указателя “Электрохимические методы анализа неорганических веществ”, издаваемого совместно ГЕОХИ РАН и Библиотекой естественных наук АН СССР по инициативе и под руководством О.Л. Кабановой.

Последующие всесоюзные совещания по полярнографии были проведены в Казани (1962 г.) [34], Киеве (1965 г.) [35], Алма-Ате (1969 г.) [36], снова в Кишиневе (1972 г.) [37], в Риге (1975 г.) [38], что отражено в табл. 3. Для названных совещаний, за исключением 3-го, посвященного преимущественно вольтамперометрии на твердых электродах и новым разновидностям полярнографии [35], характерен широкий охват всех аспектов метода. Основное внимание на них уделяли теоретическим и методическим вопросам, а также полярнографии неорганических ионов и комплексных соединений.

Особенно многолюдным и разносторонним (более 400 участников из 42 городов СССР и 3 социалистических стран) было V Всесоюзное совещание по полярнографии [37], посвященное 50-летию создания метода. В пленарных докладах ведущих специалистов (Т.А. Крюковой, В.Д. Безуглого, Х.З. Брайниной, Б.С. Брука, Ю.К. Делимарского, С.И. Жданова, Б.Я. Каплана, Ю.С. Ляликова, С.Г. Майрановского, В.Ф. Тороповой, О.А. Сонгиной, Я.П. Страдыня, А.Г. Стромберга, Н.В. Николаевой-Федорович, Е.Г. Чикрызовой), изданных отдельным сборником, подведены итоги полувекового периода развития метода. Т.А. Крюкова сравнила развитие метода с полярнограммой, приняв за абсциссу время, а за ординату – число опубликованных работ: в первые годы после рождения метода кривая идет, почти не отрываясь от оси времени, резкий подъем работ произошел во второй половине 30-х годов и особенно быстро метод стал развиваться в послевоенные годы. К моменту проведения 5-го совещания число работ все еще растет и тенденции к выходу на “предельный ток” на кривой “число работ – время” все еще не наблюдается. Полярнография прочно внедрилась во многие области науки и техники, и не было ни одного крупного города, отмечает Т.А. Крюкова, в котором бы не велись исследования по полярнографии. Было разработано очень много методик количественного определения почти всех элементов. В начале 50-х годов начались систематические исследования влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) на форму поляризационных кривых, обозначился переход к полярнографии в неводных и

смешанных растворителях. Проявился интерес к изучению каталитических токов различной природы. В самостоятельный раздел были отнесены амальгамная полярография, амальгамная полярография с накоплением, к которой непосредственно примыкает метод пленочной ВА. К началу 50-х годов относятся и первые работы по полярографии расплавов; разрабатываются различные конструкции ртутных электродов, широко стали использовать платиновый электрод, получил распространение вращающийся дисковый электрод и дисковый электрод с кольцом. Достижения полярографии были неразрывно связаны с успехами в области разработки полярографической измерительной аппаратуры, что подробно рассмотрено в пленарном докладе Б.С. Брука на 5-м совещании.

В начале 50-х годов стали широко использовать достижения электроники. Повышению уровня аппаратуры способствовало появление новых вариантов метода: квадратно-волновой, импульсной и высокочастотной. Осциллографические полярографы разрабатывались в Москве (Я.П. Гохштейн, С.Б. Цфасман) и в Казани. Нельзя не отметить большой вклад Р.Ш. Нигматулина, М.Р. Вяселева, а также И.Е. Брыксина, Р.М.-Ф. Салихджановой и других в разработку оригинальной аппаратуры для вольтамперометрии.

Почти половина всех совещаний по полярографии в нашей стране приходится на период 70–80 гг. В это же время проводится и ряд узкоспециализированных конференций (более 5) по отдельным направлениям в полярографии, например, конференция по “Амальгамной полярографии с накоплением и ее применению в научных исследованиях” в 1973 г. в г. Томске [39]. Всего в период с 1958 по 1987 гг. было проведено в общей сложности 10 совещаний по полярографическому анализу (не считая узкопрофильных): совещание по полярографическим методам анализа 1958 г. [21] и I–IX Всесоюзные совещания по полярографии [22, 34–38, 40–42]. В 1987 г. в г. Усть-Каменогорске прошло последнее – IX Всесоюзное совещание по полярографии [42]. В обзоре “О вехах на пути развития полярографии” [43, с. 373] дается достаточно подробная историческая справка о полярографических совещаниях в СССР по 1975 г. включительно. Наиболее подробно авторы останавливаются на 6-м совещании 1975 г. в Риге. Это совещание выделяется среди всех предшествующих тем, что его особенностью было преобладающее внимание к органической полярографии. В этом же 1975 г. исполнилось 50 лет полувекового развития полярографии органических веществ. На этом совещании было предложено создать комиссию по электрохимическим методам анализа при Научном совете по аналитической химии (НСАХ) АН СССР, которой поручалось, в частности, координировать работы по полярографии. Эта комиссия в январе 1976 г. была учреждена на годичной сессии НСАХ и утверждена решением бюро от 2 марта

1976 г. Первым председателем была О.А. Сонгина, а ее заместителем Б.Я. Каплан [38].

Несмотря на бурное развитие методов электроанализа как в теоретическом, так и практическом плане, полярографические методы были недостаточно востребованы лабораториями предприятий. Лишь изредка в промышленном масштабе требовалось определять микропримеси, в стране не выпускали современные приборы для полярографии, сдерживало распространение метода и использование ртути.

Второй период развития ВА частично перекрывает первый. Он начинается примерно с 1960–1965 гг. и продолжается по настоящее время. В этот период стали использовать твердые и стационарные электроды. Считается, что в СССР первые работы по твердым электродам выполнили Ю.С. Ляликов и Е.М. Скобец [44]. Успешно развиваются работы по инверсионным ВА-методам.

В нашей стране выполнены важнейшие исследования по теории ВА методов. Российские ученые в эти годы цитируются от 20 до 90 раз в году, тогда как среднее цитирование ученых-аналитиков в эти годы составляет 12.5 [37, с. 388]. В работе [37, с. 388] отмечается 11 коллективов в области ВА с высоким индексом цитирования, которые успешно решали вопросы теории методов и их практического применения (С.Г. Майрановский, Я.И. Турьян, В.Ф. Торопова, Х.З. Брайнина, Ю.И. Усатенко, В.Д. Безуглый, О.А. Сонгина, Я.П. Страдынь, Я.Г. Стромберг, Ю.П. Китаев, Ю.С. Ляликов и др.).

Первое предложение о проведении всесоюзных конференций, посвященных электроаналитической химии, было высказано А.Н. Фрумкиным еще в период подготовки VI Всесоюзного совещания по полярографии (1975 г.) в силу усиливающейся тенденции интеграции полярографии со смежными областями электроаналитической химии [38]. Международные конференции по электроаналитической химии уже проводились к этому времени, начиная с 1967 г. Первые конференции в формате ЭМА в нашей стране были организованы по инициативе А.Г. Стромберга и его учеников. Концепция этих конференций – выносить на обсуждение общие для всех электрохимических методов вопросы или рассматривать только самые крупные вопросы по отдельным методам, делать обзоры состояния каждого конкретного метода, не рассматривая рядовые работы [45].

С 1981 г. в нашей стране проведено семь конференций по ЭМА (табл. 4): три конференции в ТПИ [46–48], две – в ГЕОХИ РАН [49, 50], две – в Уфе [51, 52]. Наукометрический анализ трудов этих конференций показывает, что вклад ВА в общее число публикаций составляет в разные годы до 50–70% [53]. Кроме того, вопросы вольтамперометрии (теории и практики) обсуждаются практически на всех конференциях по электрохимии и аналитиче-

**Таблица 4.** Конференции по “Электрохимическим методам анализа”

Конференция	Год	Место проведения	Число тезисов докладов
I	1981	Томский политехнический институт	555
II	1985	»	577
III	1989	»	533
IV	1994	ГЕОХИ РАН, Москва	288
V	1999	ГЕОХИ РАН, Москва	222
VI	2004	НИИ БЖ, Уфа	162
VII	2008	НИИ БЖ, Уфа	127

ской химии, проведено более пяти специализированных выездных школ по электрохимическим методам для молодых ученых в различных городах страны.

В России (и в СССР) сложился ряд крупных научных центров, в которых на высоком научном и экспериментальном уровне проводились (в ряде из них проводятся до сегодняшнего дня) исследования по методам ВА. Нельзя не отметить большое влияние на развитие полярографии и не только в СССР крупнейшей школы электрохимии, созданной А.Н. Фрумкиным. Еще в предисловии к русскому изданию монографии [28] в 1945 г. И. Кольтгоф отмечал: “...Следует упомянуть, что толкование полярографических максимумов, данных в американском издании, устарело. Академик А.Н. Фрумкин и его ученики открыли новые явления. При электрокинетическом и гидродинамическом толковании этих явлений можно объяснить необычайно сложные положительные и отрицательные полярографические максимумы...”.

Не все научные школы и центры по развитию метода вольтамперометрии сохранились до сегодняшних дней. Годы перестройки не лучшим образом сказались на развитии ВА, как впрочем, и на всей нашей российской науке. Нет былого величия и размаха работ по электрохимии, Институт электрохимии РАН прекратил свое существование как отдельное учреждение (теперь это немногочисленный отдел в объединенном Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина). Сегодня ВА развивается в немногих организациях: в Екатеринбурге (Х.З. Брайнина, Н.Ю. Стожко), Уфе (В.Н. Майстренко), Томске (Н.А. Колпакова, Г.Б. Слепченко, С.В. Романенко, Э.А. Захарова и другие сотрудники школы А.Г. Стромберга), в Московском университете (А.И. Каменев) и некоторых других немногочисленных коллективах. Изменились задачи, нет общих больших проектов государственного масштаба, каким был в свое время, например, атомный проект [54], практически отсутствует преемственность и смена научных кадров.

Некоторые электроаналитики нашли свою нишу в коммерческой деятельности: создали свои небольшие фирмы и довольно успешно выпускают вольтамперометрические анализаторы для решения ряда конкретных задач.

Возросший в последние годы и неослабевающий пока интерес к электроаналитическим методам, в первую очередь к вольтамперометрии, имеет свои причины, что было отмечено на Всероссийской конференции “Химический анализ” (32-ой Годичной сессии НСАХ РАН) в 2008 г. [55]. Методы электроанализа по ряду позиций, связанных с сенсорной тематикой, устойчиво занимают первое место, поскольку позволяют решать многочисленные задачи не только собственно в химии, но и в биологии, медицине, фармакологии, а также в охране окружающей среды, причем в масштабе реального времени и с меньшими затратами. Миниатюризация средств аналитической химии и переход к использованию микро- и нанотехнологий в целях, в частности, создания нового поколения сенсоров различного типа и назначения, в заметной мере протекает в области ЭМА, и это совпадает с вектором развития этой области науки. Р. Кальвода, известный специалист в области полярографии и электроаналитической аппаратуры, ученик Я. Гейровского, автор ряда книг по этим методам анализа, опубликовал статью под названием “Привлекательна ли еще полярография?” [56]. В статье дается положительный ответ на этот вопрос. С одной стороны, по мнению автора, наблюдается некоторое негативное отношение к полярографии и ртутным электродам, связанное с токсичностью ртути (*mercury-phobia*), с другой – этот раздел электроаналитики привлекает внимание своей простотой, экспрессностью и невысокой стоимостью определений. Последние обстоятельства и объясняют достаточно широкое распространение вольтамперометрии в аналитических лабораториях стран Запада.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вернадский В.И. “Мысли о современном значении истории знаний” (доклад на первом заседании Комиссии по истории знаний АН 14 ноября 1926 г.) / Избранные труды по истории науки. М.: Наука, 1981. 359 с.
2. Heyrovský Michael. // Resonance. 2004. V. 9. № 9. P. 110.
3. Лауреаты Нобелевской премии: Энциклопедия. Пер. с англ. М.: Прогресс, 1992. Или <http://n-t.ru/nl/hm/heyrovsky.htm>
4. IV-th International Congress on Polarography, Prague, July 4th to 8th, 1966.
5. Электронная библиотека учебных материалов по химии: Ярослав Гейровский. <http://www.chem.msu.su/rus/elibrary/nobel/1959-Heyrovsky.html>
6. Виноградов А.П. / Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии. 29 ноября – 4 декабря 1939 г. М.: Изд. АН СССР, 1939. Т. 1. С. 143.



7. *Ляликов Ю.С., Ориент И.М.* // Заводск. лаборатория. 1972. Т. 38. № 9. С. 1041.
8. *Гейровский Я.* Полярографический метод. Теория и практическое применение. Специально перераб. и доп. авт. для рус. изд. Пер. Варасовой Е.Н. Л.: Химтеорет, 1937. 226 с.
9. *Вернадский В.И.* Дневники. 1935–1941. Книга 1. 1935–1938. Отв. ред. Волков В.П. М.: 2006.
10. *Салихджанова Р.М.-Ф.* // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 6. С. 933.
11. *Страдыня Я.П.* / В сб. “Полярография. Проблемы и перспективы” Под ред. Страдыня Я.П. и Майрановского С.Г. Рига: Зинанте, 1977. С. 7.
12. Архив Казанского государственного университета. Приказы КГУ. 1937. Т. 1. Л. 232.
13. *Анисимова Л.А., Будников Г.К.* Вера Фёдоровна Торопова. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2004. 28 с. ISBN 5-7464-0600-7.
14. *Золотов Ю.А.* В кн.: Александр Павлович Виноградов: творческий портрет в воспоминаниях учеников и соратников. К 110-летию со дня рождения. Сост. Виноградова Л.Д. Отв. ред. Галимов Э.М. Ин-т геохимии и аналит. химии им. В.И. Вернадского РАН. М.: Наука, 2005. С. 274.
15. Резолюция Всесоюзной конференции по аналитической химии, созванной в Москве Академией наук СССР и народными комиссариатами: химической промышленности СССР, черной металлургии СССР, цветной металлургии СССР, нефтяной промышленности СССР и угольной промышленности СССР 29 ноября – 4 декабря 1939 г. / Москва: Тип. “Красный печатник” Гос. из-ва “Искусство”, 1940. 36 с.
16. *Виноградов А.П.* // Заводск. лаборатория. 1940. Т. 9. № 1. С. 16.
17. Резолюция совещания по полярографии, созванного Комиссией по аналитической химии ОХН АН СССР 22–25 ноября 1944 г. / Москва: Тип. Из-ва Главсевморпути, 1945. 4 с.
18. *Чикризова Е.Г., Ляликов Ю.С., Липис В.Б.* / Материалы I Всес. совещ. по полярографическому анализу. Под ред. Ляликова Ю.С. и др. Кишинев: Штиинца, 1962. С. 3.
19. VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Проблемы общей и прикладной химии и ее применение в народном хозяйстве. 16–29 марта 1959 г. М.: 1959.
20. VII (юбилейный) Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 100 лет со дня рождения Д.И. Менделеева. Теоретические проблемы химии. Сентябрь, 1934. г. Ленинград.
21. Совещание по полярографическим методам анализа. 21–23 января 1958 г. Кишинев. // Журн. аналит. химии. 1958. Т. 13. № 4. С. 504.
22. Совещание по полярографическому анализу. Тезисы докладов. Кишинев. Партиздат ЦК КП Молдавии. 1959. 68 с.
23. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т. 4. Аналитическая химия. М.: ВИНТИ, 1985. Пер. Игнатова В.И., Неймана Е.Я. Под ред. Золотова Ю.А., Неймана Е.Я. С. 30.
24. *Алимарин И.П.* Очерки. Воспоминания. Материалы. М.: Наука, 1993. С. 22.
25. *Стромберг А.Г.* // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 6. С. 939. См. также: И.П. Алимарин. Очерки. Воспоминания. Материалы. М.: Наука, 1993. С.123.
26. *Стромберг А.Г.* Воспоминания о моей научной работе в Томском политехническом институте. 1996. ТПИ. С. 14.
27. *Hejrovský J.* Polarographie, Theoretische Grundlagen, praktische Ausführung und Anwendungen der Elektrolyse mit der tropfenden Quecksilberelektrode. VII, 514 Seiten mit 252 Abbildungen. Springer-Verlag. Wien. 1941.
28. *Кольтгоф И.М. и Лингейн Дж. Дж.* Полярография. Полярографический анализ и вольтамперометрия. Амперометрические титрования. / Пер. с англ. Синяковой С.И. и Ренц С.В., под ред. чл.-корр. АН СССР Виноградова А.П. с дополн. акад. Фрумкина А.Н. М.: Гос. науч.-техн. изд-во химич. литер., 1948 г.
29. *Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В.* Полярографический анализ. М.: Госхимиздат, 1956. 772 с.
30. *Цфасман С.Б.* Электронные полярографы. М.: Металлургия, 1960. 164 с.
31. *Гейровский Я., Кута Я.* Основы полярографии. Пер. с чешск. Гулятя В.П. и Кузнецова В.А. Под ред. Майрановского С.Г. 1965. М.: Мир, 559 с.
32. *Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В.* Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия, 1988. 240 с.
33. *Будников Г.К., Майстренко В.Н., Муринов Ю.И.* Вольтамперометрия с модифицированными и ультрамикрорефлекторами. М.: Наука, 1994.
34. Материалы Второго совещ. по полярографии. Краткое содержание докладов. Под ред. Тороповой В.Ф. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1962. 158 с.
35. Третье совещание по полярографии. Тез. докл. III Всес. совещ. по полярографии. 1965. Киев: Киевск. книжная типография № 5 Гокимитета Совета УССР по печати. 98 с.
36. 4-ое Всесоюзное совещание по полярографии. Тез. докл. IV Всес. совещ. по полярографии. Под ред. Гладышева В.П. 1969. Алма-Ата: ФУДПВС КазССР, 358 с.
37. Новые исследования в полярографии. Рефераты докл. V Всес. совещ. по полярографии. Под ред. Ляликова Ю.С. и др. Кишинев: Штиинца, 1972. 382 с.
38. Новости полярографии. Тез. докл. VI Всес. совещ. по полярографии. Под ред. Страдыня Я.П. и др. Рига: Зинанте, 1975. 268 с.
39. Успехи полярографии с накоплением. Тез. докл. Всес. конф. “Амальгамная полярогр. с накопл. и ее примен. в науч. исслед”. Под ред. Стромберга А.Г. и др. Томск: ТПИ, 1973. 278 с.
40. Седьмое Всесоюзное совещание по полярографии. Тез. докл. Тбилиси. Октябрь 1978. М.: Наука, 1978. 270 с.
41. Развитие и применение полярографии и родственных методов. Тез. докл. VIII Всес. совещ. по поля-

- рографии. 26–28 апреля 1984. Днепропетровск: Городск. типография № 3 Днепропетровск. обл. упр. по делам из-в, полиграфии и книжной торговли. Ч. 1. 222 с. Ч. 2. 162 с.
42. IX Всесоюзное совещание по полярографии. 1987. Тез. докл. Усть-Каменогорск: ПМУ УКСЦК. Ч. 1. 234 с. Ч. 2. 462 с.
43. *Ориент И.М., Пац Р.Г.* В сб.: Полярография. Проблемы и перспективы. Под ред. Страдыня Я.П. и Майрановского С.Г. Рига: Зинанте, 1977. С. 388.
44. Теория и практика полярографического анализа. Материалы первого Всес. совещ. по полярографическому анализу. Под ред. Чикрызовой Е.Г., Ляликова Ю.С., Липис Б.В. Кишинев: Штиинца, 1962. 426 с.
45. *Золотов Ю.А.* // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 9. С. 901.
46. Электрохимические методы анализа. Тез. докл. Всес. конф. по электрохим. методам анализа. 2–4 июня 1981. Под ред. Стромберга А.Г., Каплина А.А. Томск.: Изд-во “Красное знамя”, Ч. 1. 154 с. Ч. 2. 336 с.
47. Электрохимические методы анализа. Тез. докл. II Всес. конф. по электрохим. методам анализа. 4–6 июня 1985. Томск: Красное знамя. 1985. Под ред. Каплина А.А. Ч. 1. 236 с. Ч. 2. 178 с.
48. Электрохимические методы анализа. Тез. докл. III Всес. конф. по электрохим. методам анализа. 1989. Под ред. Каплина А.А. Томск: Красное знамя, 482 с.
49. Электрохимические методы анализа. Тез. докл. IV Всес. конф. по электрохим. методам анализа. ГЕОХИ РАН. М.: ГЕОХИ РАН, БЕН РАН. 1994. Ч. 1, 154 с. Ч. 2, 282 с.
50. Электрохимические методы анализа. Тез. докл. V Всероссийск. конф. “Электрохимические методы анализа”. Москва, ГЕОХИ РАН. 6–8 декабря 1999 г. М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 1999. 258 с.
51. Электрохимические методы анализа – “ЭМА-2004”. Тез. докл. VI Всероссийск. конф. по электрохим. методам анализа “ЭМА-2004” с международным участием. 23–27 мая 2004 г., г. Уфа. Уфа: ГУП НИИ БЖД РБ, 2004. 276 с.
52. Электрохимические методы анализа – “ЭМА-2008”. Тез. докл. VII Всероссийск. конф. по электрохим. методам анализа. 1–6 июня 2008, г. Уфа. Уфа: ГУП НИИ БЖД РБ, 2008. 136 с.
53. *Будников Г.К., Широкова В.И.* // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 10. С. 1055.
54. *Круглов А.К.* Штаб Атомпрома. М.: ЦНИИАтоминформ, 1998.
55. Всерос. конф. “Химический анализ”. 21–25 апреля 2008 г., Москва-Клязьма. М.: Издательский дом МИСиС, 2008. 164 с.
56. *Kalvoda R.* // Chem. Anal. (Warsaw) 2007. V. 52. P. 869.