

Высшее профессиональное образование

Ю. А. Золотов  
В. И. Вершинин

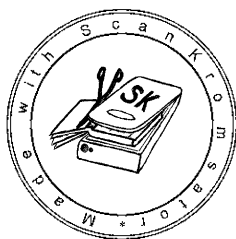
# ИСТОРИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие



Естественные  
науки

УДК 543(075.8)  
ББК 24.4я73  
3-801



**Рецензенты:**

зав. кафедрой аналитической химии, декан отделения магистратуры  
Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева,  
профессор, д-р хим. наук *В. В. Кузнецов*;  
профессор Российского государственного университета нефти и газа  
им. И. М. Губкина, д-р хим. наук *С. И. Петров*;  
доцент химического факультета Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова, канд. хим. наук *О. Н. Зефирова*

**Золотов Ю. А.**

3-801 История и методология аналитической химии : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Ю. А. Золотов, В. И. Вершинин. — М. : Издательский центр «Академия», 2007. — 464 с.

ISBN 978-5-7695-3581-9

Рассмотрены этапы развития науки о химическом анализе с древнейших времен до начала XXI в. Проанализировано, как менялись приоритеты в выборе объектов анализа, как рождались и развивались методы анализа, когда и как возникали новые проблемы, часто очень трудные, но мобилизующие и дающие мощный импульс развитию науки и практики химического анализа. Приведены сведения об организационных формах совместной деятельности специалистов-аналитиков. Особое внимание уделено методологическим, философским аспектам аналитической химии.

Для студентов химических специальностей высших учебных заведений. Может быть полезно аспирантам, научным сотрудникам и преподавателям, интересующимся проблемами истории и методологии химии.

УДК 543(075.8)  
ББК 24.4я73

*Оригинал-макет данного издания является собственностью  
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом  
без согласия правообладателя запрещается*

© Золотов Ю. А., Вершинин В. И., 2007

© Образовательно-издательский центр «Академия», 2007

ISBN 978-5-7695-3581-9

© Оформление. Издательский центр «Академия», 2007

Книга, которую вы держите в руках, адресована нескольким категориям читателей и выполняет ряд функций. Прежде всего, это учебное пособие для студентов-химиков, обучающихся в классических университетах. В соответствии с государственными образовательными стандартами они должны изучать дисциплину «История и методология химии». Осваивать ее рекомендуется на пятом курсе в объеме не менее 60 часов. Определяя содержание такой дисциплины, следует учитывать специализацию выпускников. В частности, студентам, специализирующимся по аналитической химии, необходимо знать историю и методологию данной науки. Развивая эту идею, в 2001 г. Учебно-методическое объединение университетов рекомендовало всем классическим университетам России ввести в учебный план подготовки химиков-аналитиков спецкурс, в котором будут рассмотрены место аналитической химии в системе наук, ее история и система методов (спецкурс «История и методология аналитической химии» рекомендуется включать и в программу подготовки магистров — как химиков, так и химиков-технологов). Кроме исторических и методологических аспектов в этом спецкурсе желательно рассматривать организационные аспекты (деятельность российской аналитической службы, координация исследований, научные журналы и т. п.), актуальные проблемы и перспективы дальнейшего развития аналитической химии. Необходимость соответствующего курса для подготовки компетентных и творчески мыслящих специалистов-аналитиков очевидна давно, об этом писали и говорили многие.

Знакомство с историей аналитической химии для студента-химика — занятие интересное и весьма поучительное. Однако изучать, а тем более преподавать такой курс весьма непросто. Курсы историко-методологического характера преподают лишь в немногих вузах, и это не случайно. Большинство преподавателей, компетентных в своей науке, недостаточно хорошо знают ее историю. И это осложняет преподавание, хотя бы потому что историю науки нельзя рассматривать в чисто фактографическом аспекте, просто перечисляя, кто, что и когда сделал. Желательно выявлять общие закономерности развития данной науки, социальные, технические и внутренние стимулы ее развития; объяснять особенности ее методологии, подниматься до философских обобщений. Это в полной мере относится и к истории аналитической химии. Ведущие химики-аналитики (как отечественные, так и зарубежные) неоднократно обсуждали методологические аспекты данной науки в печати. В нашей стране проведены две конференции по истории и методологии аналитической

химии (в 1990 и в 1999 г.). Однако по ряду вопросов специалисты не пришли к единой точке зрения.

Учебники и учебные пособия по истории аналитической химии ранее не издавались ни в нашей стране, ни за рубежом. Студенты могут найти в библиотеках лишь отдельные статьи, а также 2—3 монографии, которые давно стали библиографической редкостью, кое в чем устарели, да и охватывают рассматриваемую проблему лишь частично. Так, в интересной и, безусловно, полезной монографии «История аналитической химии», написанной Ф. Сабадвари и А. Робинсоном и выпущенной в русском переводе издательством «Мир» (Москва) в 1984 г., почти не освещена история современных инструментальных методов анализа, т. е., по сути дела, не рассмотрена новейшая история аналитической химии, не обсуждаются методологические аспекты, современное состояние и перспективы развития науки. К сожалению, почти не включен материал по истории аналитической химии в России. Авторы настоящей книги стремились осветить эти вопросы как можно полнее.

Другая категория будущих читателей этой книги — аспиранты и молодые исследователи. Не так давно Высшая аттестационная комиссия приняла решение о том, что вместо «чистой» философии соискатели ученой степени кандидата наук будут «сдавать» материал, относящийся к философским (методологическим) вопросам своей науки. При подготовке к экзамену по философии и к экзамену по специальности 02.00.02 «Аналитическая химия» соискатели смогут воспользоваться настоящей книгой как пособием и справочником наряду с другой научной и учебной литературой. Вероятно, молодым исследователям пригодятся приводимые в книге сведения о научных журналах в области аналитической химии, основных конференциях, международных и национальных объединениях аналитиков и другие справочные данные. Однако важнее другое. Именно начинающим ученым необходимо знать, как и почему, кем и когда сделаны решающие шаги в науке. Это знание оплодотворяет собственный научный поиск, делает осмысленным даже простой сбор сведений, накопление фактов, не говоря уже об обобщениях. Знание деталей биографий великих ученых со всеми их озарениями и заблуждениями, истории возникновения и исчезновения концепций приобщает молодого исследователя к науке. Великий физик Д. К. Максвелл писал, что наука захватывает нас только тогда, когда, заинтересовавшись жизнью великих исследователей, мы начинаем следить за историей их открытий. Любому исследователю любопытно и полезно соотнести свой подход к решению проблем с методологией и стилем работы пусть далеких, но великих предшественников. В деятельности ученых прошлого можно увидеть пример, даже идеал.

Авторы этой книги надеются, что она окажется полезной еще одной, самой многочисленной и самой квалифицированной группе читателей — специалистам в области химического анализа: вузовским преподавателям, работникам академических и отраслевых научно-исследовательских институтов, сотрудникам заводских лабораторий. Для повышения профессиональной компетентности любого аналитика и особенно преподавателя аналитической химии, безусловно, необходимы знания об исто-



ках, особенностях и перспективах развития нашей науки, необходимо понимание роли разных методов. Иногда даже от высококвалифицированных ученых в откровенном разговоре можно услышать: некогда заниматься историей, да и не нужно, на это есть историки науки, науковеды. Однако согласиться с такой точкой зрения нельзя. Многие деятели науки, к мнению которых следует прислушаться (например, В. И. Вернадский), полагали, что история науки служит непосредственным инструментом ее развития. Изучение истории науки для ученого может стать своеобразным генератором новых идей.

Учитывая разнородность интересов будущих читателей, мы не стремились придать книге строгую форму учебного пособия, где нет ничего «лишнего», а только материал, соответствующий программе. Мы поместили немало дополнительных сведений, представляющих, по нашему мнению, интерес для читателей (например, биографии ученых; такой материал выделен шрифтом другой гарнитуры).

Настоящая книга не является результатом специальных исторических изысканий ее авторов. Это вовсе не монография, написанная по первоисточникам, по архивным материалам. Как и подавляющее большинство вузовских учебников, данная книга содержит материал, уже введенный в научный оборот другими исследователями, но рассеянный по десяткам публикаций, зачастую малодоступных для читателя. Оригинальны лишь отбор и трактовка этого материала. При этом, к сожалению, неизбежен некоторый субъективизм в оценке и трактовке тех или иных достижений, тех или иных методов анализа. Отметим, что читатель этой книги не обязан соглашаться с оценками, которые сделали ее авторы!

Главы 1—3, 8—10 написаны В. И. Вершининым, гл. 4—7, 11 — Ю. А. Золотовым. Это деление условно, поскольку окончательные варианты глав написаны совместно; во всяком случае, все материалы редактировали оба автора.

Нами систематизирована обширнейшая библиография по истории аналитической химии. За основу был взят перечень источников за 1924—1988 гг., опубликованный Л. Б. Павловой и А. Н. Шаминам в «Журнале аналитической химии» в 1992 г. В качестве приложения помещена хронологическая таблица важных событий в истории аналитической химии.

Мы благодарим сотрудников Омского государственного университета им. Ф. М. Достоевского, Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова и Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (особенно Н. В. Грачеву), которые приняли участие в подготовке книги к печати. Мы признательны всем коллегам-аналитикам, ознакомившимся с рукописью книги, за ценные замечания. Весьма значимыми были замечания рецензентов — доктора химических наук В. В. Кузнецова, доктора химических наук С. И. Петрова и кандидата химических наук О. Н. Зефировой; мы выражаем им глубокую признательность. Заранее благодарим тех читателей, которые пришлют свои замечания и предложения; все они будут внимательно изучены, а в случае переиздания книги — учтены.

*Ю. А. Золотов, В. И. Вершинин*

**История аналитической химии как науки.** История химического анализа — это прежде всего особая область научных исследований. Ее даже можно рассматривать как отдельную научную дисциплину, вспомогательную по отношению к другой науке — собственно аналитической химии. Фактический материал, который будет приведен на страницах настоящей книги, был в свое время получен десятками исследователей (в том числе историками науки) из разных стран и опубликован ими в статьях и книгах. У историков свои методы исследований — архивные изыскания, изучение статистики публикаций, экспериментальные реконструкции и т. п. Например, можно проанализировать в современной лаборатории серебряную руду по старинному рецепту и оценить, насколько точные результаты могут быть получены этим способом. Однако основным методом исследования для историка науки является изучение первоисточников (печатных или рукописных). При изучении истории аналитической химии первоисточниками являются монографии и статьи в химических журналах, воспоминания и автобиографии химиков-аналитиков, их письма, отчеты о проведенных исследованиях и даже лабораторные журналы.

К сожалению, истории аналитической химии уделяли меньше внимания, чем истории некоторых других наук, например органической химии, медицины или теоретической физики. Профессионально по первоисточникам историю аналитической химии изучали лишь немногие ученые. Как правило, по образованию и предшествующей деятельности это не «чистые историки», а химики, часто именно химики-аналитики.

Первые подобные исследования проведены в XIX в., преимущественно в Германии. В 1822 г. Х. Г. Пфaff опубликовал очерк по истории анализа веществ, а в 1858 г. появилась первая монография, написанная Ф. Зонненштайном. Авторы книг по общей истории химии (например, Г. Копп, А. Берри, П. Вальден) нередко выделяли в них специальные разделы, где помещали результаты своих исследований по истории химического анализа. Первым российским историком химии был Н. А. Меншуткин, в его книге «Очерк развития химических воззрений» (1888) есть и то, что относится к истории нашей науки. Во многих старых учебниках по аналитической химии содержались исторические обзоры (В. Лампадиус, Л. Гмелин, Ш. Шансель и др.). Своеобразной формой исторического исследования в XIX в. были выпускавшиеся Й. Я. Берцелиусом «Ежегодные сообщения», в которых он делал критический обзор публикаций своих

современников, в частности работ по химическому анализу. Традиция периодически делать критические обзоры новых публикаций сохранилась и в современной науке, и это очень помогает историкам. Так, в XX в. подробные критические обзоры всех публикаций по химическому анализу ежегодно делали А. К. Бабко и другие ведущие ученые-аналитики. Некоторые научные журналы, например «Analytical Chemistry», регулярно публикуют обзоры новых достижений по отдельным методам и объектам анализа.

Среди исследований по истории аналитической химии можно выделить работы по нескольким направлениям.

*История отдельных методов химического анализа.* Назовем исследования по истории пробирного анализа (Б. Нейман), по истории титриметрии (Е. Ранке-Мадсен), по истории электрогравиметрического метода (А. Классен).

*История химического анализа отдельных объектов.* Работ такой направленности гораздо меньше, но они все же есть; например, по истории органического или гидрохимического анализа. Сюда же можно отнести и книги по истории открытия химических элементов, например книги Н. А. Фигуровского, Ю. И. Соловьева, ряда зарубежных авторов.

*История химического анализа в отдельной стране.* В этом случае исследователь обычно ограничивается историей химического анализа в какой-либо одной стране. Например, В. Фрезениус осветил историю химического анализа в Германии, А. Жанье — во Франции и т. д. Профессор А. Т. Пилипенко и соавторы выпустили интересную книгу о развитии аналитической химии на Украине. Есть книги и статьи об истории химико-аналитических исследований в отдельных городах, вузах, даже об истории некоторых кафедр аналитической химии (например, кафедр Томского политехнического университета, Казанского университета и др.). В США в 1977 г. вышла коллективная монография «History of Analytical Chemistry», под редакцией известных специалистов-аналитиков Г. Лайтинсна и Г. Юинга. Без сомнения, это полезная книга. Особенно важно, что в ней большое внимание уделено истории инструментальных методов — в той степени, в какой это было возможно в середине 1970-х гг. Однако некоторые разделы книги написаны с хорошим знанием только того, что делалось в США, и полной исторической картины не дают. К сожалению, иногда работы «географической направленности» лишены должной объективности, их авторы не только показывают значение исследований своих соотечественников или коллег (это можно только приветствовать!), но и не всегда справедливо преувеличивают их роль, в том числе путем замалчивания или принижения достижений конкурентов — ученых других стран.

*История химического анализа на примере биографий отдельных исследователей.* Такие исследования наиболее многочисленны. Обычно они посвящены научным достижениям одного ученого-аналитика. Примером могут быть многочисленные статьи и книги доктора химических наук Е. М. Сенченковой, посвященные работам М. С. Цвета — основателя хроматографии. Тщательно изучив и проанализировав все научное наследие М. С. Цвета (в том числе сохранившиеся в архивах рукописи, письма и другие неопубликованные первоисточники), она выявила взаимосвязь

его достижений с трудами предшественников, современников и продолжателей.

*Обзорные работы по истории химического анализа.* Не следует думать, что работа с архивными материалами является обязательным условием серьезного исторического исследования. Немалую ценность имеет и новое осмысление большого массива известных данных, а тем более анализ малоизвестных научных публикаций. Ценные данные по истории отечественной химической науки (в том числе аналитической химии) собрали и опубликовали в начале XX в. Б. Н. Меншуткин и позднее М. А. Блох. В рамках того же подхода очень хорошие книги по истории аналитической химии написал венгерский историк науки Ференц Сабадвари. В начале 1960-х гг. он издал свою первую книгу на венгерском языке, затем она была выпущена в переводе на английский и немецкий языки. Через некоторое время на основе этой книги Ф. Сабадвари вместе с молодым британским аналитиком А. Робинсоном подготовил и издал на английском языке большую монографию, переведенную в 1984 г. на русский язык (о ней уже шла речь в предисловии). В этой книге нашло отражение фундаментальное изучение первоисточников; на все основные оригинальные публикации в монографии есть ссылки, даже если они относятся к XVII в.

Не менее профессиональны работы оренбургского химика-аналитика А. Х. Баталина. В 1950—1960-е гг. он опубликовал множество оригинальных статей исторического характера и две серьезные монографии: «Аналитическая химия и пути ее развития (История возникновения и развития основных методов и направлений аналитической химии)» (1961) и «Развитие аналитической химии в СССР» (1969). Он впервые рассказал о многих российских химиках-аналитиках, результатах их исследований, установил немало новых фактов. Это было следствием глубокого изучения литературы и архивных материалов. К сожалению, книги А. Х. Баталина, выходявшие в Оренбурге малым тиражом, сегодня практически недоступны, а кое в чем явно устарели.

Примером нового осмысления известного фактического материала могут быть и работы А. М. Цукермана. Так, в большой и весьма глубокой в методологическом отношении статье «Развитие методов химического анализа» (1983) он обосновал оригинальную периодизацию истории аналитической химии. Ряд работ по истории аналитической химии написаны Н. А. Фигуровским и его учениками (МГУ им. М. В. Ломоносова). Среди зарубежных авторов следует выделить И. Кольтгофа, Р. Белчера, А. Айда, Г. Крисчеана. Отдельные аспекты истории аналитической химии обсуждались в статьях известных отечественных химиков-аналитиков, для которых исторические исследования были не основным занятием, а своеобразным «хобби». Это И. П. Алимарин, А. К. Бабко, Г. К. Будников, Ю. А. Золотов, И. М. Коренман, Л. М. Кульберг, А. Т. Пилипенко, В. А. Шапошник, К. Б. Яцимирский и некоторые другие. Той же проблематике посвящены диссертационные исследования Т. И. Лыс, Е. Б. Стрельниковой, М. Г. Цюрупы и других авторов.

**Взаимосвязь истории аналитической химии и истории химической науки в целом.** Аналитическая химия была и в какой-то степени остается

первоосновой всей химии. Развитие других химических наук, например органической химии, всегда основывалось на результатах химико-аналитических исследований. Эту мысль можно найти у многих историков химии.

Особенно значимой была роль химического анализа на протяжении первых полутора столетий развития химической науки, со времен Р. Бойля до середины XIX в. Этот период в истории химии иногда даже называют «аналитическим». Ведь в то время еще не существовали ни синтетическая органическая химия, ни физическая химия. Основные исследования химиков были направлены на познание химического состава веществ, в том числе на открытие новых элементов. Средством достижения этой цели явились химические методы анализа, разработанные на рубеже XVIII—XIX вв. Для этого периода понятия «история аналитической химии» и «история химии» можно считать синонимами. Совпадают они не полностью, но в основном.

Начиная с 1850-х гг. развитие аналитической химии несколько замедлилось, зато наблюдалось поразительно быстрое и впечатляющее развитие сначала органической химии, затем физической химии, а позже и химической технологии. В результате относительная значимость аналитической химии как одной из химических наук стала уменьшаться.

В XX в. в химическом анализе все в большей и большей степени стали использовать физические методы, сложные инженерно-технические решения, достижения математики, информатики и вычислительной техники. Развитие аналитической химии как науки вновь ускорилося, но роль химических методов при этом постепенно начала снижаться. Известный ученый Г.А. Либхавский писал, что нравится нам это или нет, но химия уходит из аналитической химии. К концу XX в. аналитическая химия как наука приобрела междисциплинарный характер (более подробно эта тенденция будет проанализирована в гл. 10). Теперь даже называть нашу науку многие стали по-новому: «аналитикой» — в Германии и России, «аналитической наукой» — в Японии. Историк химии М. Джуа в монографии «История химии» (М.: Мир, 1966) писал: «В современный период... отдельные ветви химии... приобрели признаки независимых наук. Вот почему перед историком... стоит проблема отделения их истории от общей истории химии».

Таким образом, история аналитической химии является самостоятельной областью исторических исследований. Неразрывные генетические и содержательные связи роднят аналитическую химию с химией, но не менее важными стали теперь связи с физикой, техникой, математикой, информатикой. Да и в новейшей истории молекулярной биологии, генетики, экологии, медицины значительное место занимает история создания и применения соответствующих химико-аналитических методов.

Для междисциплинарных наук, какой является современная аналитическая химия, изучение истории их развития особенно важно. В таких науках прогресс часто базируется на использовании прошлых достижений смежных дисциплин, является результатом «перебрасывания мостов». Впрочем, в этом смысле сейчас едва ли не все науки стали междисциплинарными!

**Периодизация истории аналитической химии.** Чтобы установить закономерности какого-либо процесса и сделать правильные выводы из своих наблюдений, исследователь должен прежде всего выявить основные стадии изучаемого процесса. В частности, историк должен предложить некоторую периодизацию, т.е. постулировать и обосновать число, временные границы и основное содержание каждого этапа в исследуемом потоке событий. Конечно, любая периодизация условна, но она необходима и в научных, и в учебных целях.

Для периодизации используют не случайные, а наиболее существенные признаки. Например, распространена периодизация общей истории химии, сделанная итальянским историком науки М. Джуга. Он выделял *предалхимический период* (до IV в. н.э.), *алхимический период* (IV—XVI вв.), *период объединения* (XVI—XVIII вв.), *период количественных законов* (первые 60 лет XIX в.) и *современный период* (с 1870 г. до наших дней). Периоды делили на подпериоды. Так, внутри периода объединения М. Джуга выделял четыре подпериода: ятрохимии, флогистона, пневматической химии и формирования антифлогистической системы (формирования научной химии).

История химического анализа, история аналитической химии также нуждаются в периодизации. Предложения на этот счет делали многие авторы, общепринятой схемы пока не существует. Конечно, создавать ее надо с учетом периодизации общей истории химии, но в первую очередь следует учитывать внутренние признаки. Надо понять, какие задачи преимущественно решались аналитиками в тот или иной период, какие методы при этом выходили на первый план, как развивались теоретические основы нашей науки. В результате учета этих факторов периодизация истории аналитической химии будет отличаться от периодизации истории химии в целом (рис. В1). Приведем пример. Для истории химии в целом исключительно важным событием было появление и падение теории флогистона, поэтому и выделяют в истории химии особую эпоху флогистона. В истории же химического анализа эта теория не сыграла особой роли, хотя и усилила интерес к методам анализа газов. И до появления теории флогистона, и в период ее господства, и довольно долго после ее ниспровержения химики-аналитики (от Р. Бойля до К. Р. Фрезениуса) решали одну и ту же задачу — создавали и развивали (пока что на эмпирической основе) химические методы анализа. Поэтому выделять эпоху флогистона в истории аналитической химии нецелесообразно, правильнее выделить «период создания химических методов анализа», гораздо более длительный, чем эпоха флогистона. Руководствуясь такими соображениями, в истории химического анализа мы выделяем четыре основных периода:

- 1) период возникновения и развития «пробирного искусства» (до 60-х гг. XVII в.);
- 2) период создания классических (химических) методов анализа (до 60—70-х гг. XIX в.);
- 3) период создания инструментальных методов (до 70-х гг. XX в.);
- 4) современный период, характеризующийся постепенной заменой химических методов инструментальными, а также развитием метрологических и хемометрических аспектов анализа.



Рис. В1. Периодизация истории химии и аналитической химии

Каждый период характеризуется преимущественным вниманием к той или иной группе методов. В последующие периоды эти методы продолжают использоваться на практике и даже развиваются в теоретическом отношении. Например, некоторые теоретические проблемы титриметрии не решены и сегодня, в этой области выполняются весьма серьезные исследования. А ведь титриметрический метод возник еще в XVIII в.! Но основное внимание современные исследователи-аналитики уделяют другим методам — хроматографическому анализу, масс-спектрометрии и т.п. Хотя эти методы возникли довольно давно (в третий период), их значимость стала очевидной лишь к концу XX в. В четвертый период истории анализа инструментальные методы этой группы стали вытеснять не только титриметрию, но и фотометрию. Есть точка зрения, что в конце XX в. произошел переход от «новой» к «новейшей» аналитической химии, характеризующейся широким использованием математических, кибернетических подходов, электроники, в первую очередь компьютеров, а также измерительных устройств принципиально нового типа.

Различным периодам в истории химического анализа соответствуют изменения в содержании аналитической химии как науки (табл. В1). В первом периоде такой науки еще не было, складывались лишь предпосылки для ее возникновения, в частности накапливались знания о свойствах веществ и методах их испытания. Во втором периоде аналитическая химия возникла как отдельная наука\*. В это время она в основном систематизировала эмпирические знания о методах и объектах анализа. Третий период характеризуется теоретическим обоснованием химических методов анализа (с учетом достижений других наук, прежде всего физической и органической химии). Для четвертого периода характерно превращение аналитической химии в междисциплинарную науку, развитие ее математического аппарата, а также постепенный, еще далеко не завершенный процесс формирования общей теории аналитической химии.

Основные задачи, решаемые аналитиками, также менялись в приблизительном соответствии с приведенной периодизацией. А именно, для первого периода характерна чисто практическая задача распознавания веществ и проверки их качества. Второй период решает глобальную задачу выявления и исследования составных частей всех природных веществ, т.е. химических элементов и важнейших органических соединений. В практическом отношении и второй, и третий периоды характеризуются тем, что основное внимание тогда уделялось элементному анализу неорганических веществ. В четвертом периоде внимание аналитиков смещается в сторону анализа органических веществ и биообъектов — не столько элементного, сколько молекулярного анализа. Учитывая круг решаемых задач и теоретические воззрения деятелей науки того или иного периода, внутри некоторых периодов можно выделять подпериоды. Например, в первом периоде истории химического анализа явно различимы доалхимический, алхимический и ятрохимический подпериоды. А третий и четвертый периоды (см. табл. В1) можно рассматривать и как два

---

\* Очень непросто ответить на вопрос, когда именно сформировалась аналитическая химия как наука. Мы обсудим это в гл. 3.



## Периодизация истории аналитической химии

Период	Основные задачи	Методы	Развитие теории	Виднейшие аналитики
Возникновение и развитие «пробирного искусства» (до 60-х гг. XVII в.)	Проверка качества руд и металлических изделий	Органолептика, взвешивание, цементация, пробирная плавка, работа с паяльной трубкой и «пробным камнем»	Накопление эмпирических знаний	Г. Агрикола, А. Либавий, И. Глаубер
Создание классических методов (до 60—70-х гг. XIX в.)	Элементный анализ неорганических веществ	Применение качественных реакций, гравиметрия, титриметрия	Открытие элементов и изучение их аналитических свойств. Систематизация эмпирических знаний о методах и объектах анализа	Р. Бойль, Т. Бергман, А. Л. Лавуазье, Й. Я. Берцелиус, Ж. Гей-Люссак, Ю. Либих, К. Мор, К. Р. Фрезениус
Создание инструментальных методов (до 70-х гг. XX в.)	Элементный анализ, контроль производства, определение микропримесей	Потенциометрия, полярография, спектроскопия, фотометрия и др.	Создание теоретических основ химических методов анализа (В. Оствальд). Изучение органических реагентов	Р. Бушзен, Ф. Прегль, Ф. Файгль, Г. Шварценбах, М. С. Цвет, И. М. Кольтоф, Я. Гейровский, Н. А. Тананасев, А. К. Бабко, И. П. Алимарин
Современный период	Анализ органических веществ и биообъектов, экологический мониторинг, локальный и структурный анализ	Хроматография, масс-спектрометрия, иммуноанализ, резонансные, рентгеновские методы	Превращение аналитической химии в междисциплинарную науку. Торжество инструментальных методов. Возникновение хемометрики и развитие метрологии анализа. Формирование общей теории анализа	Многие наши современники

подпериода внутри одного периода — возникновения и преимущественного положения инструментальных методов. Этот вопрос можно обсуждать детально, но вряд ли он имеет особую важность для понимания сути дела.

Охарактеризованная выше периодизация истории аналитической химии во многом близка схемам, предложенным А.Х. Баталиным и А.М. Цукерманом. Она, конечно, не является единственно возможной, но представляется достаточно простой, обоснованной и, что наиболее важно, удобной. Эта периодизация и будет использована в настоящей книге. Главы 1, 2 посвящены соответственно первому и второму периоду в истории химического анализа. Главы 3—5 содержат материал, относящийся преимущественно к третьему периоду. Современному (четвертому) периоду посвящены гл. 6, 7, 9—11. А вот развитие аналитической химии в России (гл. 8) проходило во многом иначе, чем в Западной Европе или Америке. В этом случае потребуются особая периодизация.

## ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

---

### 1.1. Возникновение «пробирного искусства»

Необходимость в химическом анализе возникает тогда, когда люди начинают изучать и сравнивать свойства веществ разного состава, количественно оценивать эти свойства, а главное — целенаправленно получать вещества с заданными свойствами. Неизвестно, когда люди стали изучать состав окружающих их веществ, но понятно, что это было очень давно, скорее всего в конце неолита. Без такого изучения невозможно было бы отыскивать руды и получать из них сплавы (например, бронзу); следовательно, древние рудознаты и кузнецы были прямыми предшественниками современных химиков-аналитиков. Дубление кожи, окрашивание тканей, изготовление мыла и некоторые другие ремесла также требовали изучения состава и свойств природных веществ. Соответствующие знания были важны и для получения лекарств растительного и минерального происхождения, поэтому предшественниками аналитиков надо считать и древних врачей, знахарей, целителей-травников. Нередко они «по совместительству» были жрецами. Накопленные людьми знания о составе и свойствах веществ не были общедоступными. И сами знания, и основанные на них ремесла обычно передавались от отца к сыну или от учителя к ученику. Люди, способные непонятным для окружающих образом получить блестящий металл из какого-то камня или спасти умирающего, дав ему выпить отвар какой-то коры, зачастую считались (и не только в древности) могущественными и опасными колдунами, их таинственные знания казались непостижимыми и безграничными. Особенно характерно это для стран Древнего Востока. Физические и химические превращения веществ: например, воды в лед (или пар), глины в керамику или стекло, дерева в золу, руды в металл — служили основой множества мифов и легенд.

Мистический туман плотно окутывает ранние стадии металлургии, медицины и химии, и это серьезно мешает изучению истории научных открытий. Неясно, в частности, какими признаками руководствовались люди, отыскивая среди множества минералов те, из которых можно получить бронзу или железо, ведь сделать это только на основании внешнего вида минералов практически невозможно. По-видимому, при поиске полезных иско-

паемых люди пользовались накопленными в ходе многовековых наблюдений косвенными признаками присутствия разных металлов. Например, издавна было известно, что поблизости от залежей тех или иных руд можно найти определенные виды растений, при этом внешние признаки некоторых из них имеют характерные особенности. Древние рудознаты могли обращать внимание и на эффекты, наблюдаемые при сожжении или нагревании исследуемого материала (цвет и запах дыма).

Возникновению химического анализа способствовали разделение труда и торговля. Для покупателя естественно стремление контролировать качество и измерить количество приобретаемого им товара. Качество товаров, в том числе лекарственных и косметических веществ, масла и вина, в древности проверяли по цвету, блеску, прозрачности, запаху и другим органолептическим признакам, как это и сейчас делается. Весы и гири были известны еще в древнем Вавилоне в III тысячелетии до н.э. Интересно, что на гирях был указан их вес, выраженный в некоторых узаконенных единицах (минах), стояла государственная печать. За подделку мер веса, как и за фальсификацию качества товаров, в древности полагались суровые наказания, вплоть до смертной казни. В созданном в I тысячелетии до н.э. Ветхом Завете можно прочесть: «Не должны быть двоякие гири, большие и меньшие. Гиря у тебя должна быть точная и правильная, чтобы продлились дни твои на земле» (Второзаконие, гл. 25).

С появлением денег весы стали использовать для проверки качества монет и других изделий из золота и серебра, а также для оценки содержания этих металлов в горных породах. Драгоценные металлы на долгое время стали важнейшими объектами анализа. Известный философ и историк науки Дж. Бернал писал, что химический анализ естественно возник из необходимости извлечения наиболее драгоценных металлов и предотвращения подделок. Обнаружение и количественное определение примесей в сплавах на основе золота и серебра даже сегодня является весьма сложной аналитической задачей.

Знания и умения, связанные с определением драгоценных металлов и примесей в них, называли «пробирным искусством». В античный период и в Средневековье термин «пробирное искусство» был синонимом тогда еще не существовавшего понятия «химический анализ». Поэтому первый этап в истории аналитической химии — с древнейших времен до конца XVII в. н.э. — можно назвать периодом возникновения и преимущественного использования методов «пробирного искусства». Термин «пробирное искусство» нередко использовали и в тех случаях, когда исследовали объекты, заведомо не содержащие золота или серебра, например когда оценивали качество медных или железных руд. Так, в XVI в. знаменитый химик и металлург Г. Агрикола писал, что с

помощью «пробирного искусства» металлурги узнают качество и количество металла в руде и сплаве. Приемы «пробирного искусства» обычно повторяли уже известные людям способы высокотемпературной выплавки металлов из руд, представляя собой «малую металлургию». Были известны и другие приемы, например «пробирное искусство мокрым путем», но они не были основными. Важными методами «пробирного искусства» стали «испытание огнем» (взвешивание пробы до и после обжига) и пробирная плавка (выделение золота из расплава в присутствии реагентов, в частности соединений свинца).

Наиболее древним приемом является «испытание огнем». Так, письмо владыки Вавилона египетскому фараону Аменофису, правившему с 1375 по 1350 г. до н.э., гласит: «Брат мой Аменофис не следит за золотом, которое отправляют мне в последнее время... после обжига в печи этого золота стало меньше, чем был вес денег...»\*. В Лейденском папирусе, созданном в Древнем Египте, указывается, что если золото после обжига не изменяется, его считают чистым, если оно твердеет — в нем есть медь, а если белеет — серебро. Методики испытания огнем, родственные современному гравиметрическому анализу, применяли для выявления фальшивых монет и в других странах, например в Древнем Риме, однако они не давали информации о составе примесей. Более сложные методики включали обработку расплавленной пробы солью (цементация) и/или свинцом (пробирная плавка). При этом примесные металлы образовывали соединения, которые поглощались стенками специального плавильного сосуда («купели») или испарялись, а на дне оставался «королек» из чистого золота. Надо было лишь правильно выбрать состав смеси для изготовления купели. По разным данным, адсорбентами расплавленных примесей могли быть толченый кирпич, сланец, зола и пережженные кости. Римский писатель Плиний в I в. н.э. писал об этой операции («купелировании»): «Смесь заберет все, что не золото, и золото станет чистым»\*. Однако пробирная плавка не была единственным способом анализа «нечистого» золота. О чистоте золота судили и по виду черты, оставляемой испытуемым образцом на специальном «пробном камне» (кремнистом сланце). Позднее эту черту стали сравнивать с чертой, оставляемой на том же камне образцами с известным содержанием золота (эталоны). Таким способом удавалось не только определить соотношение золота и серебра («пробу» сплава), но и содержание в нем меди. Этот способ, который еще древние римляне считали «удивительным, но не ложным», дожил до наших дней как один из приемов технического анализа.

В античный период греки и римляне уже не считали подобные знания тайными и священными (в отличие от стран Востока). Сведения о методах «пробирного искусства» и испытания лекарственных веществ открыто излагались в книгах Гиппократы, Диоскорида, Теофраста, Плиния и других авторов.

\* Цит. по кн.: Сабадвари Ф., Робинсон А. История аналитической химии. — М.: Мир, 1984. — С. 17, 18.

К сожалению, многие достижения древних в области анализа до нас не дошли, сведения о них могли, в частности, погибнуть в результате запрещения химии императором Диоклетианом и сожжения всех трактатов по химии, а также в результате гибели библиотеки в Александрии — научной столице эллинистического мира. Тем не менее ясно, что уровень развития анализа в античном мире был довольно высоким.

Примером может быть использование для характеристики веществ такого физического свойства, как плотность. О том, что одинаковые объемы разных жидкостей отличаются по весу, писал еще великий древнегреческий врач Гиппократ. Другой врач (Гален) контролировал пригодность соленой воды в качестве лекарства, опуская в нее сырые яйца и проверяя, будут ли они тонуть. Яйцо, имеющее практически постоянную плотность, заменяло ареометр поплавкового типа. Такой ареометр был описан Синезием лишь в IV—V в. н. э., впоследствии это изобретение было забыто. О возможности использования плотности твердых веществ в качестве аналитического сигнала свидетельствует жизнеописание знаменитого Архимеда из Сиракуз, который еще в 242 г. до н. э. сумел определить состав короны царя Гиерона, не повредив ее. Корона была взвешена, затем нашли ее объем (методом вытеснения жидкости), а полученные данные сравнили с массой и объемом образцов из чистого золота, чистого серебра, а также из их сплавов. В методике Архимеда присутствуют все признаки современных методов количественного анализа, основанных на исследовании физических свойств веществ: приготовление и использование эталонов известного состава, параллельное измерение аналитического сигнала пробы и эталонов, сопоставление результатов измерений и вычисление на этой основе состава исследуемого материала. Однако широко использовать подобные методики стали только в конце XIX в. и особенно в XX в., через 23 столетия после Архимеда.

Древним были известны семь металлов — золото, серебро, медь, олово, свинец, железо, ртуть. Эти металлы и их сплавы упоминаются и в Библии, и в египетских папирусах. Упоминаются также другие химические вещества (соль, сода, известь, природные красители, некоторые яды и противоядия). Древним грекам и римлянам были знакомы операции перегонки, кристаллизации, фильтрования и выпаривания. Было известно, что при перегонке морской воды получается пресная вода с меньшей плотностью, и она считалась чистой, т. е. не содержащей примесей. Самое наглядное достижение древних в области гидрохимического анализа — рекомендации знаменитого древнеримского архитектора Витрувия, как проверять чистоту воды при строительстве водопроводов. Методика Витрувия довольно проста: надо выпарить известный объем исследуемой воды и точно взвесить полученный осадок. Причем для обеспечения точности объем исходной пробы надо брать достаточно большим. Гиппократ, а позднее Плиний (современник Витрувия), классифицируя природные воды, различали серные, кислые, соленые, квасцовые и железосодержащие воды. Для определения состава примесей не обязательно было даже выделять их из исследуемой воды. В частности, Плиний описывает применение особого папируса, пропитанного экстрактом дубильных орешков. Такой папирус сохранял свою окраску в обыч-

ной воде, но в железосодержащей воде чернел подобно современным тест-средствам!

Развитие химического анализа в античный период шло одновременно с возникновением обобщающих понятий, в частности таких как «чистое вещество», «смесь», «примесь», «раствор». Практика показывала, что не только растворы, но и многие твердые вещества являются смесями, которые можно разделить, что незначительные по объему и массе примеси могут сильно влиять на свойства веществ («ложка дегтя в бочке меда»). Поэтому еще в глубокой древности возникла идея о возможности и практической необходимости установления состава веществ, лежащая в основе современной аналитической химии.

Практические знания в области «пробирного искусства» (т.е. химического анализа) в древности были чисто эмпирическими, а проведение простейших анализов — искусством или ремеслом, но не наукой. Первые теоретические представления о составе и строении веществ (*натурфилософия*) также возникли в античный период. Однако эти представления и практика химического анализа тогда не были связаны, и еще долго они развивались независимо друг от друга.

## 1.2. Возникновение представлений о составе и строении веществ

**Представления об элементах.** Считается, что умозрительная идея о единой основе всех веществ материального мира впервые была выдвинута греческим философом Фалесом (VI в. до н.э.). Такой основой Фалес считал воду. Другие философы разделяли идею Фалеса о единой первооснове всех веществ, но такой первоосновой считали другие субстанции: Анаксимен — воздух, Гераклит — огонь. Представления о первоэлементах ранее выдвигались также китайскими и индийскими философами.

Греческий мыслитель Эмпедокл в V в. до н.э. ввел идею об одновременном существовании четырех «первоэлементов», или «стихий» (воздух, вода, огонь и земля), не переходящих друг в друга и образующих при смешении или объединении своих «осколков» все видимые тела. «Осколки» эти столь малы, что недоступны чувственному восприятию. Свойства конкретных веществ, по Эмпедоклу, определяются природой и количественным соотношением объединяющихся или смешивающихся «осколков» первоэлементов. При этом ученик Эмпедокла Анаксагор указывал, что во всех телах следует определить основную часть — то, что присутствует преимущественно в каком-то количестве каждого тела и определяет свойства конкретного тела. Такие представления (связь свойств веществ и их состава) не могли быть чисто умозритель-

ными; вероятно, в них отражался опыт практической работы с веществами разной степени чистоты.

В последующей античной натурфилософии представления Эмпедокла развивались одновременно в двух направлениях: в виде учения о бесконечно делимых и переходящих друг в друга первоэлементах (Аристотель и др.) и в виде учения о неделимых и непереходящих друг в друга атомах (Демокрит и др.).

С точки зрения современной материалистической науки Аристотель (384—322 гг. до н.э.) в чем-то отошел назад от четких, хотя и во многом механистических представлений Эмпедокла, а в чем-то существенно их развил. Прежде всего Аристотель подчеркивал, что элементы-стихии не следует отождествлять с реальными веществами. Стихия «вода» для Аристотеля — лишь философская категория, идеальный носитель некоторых качеств (холода и влажности), одна из форм существования единой материи, а не обычная вода для питья. Как писал учитель Аристотеля Платон, «... то, что теперь носит имя воды, сгущаясь... превращается в камни и землю, а будучи растворено и разрежено, то же самое становится ветром и воздухом, воспламенившийся же воздух — огнем... Эти стихии идут кругом и последовательно дают рождение одна другой»\*. Из этой цитаты видно, что мысль о первооснове всех веществ материального мира была дополнена заманчивой и весьма важной для истории химии идеей о возможности неограниченного превращения веществ — не только из одного агрегатного состояния в другое, но и в качественно иные вещества. Именно из этого положения впоследствии исходили первые алхимики (Болос, Зосима и др.), пытаясь превратить обычные металлы в благородные. Металлы они рассматривали как элементы, подобные аристотелевским первоэлементам-стихиям. Такое расширение круга элементов можно оправдать тем, что великий Аристотель сам добавил к перечню Эмпедокла пятый элемент — эфир, заполняющий мировое пространство.

По-видимому, именно Аристотель стал четко различать понятия «смесь» и «химическое соединение»: «Когда что-нибудь соединяется друг с другом, все содержимое смешанного становится единым. Но это происходит не так, как будто вещи собирают в кучу, а так, как образуются слоги. Слог представляет собой иное качество, чем его элементы — буквы»\*\*. Таким образом, соединение должно иметь совершенно иные качества, чем его элементы или простая смесь их. Важно и соотношение элементов. Например, по мнению Аристотеля, металлы образованы в основном землей, но в них есть и вода, причем ее больше, чем в камнях. Следует подчеркнуть, что ни Аристотель, ни следовавшие за ним другие мыслители Античного мира не пытались экспериментально определить количественное содержание элементов в реальных веществах. Это можно объяснить не только характерным для античной натурфилософии пренебрежением к экспериментальной проверке умозаключений и их практическому применению, но и тем, что для последователей Аристотеля элементы — лишь временные состояния одной и той же материи,

\* Платон. Филеб. Тимей. Критий. — М.: Мысль, 1999. — С. 452.

\*\* Цит. по кн.: Штрубе В. Пути развития химии. — М.: Мир, 1984. — Т. 1. — С. 78.



меняющей свою форму при любом воздействии. Определение соотношения элементов в этом случае не имеет особого смысла.

**Атомистические представления.** Другой важнейшей идеей, развитой в Античном мире, было атомистическое учение, сформулированное (вслед за индийскими философами) Левкиппом и Демокритом. По гениальным догадкам этих греческих философов-материалистов, в мире нет ничего, кроме бесчисленного числа мельчайших и невидимых атомов,двигающихся в пустоте, причем атомы неделимы, вечны, подобны друг другу. Но не идентичны — разные атомы могут различаться по форме и размеру! Интересно, что наименьшие атомы — по Демокриту — должны иметь сферическую форму, так как при такой форме одна и та же масса занимает наименьшее пространство. Последователь Демокрита Эпикур считал, что атомы не только находятся в постоянном движении, но и возможны самопроизвольные и случайные отклонения в этом движении из-за внутренних причин. При этом разные атомы не могут переходить друг в друга. К сожалению, мы судим о представлениях философов-атомистов не по их собственным книгам (они почти не сохранились), а по учебно-дидактической поэме древнеримского писателя Тита Лукреция Кара «О природе вещей». Естественная для нас идея Эмпедокла об элементах как совокупности «осколков» (атомов) определенного вида в ней отсутствует.

Философы-идеалисты, развивавшие учение о первоэлементах-стихиях, и философы-материалисты, развивавшие атомистические представления, резко критиковали друг друга. Победителями в этом споре в течение многих веков оказывались представители школы Аристотеля, поскольку его учение согласовывалось с видимыми химическими и физическими превращениями веществ. Атомистические же представления в античный период не были доведены до той степени, чтобы с их помощью можно было объяснить видимые различия в составе и свойствах веществ и — что еще более важно — их взаимопревращения.

**Возникновение химии.** В конце античного периода превращения веществ стали предметом особой науки — химии. Слово «химия» (*khemeia*) впервые появляется в 336 г. н. э. в книге сицилийца Юлия Матерна Фирмика. Происхождение этого слова не ясно — то ли «египетская наука» (греч. *Chemia* — Хемия, одно из древнейших названий Египта), то ли «наука о жидкостях» («хюмос» — жидкость), есть и другие этимологические объяснения. Тогдашняя химия возникла как результат объединения натурфилософии Аристотеля, тайных наук Востока (магии и астрологии) и эмпирических знаний жрецов и ремесленников о свойствах реальных веществ. Хотя основными методами познания мира в античные времена были наблюдение, логическое рассуждение и диспут, а вов-

се не эксперимент, тем не менее химия возникла как наука *экспериментальная*. Более того, химию того времени правильнее было бы считать не наукой, а тайным искусством. Ее основной целью была трансмутация (получение золота и серебра из других, менее ценных и более изменчивых металлов). Именно поэтому химия и была запрещена римским императором Диоклетианом — если бы удалось получить дешевое «химическое» золото, наступил бы всеобщий экономический кризис. Став подпольной наукой, химия приобрела еще большую таинственность, анонимность, зашифрованность сведений и описаний. Появилась мистическая вера в связь каждого из семи известных металлов с определенной планетой.

Например, железа и планеты Марс, свинца и Сатурна и т.п. Соответственно считалось, что превращения элементов не могут происходить когда угодно, для них надо правильно выбрать день, с учетом взаимного расположения планет на небе. Да и самой химией, как указывали древние авторы, не следует заниматься всем желающим; наивысших успехов в этой науке могут добиться те, кто рожден под знаком Сатурна (Козероги по гороскопу). Позднее монах-алхимик Альберт Великий писал, что совершенный химик должен обладать тремя качествами: терпением, сильной волей и умением хранить тайны.

После падения Рима арабы завоевали часть Восточной Римской империи (Египет, Сирию) и восприняли как аристотелевскую натурфилософию, так и искусство *khemeia*, нацеленное на превращение обычных металлов в золото. У арабов это искусство стало называться «алхимией». В эпоху Средневековья алхимией стали заниматься и в Западной Европе; там алхимия, конфликтовавшая со всемогущей христианской церковью, приобрела особенно мистический и тайный характер. Последнее обстоятельство не только тормозило ее развитие, но и открывало простор для деятельности множества шарлатанов и мошенников, особенно характерной для последнего периода существования алхимии (XVI—XVIII вв.). Различать старую алхимию и новую науку о веществах и их превращениях (современную химию) стали лишь в этот период.

Новая наука смогла применить теоретические представления о структуре вещества для развития химического анализа. При этом были учтены и достижения алхимиков, которые в течение полутора тысячелетий в погоне за недостижимой целью сумели накопить множество важных и полезных сведений. Надо помнить, что история алхимии не сводится к попыткам изготовления золота.

Один из крупнейших химиков XIX в. Юстус Либих писал, что открытия алхимиков можно поставить в один ряд с крупнейшими научными достижениями нашего времени.

### 1.3. Алхимики и их роль в развитии химического анализа

Первый крупный химик, многие труды которого дошли до современных исследователей, — это араб Джабир ибн Хайян (721 — 815). В средневековой Европе его именовали Гебером. О жизни этого ученого достоверно известно очень мало. Другие алхимики позднее переписывали его книги со своими дополнениями или вообще писали свои труды под его именем. Однако несомненно, что именно Джабир — автор первых монографий по химии («Книга 70», «Книга весов», «Книга свойств» и др.), в которых он систематизировал все известные ему вещества и точно описал их свойства.

В отличие от туманных и зашифрованных описаний веществ и процессов, которые были характерны для алхимиков античности, книги Джабира написаны понятно и лаконично. Ценно и другое качество этих книг, о котором сам Джабир писал так: «Мы описали только то, что сами видели, а не то, что нам говорили»\*. Характеризуя каждое вещество, Джабир указывает его плотность, цвет, блеск, ковкость, легкость плавления и т.д. Примером может быть описание свинца: «Серовато-коричневый или тускло-белый, тяжелый, незвонящий металл. Легко куется и легко плавится. Образует свинцовые белила с уксусной кислотой и сурик при нагревании». Очевидно, по таким описаниям можно отличать друг от друга и опознавать индивидуальные вещества, что уже имеет прямое отношение к химическому анализу.

Несомненными достижениями Джабира как химика было получение концентрированной уксусной и разбавленной азотной кислот, раствора аммиака (нашатырного спирта) и некоторых других веществ, которые позднее стали использовать в аналитических лабораториях как реагенты. Различные «острые воды» (т.е. кислоты) Джабир применял для растворения металлов, а также для отделения серебра от золота. Особое значение для современников имели теоретические воззрения Джабира, который расширил число аристотелевских элементов, ввел серу (носитель начала горючести) и ртуть (начало металличности). Реальные же металлы Джабир рассматривал как соединения, продукты длительного взаимодействия серы и ртути в недрах Земли. Более чистым металлом является тот, который содержит меньше серы. Для трансмутации надо лишь очистить благородный металл (свинец или обычную ртуть) от лишней серы (например, очень длительным прокаливанием) и получить таким образом серебро или золото. Катализировать процесс трансмутации должен был «философский камень», или «эликсир», который еще требовалось отыскать или получить искусственно. Арабские ученые верили, что такой эликсир должен был еще и обеспечить его владельцу здоровье, молодость и даже бессмертие. Позднее другие арабские алхимики (в частности, Ар-Рази) развили идеи Джабира, указав на третий предполагаемый компонент всех металлов — соль.

\* Цит. по кн.: Баталин А.Х. Аналитическая химия и пути ее развития (История возникновения и развития основных методов и направлений аналитической химии) // Тр. Оренбург. сел.-хоз. ин-та. — 1961. — Т. 12. — С. 36.

Для истории и методологии аналитической химии важно, что Джабир и его последователи подчеркивали связь наблюдаемых свойств веществ (не только физических, но и химических) с количественным содержанием некоторых неизменных компонентов этих веществ, т. е. с их химическим составом. Так, Авиценна в XI в. писал, что взвешивание — один из удачных способов узнать качество воды; более легкая вода в большинстве случаев лучшего качества. Арабские ученые (Бируни, Хазини) в XII в. составили довольно точные таблицы плотности различных веществ (а также солевых растворов) и указали на связь плотности раствора и содержания растворенного вещества. В некоторых случаях результаты их измерений мало отличаются от современных справочных данных. Однако не следует переоценивать вклад арабских алхимиков в развитие анализа: они не создали новых приемов «пробирного искусства» и не пытались определять содержание своих «элементов» (серы, ртути и соли) в каких-либо реальных объектах. По-видимому, алхимики даже не делали попыток узнать действительный состав металлов в процессе их «трансмутации»; во всяком случае, в дошедших до нашего времени книгах и рукописях соответствующих упоминаний нет. Для большинства алхимиков получение сплава из меди, олова, свинца или других металлов, имеющего внешний вид и плотность серебра (или золота), означало бы действительное получение драгоценного металла (рис. 1.1).

Среди средневековых алхимиков Западной Европы, работавших в более поздний период, чем арабские ученые, также было немало крупных фигур, идеи и достижения которых затем были использованы химиками-аналитиками. Можно указать на немецкого монаха XIII в. Альберта Великого, выдвинувшего идею избирательного химического сродства и детально описавшего свой-



Рис. 1.1. Испытания золота в XVI в. Из книги В.Бирингуччо «*Pirotechnia*» (1540)

ства мышьяка и его соединений. Современник Альберта Великого англичанин Роджер Бэкон не только вновь изобрел порох (в Китае его применяли гораздо ранее), но и говорил о необходимости приложения математики к химическому эксперименту. В частности, он подчеркивал необходимость определенного соотношения реагентов (эти соотношения ранее указывал в своих книгах и Джабир ибн Хайян). По-видимому, именно в XIII—XIV вв. европейские алхимики научились получать концентрированную серную и азотную кислоты, царскую водку, а несколько ранее — этиловый спирт

Появление концентрированных минеральных кислот сделало возможным кислотное растворение минералов и сплавов, без чего был бы невозможен их последующий анализ «мокрым путем». Неизвестно, кто именно разработал способы получения концентрированных минеральных кислот, столь важных для развития химии в целом и для аналитической химии в частности. Возможно, это был Джабир, но скорее — неизвестный испанский исследователь, писавший в XIV в. под именем Джабира (его часто именуют Псевдо-Гебером).

Европейские алхимики открыли несколько ранее неизвестных элементов (цинк, сурьму, висмут, мышьяк и др.), исследовали многие вещества (например, нашатырь, поташ и селитры). Алхимики впервые стали проводить химические реакции в растворах, причем они наблюдали и такие реакции в растворах, которые позднее стали применять в качественном анализе. Например, взаимодействие нитрата серебра и соляной кислоты с образованием осадка хлорида серебра, а также выделение аммиака из солей аммония при их нагревании. Естественно, соответствующие вещества алхимики называли по-другому. Распознавание руд и минералов (в том числе с помощью реакций в растворах) мало интересовало алхимиков, поскольку не было связано с возможностью трансмутации. Большой интерес могли вызывать обнаруженные еще арабскими алхимиками реакции, ведущие к вытеснению менее активного металла (например, серебра) из растворов его солей более активным металлом (медью или ртутью). Эти процессы можно было принять за настоящую трансмутацию!

Таким образом, античные, арабские и европейские алхимики на протяжении почти полутора тысячелетий (IV—XVII вв.), хотя и не разработали новых методов, но зато создали необходимые предпосылки для последующей разработки химических методов анализа. Они изучили свойства множества природных веществ, синтезировали и исследовали свойства веществ, не существовавших в природе (минеральных кислот и др.), начали изучать реакции в растворах. В алхимический период появились такие обобщающие понятия, как «соль», «кислота», «щелочь», «осаждение», «растворение». Исследования процессов растворения разных ве-

шеств привели алхимиков к выявлению важных закономерностей («подобное растворяется в подобном» и др.), к знаниям о реальных свойствах различных растворителей, а также к мечте о создании универсального растворителя («алькагеста»). Не ясно было только, в чем можно будет хранить такой растворитель...

С точки зрения современного химика-аналитика значение алхимического периода заключается в создании оборудования и реактивов, необходимых для проведения химического анализа. Алхимиками были изобретены печи для длительного и сильного нагрева веществ под тягой (атанор), водяные и песчаные бани, перегонные кубы (алембики), реторты, колбы и многое другое (рис. 1.2). Алхимик Бётгер впервые в Европе научился изготавливать фарфор и фарфоровую посуду, алхимик Кункель значительно продвинул технику изготовления стекол. В конце алхимического периода стеклянную посуду для проведения химических экспериментов даже стали изготавливать как товар. Специально для продажи стали синтезировать (в достаточно больших количествах) различные чистые вещества; фактически было организовано производство химических реактивов! Этим, в частности, с успехом занимался один из крупнейших химиков XVII в. И. Глаубер, пред-



Рис. 1.2. Эксперимент алхимика заканчивается пожаром. С картины (1687) голландского художника Х.Хиршопа (Н. Heerschor, 1620 — 1690)

ложивший способы производства соляной кислоты, глауберовой соли (сульфата натрия) и многих других солей.

Конечно, тайный характер химической науки необычайно замедлял ее развитие и благоприятствовал деятельности лжеалхимиков (были и такие, и из-за их деятельности престиж алхимии к концу Средневековья сильно упал). Одни и те же открытия делали по несколько раз, поскольку обмена научными идеями и результатами исследований не существовало. Положение начало изменяться лишь в эпоху Возрождения. В 1597 г. появился первый учебник по химии, предназначенный для обучения будущих врачей. Написанный А. Либаваем учебник назывался «Алхимия», но автор излагал известные ему знания о веществах и их превращениях с рациональных позиций, без особой мистики, делая упор на описание свойств лекарственных веществ и техники химического эксперимента. Лишь в XVI и XVII в. химики стали отказываться от самой идеи трансмутации, указывая, что наука имеет более важные цели, в частности:

- *поиск средств обеспечения здоровья и долголетия, особенно получение лекарств (ятрохимия)*; эту цель выдвинул швейцарский врач и химик Парацельс, ранее о том же писал арабский врач Авиценна, единственный из арабских ученых алхимического периода, отвергавший возможность трансмутации; последователи Парацельса (ятрохимики) исследовали процессы горения, пищеварения, роста растений, действия лекарств и т. п., изобретая и применяя новые качественные реакции (А. Либавий, О. Тахений) и проводя количественные измерения (Я. Б. Ван Гельмонт);

- *поиск полезных ископаемых, производство металлов и другие технологические процессы* (Г. Агрикола, В. Бирингуччо, И. Глаубер, В. Гольберг, Р. Гук и др.); как и исследования ятрохимиков, работы первых химиков-технологов также были связаны с анализом: распознавание богатых и бедных руд, испытания чистоты металлов, изучение состава минеральных вод; в книгах Г. Агриколы и В. Бирингуччо в середине XVI в. были систематически изложены все известные к тому времени методы «пробирного искусства».

В результате исследований ятрохимиков и химиков-технологов аристотелевское понятие «элемент» стало восприниматься по-новому: не как абстрактный носитель тех или иных качеств, а как реальный вещественный ингредиент того или иного объекта. Это важное методологическое новшество было полностью реализовано в трудах Р. Бойля.

#### 1.4. Роберт Бойль как химик-аналитик

В ряд знаменитых химиков Нового времени следует поставить Роберта Бойля, который не просто изучал состав веществ (для ятрохимиков и технологов это было лишь вспомогательной зада-

чей), но считал познание природы веществ (в частности, определение их состава) основной целью химических исследований. Роль Р. Бойля в истории и методологии химической науки в целом и в истории аналитической химии в частности настолько значительна, что требует особого рассмотрения.

Роберт Бойль родился и жил в Великобритании в богатой и знатной семье (был младшим сыном герцога Корка). Он получил блестящее для своего времени образование, в частности воспринял философское учение Декарта. После завершения образования и странствий по Европе Р. Бойль создал собственную большую и хорошо оснащенную лабораторию (вблизи Оксфорда). Рациональный стиль исследований Бойля разительно отличался от способа работы одиночек-алхимиков или ятрохимиков, его стиль был гораздо ближе к современному. А именно, опыты проводились не столько лично Р. Бойлем, сколько его лаборантами, учениками, а также уже сложившимися учеными, будущими соавторами (В. Гомберг, Р. Гук и др.), работавшими в лаборатории Бойля по предварительно продуманному им плану. Все детали эксперимента и все наблюдения записывали в лабораторные журналы, в ходе экспериментов широко использовали закупаемую у И. Глаубера посуду (в том числе мерную!) и специально очищенные химические реактивы. Проводили систематическое взвешивание исходных реагентов и продуктов реакций. Для измерения объема, плотности и других свойств веществ применяли специально сконструированные приборы (например, был вновь открыт поплавковый ареометр, изобретены устройства для собирания газов, выделяющихся в ходе реакций, гидростатические весы и т. п.).

Результаты исследований Р. Бойль публиковал сначала в виде писем И. Ньютону и другим коллегам по Королевскому обществу (фактически это была Британская академия наук), затем докладывал на заседаниях этого общества, а потом обобщал в книгах. За 35 лет исследовательской работы Р. Бойль опубликовал около 40 книг, а также ряд статей в научных журналах (к концу жизни Бойля появились и такие). Интересно, что именно Р. Бойль разрушил общепринятую в Европе традицию писать

научные трактаты на латинском языке, все его книги написаны по-английски. Обширную переписку и подготовку рукописей под диктовку Бойля вели специальные секретари. По натуре Р. Бойль был скромным, мягким и глубоко верующим человеком, не склонным к полемике, прожившим спокойную и благополучную жизнь. Однако для него как для ученого было характерно стремление проверять теоретические рассуждения практикой, прежде всего собственным лабораторным экспериментом, и он резко отрицал спекулятивные (не подтвержденные практикой) теории своих предшественников. Не случайно самая известная книга Бойля носит название «Химик-скептик» (1661), а де-



Роберт Бойль  
(1627 — 1691)



визом Королевского общества стали (по-видимому, по предложению Р.Бойля) слова: «Ничего не принимать на веру».

**Теоретические представления Р. Бойля и методология его исследований.** Химию Р.Бойль считал наукой, совершенно отдельной как от алхимии, так и от медицины. «Химики видели свою задачу в приготовлении лекарств, в получении или превращении металлов. Я рассматриваю химию с совершенно иных позиций... не как врач, не как алхимик, но как философ»\*. По Бойлю, основная цель химических исследований — установление истинного состава веществ. В качестве возможных составных частей веществ Р.Бойль не принимал никаких умозрительных компонентов — ни аристотелевских первоэлементов-стихий, ни серу, ни ртуть, ни соль алхимиков, ни эфир Декарта. Все эти гипотезы для него были неприемлемы как не подтвержденные экспериментом. Реальными компонентами всех веществ, с точки зрения Р.Бойля, являются те «элементы», на которые можно разложить вещество в ходе его обработки (сходные идеи ранее высказывал Я.Б. Ван Гельмонт). Для Р.Бойля вода, образующаяся при сгорании многих веществ и далее неразложимая, была элементом. Ведь термическое и электролитическое разложение воды было открыто гораздо позднее. А вот металлы Р.Бойль считал соединениями, поскольку в кислотах они разлагаются с выделением какого-то газа.

Термин «элемент» Р.Бойль заимствовал из философии Аристотеля. Аристотель называл элементами наименьшие части, на которые можно разделить любое целое, в то время как сами эти части уже неделимы на другие. Используя ту же логику, Р.Бойль выявлял химические элементы по результатам разложения («анализа») более сложных веществ. Перечень найденных Р.Бойлем «элементов», с точки зрения современного химика, ошибочен, но сам предложенный им подход правилен. Разумеется, Р.Бойль понимал, что при таком подходе любое вещество (например, воду) можно считать элементом только условно — до тех пор, пока в ходе дальнейших исследований экспериментатор не разложит это вещество на более простые. Возможность «безусловного» выявления элементов была установлена только в XX в. в результате нового — чисто физического — понимания термина «элемент» как вида атомов с определенным зарядом ядра.

Вслед за Эмпедоклом, Демокритом и Р.Декартом Р.Бойль принимал атомистическую гипотезу. Только слово «атом» он заменял термином «корпускула». Корпускулярные представления о структуре материи согласовывались с возможностью сжатия и расширения газов (эти физические процессы были детально изучены Р.Бойлем еще в молодости). Он даже выделял первичные и вторичные корпускулы, приближаясь к современным представлениям об атомах и молекулах. По мнению Бойля, первичные корпу-

\* Цит. по кн.: *Сабадвари Ф., Робинсон А. История аналитической химии.* — С. 37.

скулы при химических превращениях не изменяются: «Все металлы, а также другие тела сделаны из одной Всеобщей Материи, но отличаются друг от друга формой, размерами, движением и структурой составляющих их малых частиц, от чего зависят все действия материи и качества отдельных тел»\*. Химические превращения, по Бойлю, вероятно, связаны с объединением первичных корпускул во вторичные, а также с разложением или перегруппировкой этих вторичных корпускул. Вместе с тем Р. Бойль вовсе не был убежден в правильности корпускулярной гипотезы, он не считал ее необходимой для изучения химических превращений веществ. Под конец жизни Р. Бойль вообще перестал упоминать о корпускулах, так и не найдя подтверждений атомистической гипотезе — удобной, правдоподобной, но не доказанной химическим анализом.

Термин «анализ», происходящий от греч. *analysis* — разложение, также восходит к философии Аристотеля. Так великий древнегреческий философ называл выявление частных элементов некоторого целого, противопоставляя «аналитический метод» процессу логического синтеза (обобщения). По Аристотелю, идеи или понятия следует анализировать путем логических рассуждений. В течение многих веков после Аристотеля понятие «анализ» носило общеметодологический и философский характер, используется в этом смысле оно и сейчас. Со временем аналитический метод нашел применение в математике, экономике и других науках; так появились математический анализ, экономический анализ и т. п. К химическим исследованиям терминологию Аристотеля впервые и в новом смысле применил именно Р. Бойль в 1654 г. Для Р. Бойля и его последователей слово «анализ» означало не логическое рассуждение, а препаративное разложение вещества до далее неразложимых составных частей («элементов») с последующим их взвешиванием. Такой способ давал информацию и о качественном, и о количественном составе вещества; более того, в ту пору это был единственный способ получения достоверной информации о составе веществ.

Сегодня термин «анализ» в химии означает лишь получение информации о составе исследуемого вещества — каким бы то ни было способом! Такое понимание старого термина восходит, по-видимому, к книге немецкого химика В. Лампадиуса «Руководство по химическому анализу минеральных вод» (1801), где анализом называют определение составных частей вещества. Элементный анализ ныне проводят, как правило, без препаративного разделения компонентов исходной пробы. Вероятно, Р. Бойль был бы восхищен такой возможностью, но вряд ли согласился бы с такой трактовкой термина «анализ». Однако заметим, что получение информации о составе смесей и соединений без их разделения стало возможным лишь благодаря некогда проведенным классиче-

---

\* Цит. по ст.: Цукерман А. М. Развитие методов химического анализа // Становление химии как науки. Всеобщая история химии. — М.: Наука, 1983. — С. 120.

ским исследованиям, в которых элементы выделяли в чистом виде — путем разложения их соединений, т.е. по Бойлю. Затем исследовали физические и химические свойства полученных веществ и лишь потом выявляли характеристические признаки каждого элемента, по которым его можно обнаружить и количественно определить в любом объекте. Для начального же этапа развития химии бойлевское понимание термина «анализ» было не только совершенно правильным, но и единственно возможным. Необходимо указать, что у Р.Бойля встречается и термин «химический анализ», но это выражение получило распространение лишь в XVIII в. и особенно в XIX в.

Р.Бойль понимал, что процессы разложения могут привести не только к выделению реальных компонентов пробы, но и к образованию новых веществ, которых в анализируемой пробе изначально не было. Так, выделение воды при сгорании горючих веществ не обязательно означает, что вода и ранее содержалась в этих веществах в той же форме, в которой она выделяется при сгорании. По Бойлю, при анализе (разложении) соединений элемент может выделяться в новой форме, хотя его мельчайшие частицы (первичные корпускулы) остаются теми же.

**Собственные исследования Р.Бойля.** Не все работы Бойля были связаны с химией: он, в частности, успешно изучал физические свойства газов (открыл закон, носящий теперь название закона Бойля—Мариотта), есть у него работы по философии и медицине. Однако основное в его наследии — это химические работы. Укажем на обнаружение водорода, получение белого фосфора, фосфорной кислоты, фосфатов и фосфина. Р.Бойль исследовал процессы горения и обнаружил, что в них принимает участие какая-то часть воздуха, но не сумел выявить и исследовать ее. Позднее историки науки не раз удивлялись, почему Р.Бойлю не удалось открыть кислород и правильно объяснить процессы горения — он был буквально в одном шаге от такого открытия. Не найдя другой причины, Р.Бойль объяснил привес металлов при их обжиге соединением с некоей «материей огня», прошедшей сквозь стенки сосуда, где проводился обжиг. Результаты этих исследований и выводы Бойля позднее соответствовали гипотезе о флогистоне (Г.Шталь, 1740).

Значительная часть химических исследований Бойля имеет чисто аналитическую направленность. Как правило, Р.Бойль определял состав веществ путем препаративного разделения компонентов при прокаливании. В других случаях исследуемый материал растворяли, а затем проводили осаждение, высушивание и взвешивание осадка. Одни и те же опыты — для большей надежности результатов — повторяли. Во времена Бойля это уже не было новшеством. Историки химии считают, что идея повторения анализов и проведения «холостых» опытов была впервые сформулирована чешским химиком-технологом Л.Эркером в 1574 г. в книге

«Описание важнейших минеральных руд и горных пород». Однако гравиметрический анализ был не единственным применяемым методом. В частности, Р. Бойль предложил ряд качественных реакций, пригодных для обнаружения отдельных веществ в смесях и растворах. Например, для обнаружения олова и свинца в воде он пропускал через нее сероводород (Р. Бойль одним из первых выделил и использовал этот газ, но не изучил его свойств детально). Другая качественная реакция — образование окрашенных продуктов при взаимодействии растворов, содержащих железо или медь, с настоем чернильных орешков — была известна еще Плинию. Р. Бойль исследовал эту реакцию, а именно — установил оптимальные условия ее проведения. Задолго до П. Бугера и его последователей он указал, что интенсивность окраски полученного раствора определяется содержанием вещества в исследуемой пробе. Он также отметил, что крупинка купороса, растворенная в таком количестве воды, которое в 6000 раз превышает массу купороса, при взаимодействии с настоем орешков еще способна вызывать окрашивание раствора. Здесь фактически речь идет о предельном разбавлении для некоторой качественной реакции! Подобные сведения Р. Бойль приводит для ряда реакций с разными растительными экстрактами. Информацию о пределах обнаружения другие исследователи стали давать лишь в конце XVIII в.

Еще одно научное достижение Бойля — открытие и исследование свойств природных кислотно-основных индикаторов. С их помощью Р. Бойль выявил вещества, обладающие кислотными или основными свойствами. Им были выдвинуты и общие идеи о кислотах и основаниях, а его ученик В. Гомберг даже попытался установить количественные соотношения реагентов в реакциях нейтрализации. Век спустя подобные исследования привели к созданию титриметрического анализа. Не следует думать, что Р. Бойль занимался только фундаментальными (натурфилософскими) исследованиями. Примером его прикладных работ могут быть систематические исследования химического состава минеральных вод Англии, методика и результаты этих исследований изложены Р. Бойлем в книге «Обзор естественной истории минеральных вод» (1685). Для каждой исследуемой воды Р. Бойль давал полное описание, указывая местоположение источника, температуру и плотность воды, цвет, запах, вкус, действие на кожу и результаты качественного анализа. Для качественного анализа природных вод Р. Бойль применял одновременно несколько новых и дополняющих друг друга приемов, в том числе окрашивание пламени при внесении в него исследуемой пробы и изучение формы кристаллов, образующихся при испарении пробы. Некоторые качественные реакции Р. Бойль проводил капельным методом на белом листе бумаги. Этот прием был вновь предложен Ф. Ф. Рунге, Ф. Гёппельсрёдером лишь в конце XIX в. и развит Ф. Файглем и Н. А. Тананаевым в XX в.

РАЗВИТИЕ КЛАССИЧЕСКИХ МЕТОДОВ  
ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В XVIII—XIX ВВ.

## 2.1. Общие замечания

Историки науки считают XVIII в. и начало XIX в. «аналитическим» периодом химии, т.е. временем, когда все основные химические исследования имели аналитическую направленность. Именно результаты анализов позволили в то время обосновать атомно-молекулярную теорию, установить основные законы химии, исследовать закономерности протекания реакций и использовать их для создания химических производств. За сравнительно короткий период были открыты и охарактеризованы десятки элементов и сотни важнейших органических соединений, изучен состав множества реальных объектов.

Некоторые специалисты считают, что открытие новых элементов и исследование их характерных свойств не относятся к аналитической химии, что эти исследования — часть неорганической химии или даже физики (в случае элементов, открытых благодаря их спектрам или радиоактивности). Такое мнение не лишено логики: сегодня получение нового (например, сверхтяжелого радиоактивного) элемента, как и выделение и изучение свойств нового природного соединения (например, какого-либо белка) не считаются химико-аналитическими исследованиями, даже если они включают проведение анализов. Однако в XVIII—XIX вв. дело обстоит совсем иначе. Тогда основной целью химических исследований было установление состава природных веществ. Для этого требовалось, во-первых, получить полный перечень возможных компонентов (объектов обнаружения или количественного определения) и выявить характеристические свойства каждого компонента; во-вторых, разработать надежные способы обнаружения, выделения и количественного определения каждого предполагаемого компонента, учитывающие как его свойства, так и свойства остальных компонентов пробы. Обе задачи имели химико-аналитический характер и дополняли друг друга. Они могли решаться только одновременно.

Исключение из истории аналитической химии интереснейшей, драматической и поучительной истории обнаружения химических элементов (как и истории открытия важнейших природных органических соединений) было бы методологической ошибкой. Эта ошибка, характерная даже для таких историков нашей науки, как Ф. Сабадвари и А.Х. Баталин, не случайна, она обусловлена принятой ими дефиницией аналитической химии только как науки о методах анализа или применением еще более узкой дефиниции («наука, создающая новые методы и мето-

дики анализа»). Однако в качестве предмета аналитической химии следует рассматривать процесс анализа в целом, тогда история этой науки должна включать и составление перечня объектов обнаружения (или оп-ределения), и изучение характеристических свойств этих объектов. Не-сомненно, исследователей, которые открывали новые химические эле-менты (К. Шееле, Дж. Пристли, Г. Дэви), следует считать химиками-ана-литиками в той же степени, что и создателей новых методов (Т. Берг-ман, А. Л. Лавуазье, Ж. Гей-Люссак, Р. Бунзен и др.).

Тем не менее история аналитической химии в ее «золотом веке» (1700—1860) будет рассмотрена далее главным образом в традиционном аспекте, т. е. как история возникновения и разви-тия методов анализа, без рассмотрения истории открытия хими-ческих элементов. Причиной является не только давняя традиция, но и наличие прекрасной и неоднократно переиздававшейся на русском языке научно-популярной и учебной литературы по ис-тории открытия элементов (книги Н. А. Фигуровского, Ю. И. Со-ловьева и др.). Напротив, по истории возникновения и развития методов анализа литературы очень мало, а по истории инструмен-тальных методов ее практически нет. В настоящей главе будет рас-смотрена история возникновения и развития (вплоть до 80-х гг. XIX в.) трех классических методов, основанных на проведении химических реакций, а именно качественного, гравиметрическо-го и титриметрического.

## 2.2. Качественный анализ

Разделение химического анализа на качественный и количе-ственный обычно связывают с именем крупнейшего химика-ана-литика XVIII в. — шведа Торберна Бергмана. Вероятно, это пра-вильно, хотя о двух разных целях «пробирного искусства» — о вы-яснении природы руд и о количественном определении содер-жащихся в них металлов — говорил еще Г. Агрикола. Сами терми-ны «качественный анализ» и «количественный анализ» были сфор-мулированы и противопоставлены друг другу в начале XIX в. (Г. Розе). Но уже Т. Бергман стал указывать, пригоден тот или иной способ анализа (например, с применением паяльной трубки или с применением реагентов-осадителей) лишь для *обнаружения* ком-понентов пробы или с его помощью можно проводить и *количе-ственное определение* этих компонентов. В то время еще не было ясно, чем по своей сути отличаются реакции, применяемые в соответствующих методиках; ведь определять выход продуктов реакции (в процентах от теоретически возможного) стали только в середине XIX в.

Научные достижения Т. Бергмана как химика-аналитика в боль-шей мере связаны с качественным анализом, чем с количествен-

ным. Этим достижениям не помешало ни то что Т. Бергман был убежденным сторонником теории флогистона, логично, обобщенно, но совершенно ошибочно трактовавшей окислительно-восстановительные реакции; ни то что научная деятельность этого выдающегося ученого длилась относительно недолго — всего 16 лет. Ф. Сабадвари и А. Робинсон считают, что именно Т. Бергман возвел химический анализ в статус отдельной ветви науки — аналитической химии. Может быть, это преувеличение, но роль Т. Бергмана в истории нашей науки действительно очень велика, что и будет далее показано при рассмотрении отдельных направлений качественного анализа.



Торберн Бергман  
(1735—1784)

**Газовый анализ.** Этот способ требовал выделения газообразных продуктов при прокаливании пробы или добавлении к ней кислоты. Газы собирали над водой или над ртутью, затем исследовали их химическую природу при взаимодействии со специально добавляемыми реагентами. Проверяли также относительную плотность выделяющегося газа, отмечали его окраску и запах. Важную информацию можно было получить с помощью тлеющей лучинки: именно так в XIX в. опознавали выделяющийся кислород.

Пользуясь этими приемами, голландец Я. Б. Ван Гельмонт, а затем английский химик Дж. Блэк обнаружили и исследовали углекислый газ, Р. Бойль, а затем Г. Кавендиш — водород, К. Шееле, Дж. Пристли и А. Л. Лавуазье — кислород и т. д. В рамках теории флогистона эти газы вначале интерпретировали как различные виды воздуха (азот — флогистированный воздух, кислород — дефлогистированный воздух и т. п.). Водород многие считали самим флогистоном, содержащимся в разных металлах и выделяющимся отсюда под действием кислот. Лишь к концу XVIII в. стало понятно, что все эти «виды воздуха» являются химическими элементами, а еще позднее — что они в принципе не отличаются от других элементов. Любой газ со временем оказалось возможным перевести в жидкое и даже твердое состояние, а любую жидкость — в газообразное и исследовать ее в этом виде.

По составу газов, выделяющихся при нагревании пробы или при ее обработке подходящими реагентами, аналитик мог определить качественный состав исходной пробы. Примером могут быть исследования Т. Бергмана по анализу минеральных вод. Газы, выделявшиеся при нагревании пробы, последовательно пропускали через растворы разного состава (известковую воду, раствор соли железа(II), раствор нитрата серебра и т. д.). О присутствии того или иного газа судили по образованию осадка в соответствующей системе или по качественным реакциям, которые давал раствор

после поглощения газа. Важнейшим достижением Т. Бергмана было обнаружение углерода в чугунах и сталях. Позже им был проведен количественный анализ этих объектов, основанный на выделении, улавливании и взвешивании углекислого газа. Полученные результаты позволили другим исследователям теоретически объяснить металлургические процессы и оптимизировать процессы выплавки чугуна и стали. В конце XVIII — начале XIX вв. Швеция имела развитую металлургическую промышленность и стала экспортером высококачественной стали.

**Анализ с применением паяльной трубки.** Паяльная трубка представляла собой простейшее приспособление, с помощью которого можно было вдвухать воздух в пламя (рис. 2.1). Такую трубку давно использовали ювелиры и стеклодувы, а с XVII в. ее стали применять для быстрого обнаружения металлов в рудах. Небольшое количество исследуемой пробы помещали в пламя обычно вместе с древесным углем. Температура некоторой зоны пламени при вдвухании в нее воздуха резко увеличивается, проба плавится, и ее компоненты восстанавливаются углем до свободного металла. Реагируя с дополнительно внесенными в пламя плавнями (сода, бура, фосфаты и т. п.), металлы дают характерную окраску образующегося стекловидного шарика (перла). Т. Бергман систематизировал все ранее разработанные методики такого типа и усовершенствовал их. Он, в частности, выявил и научился использовать зоны пламени с разными свойствами. Методики анализа были простыми, экспрессными, достаточно селективными и чувствительными.

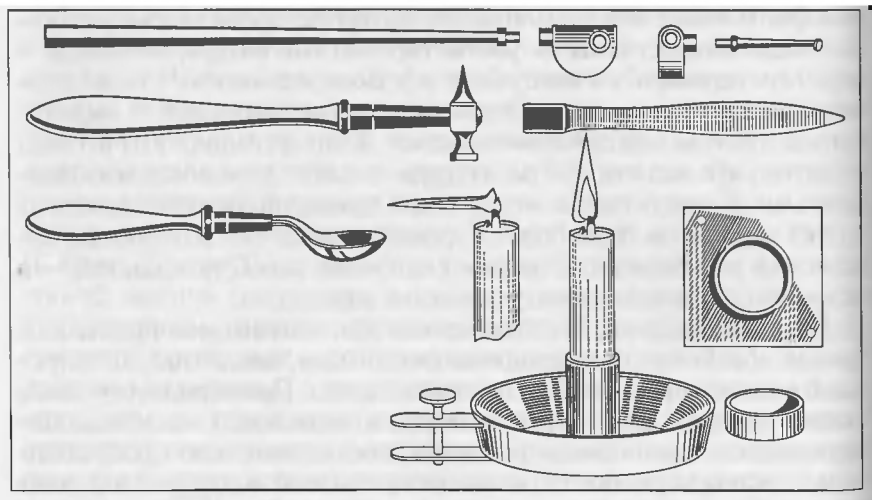


Рис. 2.1. Паяльная трубка и аксессуары для нее. Вторая половина XVIII в.  
Из книги Т.Бергмана «De tubo feruminatorio» (1779)



В лаборатории Т. Бергмана с помощью паяльной трубки умели обнаруживать металлы в рудах при их содержании менее 1 %. Ученикам Бергмана удалось обнаружить следы меди даже в бумаге, хотя тогда никто и не предполагал, что в веществах растительного происхождения могут содержаться микроэлементы-металлы. С помощью паяльной трубки в начале XIX в. был правильно установлен качественный состав большинства минералов. Тем не менее во второй половине XIX в. анализ с помощью паяльной трубки был вытеснен систематическим анализом растворов с применением качественных реакций. Новый способ был гораздо более трудоемким и длительным, но существенно более надежным. Пирохимический анализ с применением паяльной трубки и образованием окрашенных перлов на несколько десятилетий сохранил свое значение, но лишь как метод экспрессного элементного анализа, удобный для проведения полевых геологических работ.

**Дробный анализ.** Напомним, что до XVIII в. для выяснения качественного состава пробы проводили ее препаративное разделение, причем стремились выделять компоненты в чистом виде (Р. Бойль). В отдельных случаях использовали также качественные реакции в растворах, известные еще алхимикам. Эти реакции проводили после перевода исследуемой пробы в раствор и отбора аликвот полученного раствора, т. е. пытались обнаружить элементы дробным методом. Еще ятрохимик А. Либавий в XVI в. предложил для обнаружения различных металлов, содержащихся в минеральной воде, добавлять к отдельным порциям исследуемой воды тот или иной реактив, например аммиак, соляную кислоту, растворимые соли серебра, настойку чернильных орешков (таннин) и т. п. Судить о наличии тех или иных примесей в воде А. Либавий советовал по изменению окраски раствора или по образованию осадка. Другой ятрохимик — Отто Тахений применил качественные реакции для анализа биологических жидкостей. Число реакций, пригодных для обнаружения элементов, быстро увеличивалось. Множество известных современному аналитику качественных реакций с применением неорганических реагентов было предложено не позднее 1800 г. В трудах Р. Бойля можно найти и оптимизацию условий проведения качественных реакций, и сопоставление эффектов, которые дают разные компоненты пробы в одних и тех же условиях, и эмпирическую оценку предела обнаружения (см. гл. 1).

Т. Бергман ввел в употребление понятие «аналитический реагент», определив его как вещество, которое при добавлении к исследуемому раствору показывает присутствие веществ благодаря изменению цвета... тотчас же после добавления или спустя короткое время (1783). Т. Бергман дал список таких реагентов и для многих из них указал их чувствительность. Число применяемых для дробного анализа реагентов постепенно росло. В начале

XIX в. для дробного анализа одной пробы обычно применяли 20—30 разных реагентов. В этот перечень входили как реагенты, знакомые современным аналитикам (нитрат серебра, соляная и щавелевая кислоты и т. п.), так и непривычные для нас реагенты (хлорное золото, фиалковый сироп, мозельское вино, чай, сок ревеня, мыльный раствор и т. п.).

До тех пор, пока аналитики исследовали состав относительно простых объектов (минеральные воды и т. п.), дробный анализ давал неплохие результаты. Однако с усложнением состава исследуемых объектов дробный анализ становился ненадежным — применяемые качественные реакции не были в достаточной степени селективными. Анализ мешали и непредсказуемые в ту эпоху взаимные влияния разных компонентов пробы, а целенаправленно маскировать мешающие компоненты тогда не умели.

Еще одной проблемой, затруднявшей развитие дробного элементного анализа, было отсутствие у химиков вплоть до 80-х гг. XIX в. ясных представлений о формах существования элементов в растворах. Мысль о возможности существования нескольких соединений одного и того же элемента, различающихся по своим свойствам из-за разного содержания флогистона, высказывал еще Т. Бергман. Ж. Пруст в начале XIX в. путем точного анализа доказал существование оксидов свинца(II)  $PbO$  и свинца(IV)  $PbO_2$  и показал несходство их химико-аналитических свойств. После работ Ж. Пруста, Й. Я. Берцелиуса и других аналитиков первой половины XIX в. стало ясно, что для развития дробного анализа надо искать специфические качественные реакции не просто на железо, а отдельно на каждую его форму (на железо(II) и железо(III)). Это касается и многих других элементов. Степени окисления элементов следовало учитывать не только в дробном анализе, но и при систематическом разделении компонентов пробы и в количественном анализе.

К концу XIX в. была выявлена еще одна причина, затруднявшая проведение дробного анализа. Стало ясно, что многие элементы в одной и той же степени окисления могут образовывать в растворе частицы разного заряда — катионы или анионы, например  $Cr^{3+}$  и  $[Cr(OH)_6]^{3-}$ . Химико-аналитические свойства подобных ионов существенно различаются, и это следовало учитывать при проведении качественного анализа. Однако еще долго в учебниках аналитической химии ничего не говорилось о формах существования элементов, о различии их свойств и способах обнаружения этих форм. Только в XX в. возник вещественный анализ, основной целью которого стало обнаружение и раздельное определение разных форм элемента.

Интерес к дробному анализу вновь возродился лишь в XX в. благодаря применению селективных органических реагентов, целенаправленному выбору условий проведения реакций и использованию маскирующих реагентов. В СССР работы по дробному анализу с успехом проводились школой Н. А. Тананаева.

**Метод фракционной кристаллизации.** Этот метод был разработан Т. Бергманом для анализа природных вод, а затем применен для анализа других материалов. Вначале из воды выделяли летучие компоненты, собирали их и изучали методами газового анализа. Затем исследуемую пробу медленно выпаривали, время от времени отделяя образующийся осадок и отдельно исследуя состав каждой фракции осадка. Методики, основанные на применении фракционной кристаллизации, были весьма трудоемкими, длительными; применять их можно было далеко не во всех случаях. Вероятно, этот вариант качественного анализа важен лишь как первый в истории аналитической химии случай последовательного фракционирования пробы. Фракционирование всегда позволяет повысить достоверность опознавания компонентов при использовании неспецифических идентификационных признаков, в частности малоселективных качественных реакций.

**Систематический качественный анализ с применением групповых реагентов.** Данный метод реализует тот же принцип фракционирования пробы, что и рассмотренный выше способ безреагентной кристаллизации. Однако с помощью групповых реагентов можно делить растворенные вещества более четко и предсказуемо, чем при постепенном выпаривании пробы, а соответствующие методики можно применять к более разбавленным растворам. Первые методики такого типа были описаны еще И. Глаубером. В качестве групповых реагентов-осадителей И. Глаубер применял кислоты и щелочи.

Заметим, что кислотно-щелочная схема систематического анализа смеси катионов описывается и в некоторых современных учебниках аналитической химии.

Т. Бергман сформулировал общие требования к «реактивам осаждения» для качественного анализа и дал их перечень, включив в него не только щелочи и кислоты, но и сероводород, аммиак и другие реагенты. Т. Бергман пытался выработать схему систематического качественного анализа руд с применением сероводорода, но не успел закончить эти исследования. Зато он сформулировал правила проведения разделений, подчеркивая необходимость введения избытка осадителя, проверки полноты осаждения, промывки полученных осадков, использования в ходе анализа специальной и тщательно вымытой стеклянной посуды и др.

Разрабатывая методики систематического качественного анализа минералов, Т. Бергман впервые сформулировал принципы пробоподготовки (предварительное измельчение твердых проб, растворение полученных порошков в подходящих и тщательно очищенных растворителях при нагревании, сплавление нерастворимых веществ со специальными плавнями). Приблизительно в те же годы в практику качественного, а затем и количественного анализа было введено проведение контрольного («холостого») опыта, это было особенно важно из-за недостаточной очист-

ки тогдашних реагентов. Химические реактивы с известной и гарантируемой производителем степенью чистоты появились лишь в конце XIX в.

Разработка качественного анализа смесей металлов с применением групповых реагентов, начатая Т. Бергманом примерно в 1780 г., была продолжена французскими и завершена немецкими учеными уже в 50-е гг. XIX в. Трудности, задержавшие создание систематического качественного анализа на 70 лет, объяснялись, в частности, неполнотой перечня известных элементов.

Как мы уже отмечали, без предварительного изучения всех предполагаемых компонентов пробы и без выявления их характеристических свойств невозможны ни достоверная идентификация компонентов, ни точное количественное определение какого-либо из них. Это положение в равной мере относится и к молекулярному качественному анализу, т. е. к анализу органических веществ. Лишь во второй половине XIX в., когда важнейшие химические элементы были, наконец, открыты и в основном исследованы, схемы систематического качественного анализа неорганических веществ приобрели относительно завершенную форму, близкую к современной.

Лучший способ систематического анализа смесей (во всяком случае наиболее популярный) был связан с применением сероводорода. В начале XIX в. К. Л. Бертолле и Ж. Гей-Люссак предложили удобные способы его получения, а Ж. Пруст показал ценность сероводорода как реагента для обнаружения многих металлов. Затем было введено важное уточнение. Французские аналитики указали, что сероводород осаждает одни металлы только из щелочных или слабокислых растворов, а другие даже из сильно-кислых. Это позволяло четко и быстро делить смеси растворенных соединений некоторых металлов (Л. Тенар).

Первая детально разработанная схема систематического анализа с применением последовательного осаждения элементов сероводородом и другими групповыми реагентами была предложена немецким аналитиком Генрихом Розе в 1829 г. Схема эта заключалась в следующем. После предварительных испытаний к исследуемому водному раствору добавляли соляную (или азотную) кислоту и пропускали через раствор сероводород. Осаждали сульфиды серебра, свинца, меди и ряда других металлов, осадок отделяли на фильтре, а фильтрат обрабатывали сульфидом аммония. В новый осадок переходили соединения цинка, железа, хрома и других элементов. После отделения этого осадка к фильтрату добавляли карбонат аммония, переводя в новый осадок соединения щелочноземельных металлов и отделяя их от хорошо растворимых соединений щелочных металлов. Анализ полученных осадков после их растворения рекомендовалось проводить дробным методом.

Г. Розе не только предложил эту схему, но и детально (даже слишком детально) описал все известные ему качественные реакции на те или иные элементы. К сожалению, изложение материала в книгах Г. Розе было нелогичным, а схема качественного анализа не была теоретически

обоснована автором. Но предлагаемый ход анализа не был чисто эмпирическим, схема Розе опиралась на ранее предложенную Й. Берцелиусом (учителем Г. Розе) электрохимическую теорию.

В середине XIX в. выдающийся немецкий аналитик Карл Ремигиус Фрезениус (см. гл. 3) усовершенствовал схему Розе. Схема последовательного осаждения разных элементов осталась примерно той же, но была дополнена идеей о группах элементов. Элементы входили в ту или иную группу и подгруппу не в соответствии со свойствами свободных металлов (такие попытки ранее неоднократно делались, но оказывались неэффективными), а в соответствии с растворимостью соединений этих элементов.

Естественно, никакие схемы систематического анализа нельзя применять в неизменном виде независимо от ожидаемого состава пробы. Еще Т. Бергман разработал схемы качественного и гравиметрического анализа различных руд, в которых было предусмотрено множество вариантов. Выбор конкретного варианта зависел от наличия в исследуемой руде тех или иных мешающих элементов. Так, анализ сернистых руд на содержание свинца вели по-разному в зависимости от присутствия в руде сурьмы, серебра и железа.

Один из крупнейших химиков XIX в. Й. Я. Берцелиус указывал, что единой для всех случаев методики качественного анализа неорганического вещества просто не может быть, а попытка предусмотреть все возможные варианты состава исходной пробы привела бы к настолько громоздким схемам, что использовать их на практике было бы невозможно. Конкретные методики качественного анализа, по мнению многих исследователей, должен разрабатывать сам аналитик с учетом предполагаемого состава пробы. Заранее рекомендовать можно лишь общие принципы и правила фракционирования смесей (в частности, с помощью групповых реагентов), а также методики проведения качественных реакций на индивидуальные вещества, пригодные после отделения мешающих компонентов пробы.

После классических работ Г. Розе и К. Р. Фрезениуса достижения в области химических методов качественного анализа вплоть до самого конца XIX в. были уже не столь важными. Схемы систематического качественного анализа смесей, содержащих редкие и рассеянные элементы, как и бессероводородные схемы, были разработаны и проверены уже в XX в. А вот эффективных схем систематического анализа смеси анионов создать так и не удалось.

Принципиально новыми приемами в области качественного анализа стали использование синтетических органических реагентов, капельный анализ и микрокристаллоскопия. Еще более важным новшеством стали теоретически обоснованные способы управления равновесием качественных реакций и состоянием элемента в растворе (см. гл. 3).

### 2.3. Гравиметрический (весовой) анализ

**Метод осаждения.** Взвешивание как прием количественного анализа было известно с глубокой древности. Примером может быть оценка качества воды по Витрувию или анализ горных пород методом купелирования (пробирной плавки) (см. гл. 1). Содержание компонента в исследуемом материале находили, выделяя этот компонент в чистом виде и взвешивая. Вплоть до 80-х гг. XVIII в. все количественные анализы проводили именно таким образом. Исключением была лишь методика, которую Архимед применил для знаменитого анализа царской короны, да еще опробование сплавов золота на пробирном камне. Таким образом, гравиметрический (весовой) метод с выделением определяемого компонента в чистом виде долго был основным или даже единственным способом проведения количественного анализа.

Т. Бергман предложил другой, более современный вариант весового анализа. Его метод осаждения был основан на растворении пробы, введении подходящего реагента-осадителя и взвешивании осадка, получаемого из определяемого компонента (как правило, металла) под действием осадителя. Т. Бергман изучил и ввел в практику весового анализа такие осадители, как серная кислота, карбонаты и фосфаты. В его книгах указывается, что необходимо специально подбирать количество осадителя, «...дабы от недостатка осаждающего средства не осталось чего в растворе, или в излишестве оно вновь не растворилось»\*. Разумеется, из-за неразработанности теоретических аспектов гравиметрии Т. Бергман не мог заранее рассчитать необходимую и достаточную концентрацию осадителя исходя из ожидаемого содержания определяемого компонента в пробе или из растворимости осадка. Подбирать оптимальную концентрацию осадителя в те времена можно было только эмпирически, методом проб и ошибок.

Чтобы рассчитать результат гравиметрического анализа, Т. Бергману приходилось заранее определять, какому количеству определяемого элемента соответствует единица массы получаемого осадка. Сегодня аналитики называют эту величину аналитическим множителем (или фактором) и рассчитывают ее по стехиометрическому уравнению реакции осаждения. Т. Бергман же не знал уравнений реакций (они появились спустя полвека). Он определял эмпирическое значение множителя, проводя растворение известных количеств чистого металла, выделяя потом этот металл в виде некоторого малорастворимого соединения и взвешивая осадок. Примером может быть определение свинца при его осаждении содой из соответствующего раствора: количество свинца в навеске руды определяли по формуле  $100A/132$ , где  $A$  — масса осадка; дробь  $100/132 = 0,758$  — эмпирическое значение множителя для данной мето-

---

\* Цит. по ст.: *Цукерман А. М.* // Становление химии как науки. — С. 132.

дики. Отметим, что правильное значение множителя, вычисляемое как отношение атомной массы свинца к молярной массе карбоната свинца, равно 0.776. Т. Бергман опубликовал первую таблицу аналитических множителей для целого ряда методов весового анализа, но, к сожалению, допустил в ней много грубых ошибок. Однако авторитет Т. Бергмана был настолько велик, что этой таблицей довольно долго пользовались многие химики, не замечая ошибок.

**Развитие техники взвешивания.** Для обеспечения правильности количественного анализа необходимо было прежде всего иметь подходящие весы. Проблемой точного взвешивания занимались с глубокой древности. Так, на некоторых изображениях древнеегипетских весов видны не только коромысло и чашки, но и отвес и стрелка, указывающая пользователю отклонение от равновесия. Архимед объяснил работу весов с теоретической точки зрения, сформулировав правило рычага. Вклад в технику взвешивания внесли арабы — еще во времена Джабира они изготавливали весы, на которых можно было взвешивать тела с абсолютной погрешностью, соответствующей в метрической системе 5 мг и менее. Именно такие весы обеспечили средневековым арабским ученым возможность точного определения удельного веса. В трудах врача и алхимика Хазини (в Европе его называли Альхазеном) указано, что удельный вес ртути в 13,56 раз больше удельного веса чистой воды. По современным данным должно быть 13,557! Достижение такой точности было возможно только при взятии относительно больших навесок.

Постепенное улучшение конструкции весов (использование стальных или агатовых опор для коромысла, специальных разновесов, изобретение арретира и т.п.) и технологии изготовления весов позволило перейти к работе с небольшими навесками (порядка 1 г и менее). Абсолютная погрешность взвешивания снизилась до 0,5 мг. Серийный выпуск точных весов впервые был организован в Англии в 1825 г. До того времени исследователи работали на разнотипных весах, изготовленных по индивидуальным заказам, что затрудняло обеспечение единства измерений и получение сопоставимых результатов.

Во второй половине XIX в. развитие техники взвешивания было направлено на увеличение чувствительности и на сокращение времени качания коромысла. На рубеже XIX—XX вв. началось изготовление аналитических весов современного типа (с воздушными демпферами). Это обеспечило развитие микроанализа органических веществ. Как было показано Ф. Преглем, элементный анализ органических веществ дает тем большую точность, чем меньшие навески вещества сжигают. Сегодня в лабораториях микроанализа используют микровесы с ценой деления  $10^{-6}$  г, на них можно брать навески порядка 1 мг. Однако, как правило, это весы совершенно другого типа, чем обычные аналитические весы с коромыслом.

Современные микровесы ведут свою родословную от торсионных весов с кварцевой нитью, изобретенных в 1903 г. В. Нернстом. В аналитических лабораториях в конце XX в. появились и пьезокварцевые электронные весы, чувствительность которых может быть доведена до  $10^{-9}$  г; это пока что превосходит реальные потребности аналитиков.

**Точность методик гравиметрического анализа.** Высокая точность взвешивания является лишь необходимым, но не достаточным условием обеспечения точности количественного анализа. О точности результатов количественного химического анализа на ранних стадиях его развития существуют противоречивые мнения. Вероятно, как и сегодня, точность одного и того же метода сильно различалась в зависимости от конкретной методики и от конкретного исполнителя анализа.

Практические нужды торговли и промышленности еще в алхимический период привели к появлению хорошо разработанных и общепринятых методик гравиметрического анализа, прежде всего для определения благородных металлов. Стандартизация методик количественного анализа, по-видимому, началась с указа Филиппа VI Валуа (Франция, 1343), в котором детально описывалось, как следует проверять качество золота методом пробирной плавки. Указ предписывал, чтобы свинец, используемый для плавки, был хорошего качества и не содержал примесей. И далее: «Весы, применяемые при испытании, должны быть хорошей конструкции, точные и непокошеные. Испытания следует проводить в таком месте, где не ветрено и не холодно; тот же, кто проводит испытание, должен заботиться, чтобы не колебать весы своим дыханием»\*. Однако какие-либо количественные оценки точности методики анализа не приводятся ни в этом документе, ни в работах гораздо более позднего времени, вплоть до XVIII в.

Впервые результаты количественного анализа в численном виде стал приводить французский химик Н. Лемери — почти забытый ныне ученый, автор прекрасного для своего времени учебника химии (1675), убежденный атомист и яростный противник алхимиков. О правильности тогдашних анализов можно судить по приводимым разными авторами данным о соотношении между массой исходного вещества и массой продукта. Например, Н. Лемери писал, что из 16 драхм серебра после его растворения в азотной кислоте и обработки раствора поваренной солью он получает 19 драхм отфильтрованного и высушенного осадка. Сегодня несложно рассчитать по уравнению реакции, что Н. Лемери должен был получить около 21 драхмы осадка\*\*. Следовательно, либо он работал не с чистым серебром, либо допустил потери  $\text{AgCl}$  в ходе фильтрования осадка. Век спустя Т. Бергман уже не приводил результатов промежуточных взве-

---

\* Цит. по кн.: A History of Analytical Chemistry / eds H. A. Laitinen, G. W. Ewing. — Washington: Amer. Chem. Soc., 1977. — P. 8, 9.

\*\* 1 драхма составляет примерно 4,5 г. Точная величина драхмы как единицы массы зависела от места и времени использования этой единицы.



шиваний, а указывал лишь конечный результат — сколько частей того или иного компонента содержится в 100 частях анализируемого вещества. Фактически результат анализа стали выражать в виде процентного содержания (по массе) компонента. Например, чистый сульфат калия содержит, по Бергману, 52 % «щелочи» ( $K_2O$ ) и 40 % «кислоты» ( $SO_3$ ), а должно быть 54 и 46 %. К сожалению, в то время повторные анализы либо не проводили, либо их результаты аналитики не указывали, поэтому судить о воспроизводимости бергмановских анализов мы не можем.

По-видимому, и Р.Бойль, и Т.Бергман, и большинство их современников часто делали ошибки при проведении количественных анализов, несмотря на использование хороших для своего времени весов. Ошибки анализа нередко объясняли разным содержанием флогистона в исходных пробах или продуктах, частичным превращением элементов в ходе анализа и т. п. Действительными причинами могли быть потери определяемого компонента в ходе его отделения (как при рассмотренном выше определении серебра), примеси в реактивах, неселективность основной реакции, протекание непредвиденных побочных реакций и т. п. Даже если кто-то из аналитиков получал точные результаты весового анализа (например, такие результаты получал малоизвестный немецкий исследователь К.Ф.Венцель, современник Т.Бергмана), это достижение оставалось незамеченным современниками и не приводило к развитию метода в целом. Весовой анализ смог проявить все свои возможности только после открытия количественных законов химии.

Развитие гравиметрического метода и развитие химической теории может быть хорошим примером диалектической взаимосвязи явлений. А именно, вначале на основании относительно точных гравиметрических анализов были установлены основные законы современной химии: закон сохранения массы веществ (А.Л.Лавуазье, 1789), закон постоянства состава (Ж.Пруст, 1799—1806), закон эквивалентов (И.В.Рихтер, 1793) и закон кратных отношений (Дж.Дальтон, 1802—1808). Эти законы, а также установленные Дж.Дальтоном, Й.Я.Берцелиусом, А.Авогадро и другими химиками XIX в. атомные и молекулярные веса, стали основой нового способа химических расчетов, а именно расчетов по уравнениям реакций. Применение таких расчетов в гравиметрическом анализе позволило еще более повысить точность метода.

Развитие гравиметрии в значительной степени связано с замечательными исследованиями двух знаменитых ученых: А.Л.Лавуазье и Й.Я.Берцелиуса.

Антуан Лоран Лавуазье — великий французский химик и физик — происходил из богатой адвокатской семьи, окончил юридический факультет. Увлечшись химией, он самостоятельно изучил ее, после окончания обучения участвовал в геологических экспедициях, а в 22 года начал собственные исследования (анализ гипса, исследование свойств дистиллированной воды и др.). В 25 лет А.Л.Лавуазье вошел в состав Парижской академии наук, еще не имея должных научных заслуг, но пол-



Антуан Лоран Лавуазье  
(1743 — 1794)

ностью оправдав эту честь позднее своими работами. Практически неограниченные материальные возможности Лавуазье, связанные с его финансовой деятельностью как откупщика и выгодной женитьбой, помогли ему создать лучшую для своего времени химическую лабораторию. Он мог позволить себе анализировать алмазы, сжигая их и определяя массу выделяющегося углекислого газа. Младшими коллегами или соавторами Лавуазье были К.Л. Бертолле, А. Фуркруа и многие другие, сами ставшие затем крупнейшими учеными-химиками. Секретарем и ближайшей помощницей была молодая жена Лавуазье.

Хотя химические эксперименты фундаментального характера и их теоретическое осмысление были для А. Л. Лавуазье наиболее интересны, он занимался и разнообразными прикладными исследованиями, и административной деятельностью. В частности, долгое время был директором Управления порохов и селитр, т.е. одним из руководителей французской военной промышленности. Позднее работал в Комиссии мер и весов, участвовал в выработке метрической системы. А. Л. Лавуазье работал и как физик, и как инженер; в частности, именно он разработал систему освещения улиц Парижа. А. Л. Лавуазье написал прекрасный учебник химии (1788) и множество книг и статей, популяризовавших его открытия и утверждавших его приоритет. К сожалению, честолюбие и излишний энтузиазм Лавуазье заставляли его отстаивать свой приоритет и там, где он был сомнительным (например, в открытии кислорода) или вообще отсутствовал, поэтому некоторые ученые считали его беспринципным человеком или даже плагиатором, что было явно несправедливо. Как противник революции (хотя бы и пассивный) и один из ненавистных народу откупщиков, собиравших до революции чудовищные налоги и пошлины с населения Франции, он был казнен в 1794 г. якобинцами. Коллеги-ученые, имевшие немалый авторитет у якобинцев, его не защитили, да и вряд ли смогли бы это сделать. По преданию, руководитель революционного трибунала заявил: «Республике не нужны ученые!».

Наиболее известное открытие Лавуазье — определение состава воздуха и установление роли кислорода в процессах горения и дыхания, что опровергало теорию флогистона и доказывало элементную природу металлов. Далее А. Л. Лавуазье выдвинул совершенно правильную гипотезу, что так называемые «земли» (известь, глинозем, кремнезем и т.п.) являются оксидами элементов, а не элементами, как думали со времен Бойля. Именно А. Л. Лавуазье установил состав воды, ввел (вместе с Л. Гитоном де Морво и др.) новую систематику химических веществ, придумал свои обозначения элементов и стал с их помощью характеризовать состав химических соединений. А. Л. Лавуазье предполагал даже, что соотношения между количествами реагирующих веществ и количе-

ствами продуктов реакций можно выразить в виде алгебраических уравнений. Если один из членов в таком уравнении окажется неизвестным, его можно будет вычислить. Тем самым А.Л.Лавуазье вплотную подошел к открытию стехиометрических соотношений и к использованию уравнений реакций для расчета результатов анализа.

Выдающейся заслугой Лавуазье является то, что он установил неизменность суммарного веса веществ, участвующих в химических реакциях. Аналогичное мнение ранее имели и не раз высказывали многие ученые (в том числе М.В.Ломоносов)\* и философы, но только А.Л.Лавуазье подтвердил это положение обширным экспериментальным материалом (1789). При этом А.Л.Лавуазье, проведя множество точных анализов, доказал, что масса отдельных элементов в ходе химической реакции не меняется, несмотря на связывание их в новые соединения. Это полностью согласовывалось с представлениями атомистов (например, Н.Лемери) о неизменности и вечности атомов, лишь дающих новые сочетания в ходе химических реакций. Однако А.Л.Лавуазье не настаивал на реальном существовании атомов и молекул. Для него, как и для Р.Бойля, атомистика была лишь вероятным, гипотетическим объяснением наблюдаемых явлений.

Позднее Ю.Либих писал, что всеми своими открытиями А.Л.Лавуазье обязан весам — этому несравненному инструменту, который показывает нам, что мы заблуждались или что находимся на верном пути. Учитывая значимость гравиметрии, более детально рассмотрим работы А.Л.Лавуазье, развивающие этот метод.

Гравиметрии была посвящена самая первая научная работа А.Л.Лавуазье. Тогда он выполнил весовой анализ гипса, при этом доказал правильность своих результатов тем, что применил две независимых методики (измерял убыль массы гипса при его термообработке и определял массу выделившейся воды, собирая ее в специальном поглотителе). Многократно повторяя опыты, он убедился, что обе методики дают хорошо воспроизводимые и практически совпадающие результаты. По-видимому, этот столь очевидный для нас способ проверки правильности анализа никем ранее не применялся. А.Л.Лавуазье исследовал источники возможных погрешностей весового анализа. Например, он установил, что при длительном кипячении дистиллированной воды в стеклянной колбе с обратным холодильником в воде появляется осадок, но это не следствие превращения воды в «землю», как предполагал ранее Р.Бойль, а результат частичного растворения стекла, который следует учитывать при взвешивании продуктов химических реакций.

Весы Лавуазье (рис. 2.2) были очень хороши для своего времени — относительная погрешность взвешивания была такой же, как у большинства современных аналитических весов — 0,002 %. Но, как справедливо заметил позднее В.Оствальд, в науке немного зависит от прибора, главное — кто за ним сидит. Историки науки обращают внимание на постоянное стремление А.Л.Лавуазье довести любую методику количе-

---

\* О роли М.В.Ломоносова в установлении этого закона будет рассказано в гл. 8.

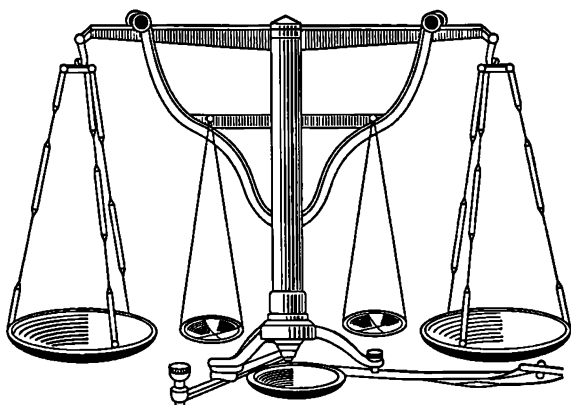


Рис. 2.2. Весы А.Л.Лавуазье

ственного анализа и вообще любой свой эксперимент до предельно возможной точности. Так, при выполнении анализов А.Л.Лавуазье взвешивал любой предмет дважды — на правой и на левой чашках весов, результаты усреднял. Это устраняло погрешность, связанную с неравноплечностью весов. Современники поражались той аккуратности, которую он проявлял, чтобы избежать даже самых малых потерь вещества в ходе его анализа, не допустить потерь газообразных продуктов, как можно точнее измерить объем, температуру и др. Фактически А.Л.Лавуазье выполнял завет Г.Галилея, обращенный ко всем естествоиспытателям: «Измеряйте все, что только можно измерить, и делайте измеримым все остальное». За стремление к максимальной точности полученных данных приходилось платить увеличением трудоемкости и стоимости исследований. Такого стремления у предшественников А.Л.Лавуазье (даже у Т.Бергмана) не наблюдалось. Современники с удивлением писали о «строгом и методичном способе работы» великого французского ученого, «столь точном и столь отличном от методов, применявшихся ранее химиками». Стремление к точности исследований особенно усиливалось из-за необходимости убеждать своих противников, исповедовавших теорию флогистона, в безошибочности получаемых им сенсационных научных результатов. В частности, точные результаты анализов нужны были А.Л.Лавуазье для доказательства неизменности массы отдельных элементов в ходе химических реакций.

Позднее те же тщательность и скрупулезность многократно повторяемых анализов были характерны для Ж.Пруста, именно это позволило ему подтвердить свою правоту в знаменитом споре с К.Бертолле и доказать правильность закона постоянства состава. Не случайно, что в том споре проиграл К.Бертолле. Крупнейший химик своего времени, прекрасный теоретик и технолог К.Бертолле был довольно плохим аналитиком. Ж.Пруст неоднократно указывал на грубые ошибки, которые допускал К.Бертолле в ходе пробоотбора и дальнейшего анализа веществ.

**Элементный анализ органических веществ.** Громадным достижением А. Л. Лавуазье как химика-аналитика было создание элементного анализа органических веществ (так называемого СН-анализа). К этому времени уже существовали многочисленные методики гравиметрического анализа неорганических веществ (металлов, минералов и т. п.), но анализировать таким образом органические вещества еще не умели. Аналитическая химия того времени явно «хромала на одну ногу»; к сожалению, относительное отставание анализа органических соединений и особенно отставание теории такого анализа чувствуется даже сегодня.

Занявшись проблемами органического анализа, А. Л. Лавуазье прежде всего показал, что в состав всех органических веществ входят кислород и водород, очень многие содержат азот, а в составе некоторых есть сера, фосфор или другие элементы. Теперь надо было создать универсальные методики количественного определения этих элементов, прежде всего методики точного определения углерода и водорода. Для достижения этой цели А. Л. Лавуазье предложил сжигать навески исследуемого вещества и определять количество выделяющегося углекислого газа (рис. 2.3). При этом он основывался на двух своих наблюдениях: 1) углекислый газ образуется при сгорании любого органического вещества; 2) в исходных веществах углекислый газ не содержится, он образуется из углерода, входящего в состав любого органического вещества. Первыми объектами анализа стали легколетучие органические вещества — индивидуальные соединения типа этанола. Чтобы гарантировать чистоту эксперимента, высокую температуру обеспе-

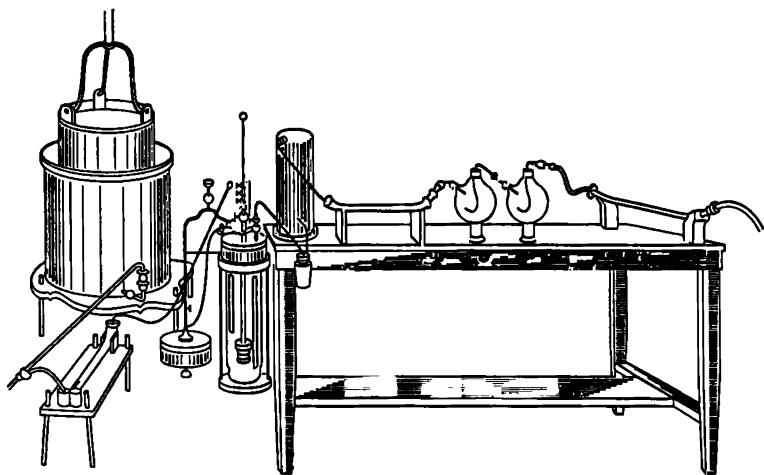


Рис. 2.3. Первый прибор А. Л. Лавуазье для анализа органических веществ методом сжигания. Из книги А. Л. Лавуазье «Traite elementaire de chimie» (1789)

чивало не какое-либо топливо, а солнечные лучи, сфокусированные на навеске громадной линзой. Навеска сгорала в герметично закрытой установке (под стеклянным колоколом) в известном количестве кислорода, выделяющийся углекислый газ поглощали и взвешивали. Массу воды определяли косвенным методом.

Для элементного анализа малолетучих соединений А.Л. Лавуазье позднее предложил более сложные методики. В этих методиках одним из источников кислорода, необходимого для окисления пробы, стали оксиды металлов, с которыми заранее смешивали сжигаемую пробу (например, оксид свинца(IV)). Такой подход позднее использовали во многих методиках элементного анализа органических веществ, обычно он давал хорошие результаты. Однако методики СН-анализа по Лавуазье были слишком длительными, к тому же не позволяли достаточно точно определять содержание водорода: прямое взвешивание образовавшейся воды не проводилось.

Методика СН-анализа в 1814 г. была усовершенствована великим шведским химиком Йенсом Якобом Берцелиусом. Теперь навеску сжигали не под стеклянным колпаком, а в нагреваемой извне горизонтальной трубке, через которую пропускали воздух или кислород. К навеске добавляли соли, облегчающие процесс сгорания. Выделяющуюся воду поглощали твердым хлоридом кальция и взвешивали. Французский исследователь Ж. Дюма дополнил эту методику волюмометрическим определением выделяющегося азота (СНN-анализ). Методика Лавуазье — Берцелиуса была еще раз усовершенствована Ю. Либихом, который добился количественного и селективного поглощения углекислого газа в изобретенном им шариковом поглотителе (рис. 2.4). Это позволило резко сократить сложность и трудоемкость СН-анализа, а самое главное — повысить его точность. Таким образом, Ю. Либих через полвека после А.Л. Лавуазье закончил начатую великим французским ученым разработку гравиметрического анализа органических веществ. Применяя свои методики, Ю. Либих к 1840-м гг. выяснил точный состав множества органических соединений (например, алкалоидов) и доказал (вместе с Ф. Вёлером) факт существования изомеров. Эти методики в течение многих лет оста-

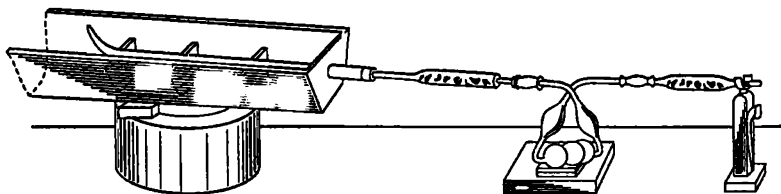


Рис. 2.4. Аппарат Ю. Либиха для сжигания органических веществ. Из книги Ю. Либиха «Anleitung zur Analyse organischer Körper» (1837)

вались фактически неизменными, их точность и универсальность обеспечили быстрое развитие органической химии во второй половине XIX в. Дальнейшие усовершенствования в области элементного анализа органических веществ (микроанализ) появились лишь в начале XX в. Соответствующие исследования Ф. Прегля были удостоены Нобелевской премии (1923).

Интересно, что результаты количественного анализа какого-либо индивидуального вещества и А. Л. Лавуазье, и Ю. Либих стремились подтвердить встречным синтезом того же вещества, обращая внимание на количественные соотношения реагентов при синтезе. А. Л. Лавуазье отмечал, что у химии есть вообще два способа определить состав какого-либо вещества: синтез и анализ, и не следует считать себя удовлетворенным, пока не удастся использовать для проверки оба эти способа. Это замечание особенно важно для исследователей сложных органических веществ. Их достоверная идентификация, выявление структуры соединений сегодня, как и во времена Лавуазье, требуют правильного сочетания аналитических и синтетических методов.

**Гравиметрический анализ неорганических веществ в XIX в. Работы Й. Я. Берцелиуса.** Ознакомление с руководствами по химическому анализу, изданными в первой половине XIX в., показывает, что для каждого элемента (а их в то время было известно уже несколько десятков) была хорошо разработана по крайней мере одна методика количественного определения. В большинстве этих методик использовали реакции осаждения. В первые годы XIX в. гравиметрический метод был существенно развит М. Клапротом — профессором Берлинского университета. М. Клапрот впервые применил этот метод для определения неметаллов. Он собственноручно провел гравиметрический анализ более 200 минералов, получив довольно точные результаты. Анализировал М. Клапрот и объекты искусственного происхождения — стекла, сплавы цветных металлов и т. п. Содержание определяемого элемента рассчитывали, как и в работах Т. Бергмана, по предварительно установленным аналитическим множителям (факторам). Именно М. Клапрот в своих статьях стал приводить методики анализа в такой детальной и понятной форме, что они могли быть легко воспроизведены любым химиком.

Переход к анализу объектов сложного состава, например почв и минералов, требовал значительного усложнения методик. Для каждого объекта создавали отдельный вариант методики, отличающийся, в частности, способом удаления мешающих элементов. В первой половине XIX в. быстро рос объем литературы, в которой излагались методики анализа разных объектов. Наибольшие достижения в области гравиметрического анализа в то время имели немецкие (М. Клапрот, Ю. Либих, К. Р. Фрезениус) и шведские (Й. Я. Берцелиус и др.) исследователи, тогда как француз-



Йенс Якоб Берцелиус  
(1779 — 1848)

ские исследователи в большей мере интересовались титриметрией, а английские — электрохимическими методами анализа. Точность гравиметрического анализа постоянно повышалась. В XIX в. ее уже характеризовали показателем «относительная ошибка» («относительная погрешность»), и Й.Я. Берцелиус писал, что при определении содержания макрокомпонентов пробы весовым методом относительная ошибка отдельных определений может достигать 1,5—2,0 %. Если суммарное содержание всех компонентов пробы оказывалось существенно меньше 100 %, это могло свидетельствовать

о присутствии в пробе некоторого еще не открытого элемента. Несколько элементов были открыты М. Клапротом и самим Й.Я. Берцелиусом именно таким способом.

Повышению точности гравиметрического анализа способствовало совершенствование его техники. О совершенствовании весов выше уже говорилось, но надо отметить следующее: М. Клапрот стал применять платиновые тигли и осознал необходимость просушивания или прокаливания осадков до постоянного веса. Й.Я. Берцелиус начал прокаливать осадки, отделяя их от маточного раствора с помощью особой фильтровальной бумаги — с низким и строго постоянным содержанием золы. Известный элементный состав золы позволял вносить поправки к результатам определения соответствующих элементов. Й.Я. Берцелиус впервые стал использовать сравнительно небольшие навески и объемы растворов реагентов, т.е. перешел от техники макроанализа (десятки граммов, сотни миллилитров) к полумикроанализу в пробирках. Впервые изготовил их именно Й.Я. Берцелиус, как и делительные воронки, лабораторные штативы, эксикаторы и многие другие приспособления, важные для химических методов анализа (рис. 2.5). В книгах Й.Я. Берцелиус рекомендовал анализировать навески, масса которых порядка 1 г (кстати, он первым из аналитиков систематически применял метрическую систему, т.е. измерял массу в граммах и миллиграммах, а не в унциях, драмах и т.п.). С переходом к технике полумикроанализа снижалась длительность каждого анализа, это позволило Й.Я. Берцелиусу проанализировать за несколько лет множество органических и неорганических веществ (более 2 000).

Значительным был вклад Берцелиуса и в технику пробоподготовки. Он применял фтороводородную кислоту для разложения силикатных материалов. Методики пробоподготовки, предложенные Й.Я. Берцелиусом, были впоследствии улучшены благодаря применению новых газовых горелок (Р. Бунзен, 1855). До этого



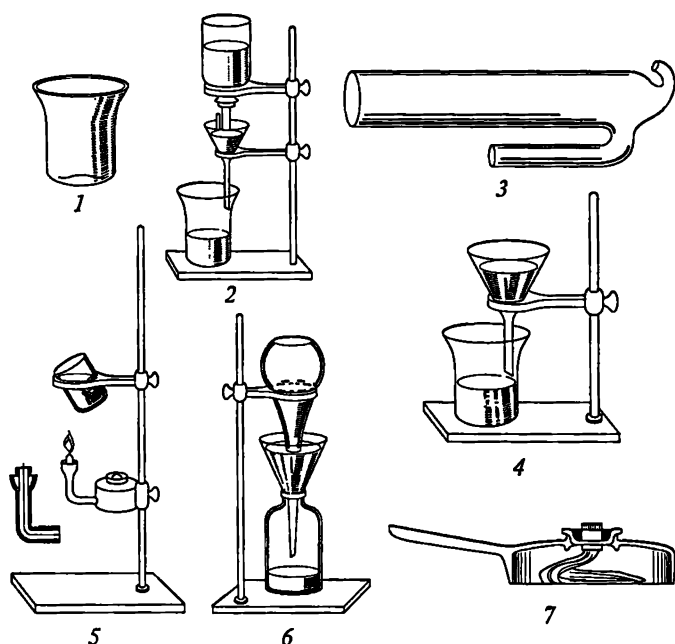


Рис. 2.5. Оборудование лаборатории Й.Я. Берцелиуса:

1 — стакан; 2 — прибор для фильтрования; 3 — капиллярный регулятор прибора; 4 — держатель фильтра с фильтровальной воронкой; 5 — прокаливание осадка; 6 — аппарат для автоматического фильтрования; 7 — масляная горелка

все аналитики использовали громоздкие угольные или масляные печи, не гарантировавшие заданную и воспроизводимую температуру прокаливания осадков. Впрочем, точные измерения высоких температур стали возможны только в конце XIX в. Для этого использовали зависимость от температуры легко измеряемых физических величин. В частности, измеряли электрическое сопротивление (1871), или напряжение, создаваемое термопарой (1884), или оптические характеристики веществ. Электрические муфельные печи появились в лабораториях после 1910 г.

Точность гравиметрии повысилась, когда был усовершенствован способ расчета результатов анализа: стали применять эквиваленты, а затем и атомные веса элементов. Впервые атомные веса приблизительно оценил Дж. Дальтон (с точностью до целых атомных единиц массы (а.е.м.)), но относительно точно (до 0,01 а.е.м.) они были определены Й.Я. Берцелиусом с помощью гравиметрического метода. Точность результатов его анализов просто изумляет. Во всяком случае в опубликованной в 1826 г. таблице атомных весов 45 элементов некоторые данные отличаются от современных лишь на сотые доли процента (табл. 2.1).

**Атомные веса некоторых элементов по Берцелиусу  
и современные данные**

Эле- мент	Атомный вес		Относи- тельное расхож- дение, %	Эле- мент	Атомный вес		Относи- тельное расхож- дение, %
	по Берце- лиусу	совре- менные данные			по Берце- лиусу	совре- менные данные	
Mo	95,92	95,94	-0,02	Cd	111,66	112,41	-0,67
Cl	35,48	35,453	+0,08	Sn	117,84	118,69	-0,71
Pb	207,46	207,20	+0,12	Au	199,20	196,67	+1,30
O	16,02	15,994	+0,16	Ag	216,60	107,87	+50,2
Cu	63,42	63,54	-0,19	B	21,82	10,81	+50,5

*Примечание.* В оригинальной работе Й. Я. Берцелиуса атомные веса выражены в иной шкале. Пересчет к современной шкале сделан М. Джуа. Отметим, что приведенные в таблице символы элементов впервые записаны в такой форме именно Й. Я. Берцелиусом.

Как видно из таблицы, некоторые атомные веса Й. Я. Берцелиус завысил ровно в два раза. Дело было не в неточности анализа, а в ошибочно принятом соотношении между найденным в ходе анализа эквивалентом и предполагаемым атомным весом. Ошибки при определении атомных весов некоторых элементов позднее были исправлены Д. И. Менделеевым с учетом места элемента в Периодической таблице. Место каждого элемента определялось не результатами единичного анализа, а путем изучения и сопоставления всей совокупности физических и химических свойств различных элементов.

Во второй половине XIX в. развитие гравиметрического анализа замедлилось. Конечно, и в эти годы появлялись интересные новшества (фильтрующие тигли Гуча, беззольная бумага для фильтрования и др.). Было разработано множество хороших методик, но точность метода в целом росла медленно, не менялись и его основные принципы. Новые стимулы и новые возможности для развития гравиметрии возникли на рубеже XIX и XX в. Это было связано с началом использования органических реагентов-осадителей, а еще более — с применением теоретических расчетов, основанных на известных значениях произведений растворимости и позволяющих выбрать или оптимизировать методику осаждения (см. гл. 3). Изобретение термовесов позволило А. Ле Шателье и другим исследователям выбирать оптимальные режимы прокаливания осадков (начиная с 90-х гг. XIX в.). Исследования механизма образования осадков на рубеже XIX и XX в. привели к созданию

правил получения кристаллических и аморфных осадков, а применение этих правил — к уменьшению соосаждения и связанных с ним систематических погрешностей анализа.

Великолепные возможности для повышения точности давал новый вариант гравиметрического анализа — электрогравиметрия, где вместо реагента-осадителя действовал электрический ток. Электрогравиметрия базировалась на исследованиях М. Фарадея (см. гл. 4), как метод сформировалась значительно позже, чем было открыто само явление электроосаждения, — в 1864 г. Американец У. Гиббс (однофамилец знаменитого физикохимика) применил электроосаждение для определения меди и никеля. В последние годы XIX в. и в первые годы XX в. было предложено множество подобных методик, важным достоинством которых была возможность раздельного определения разных металлов. Селективность осаждения, а следовательно, и точность анализа достигались за счет выбора напряжения, подаваемого на электролизер.

Все эти достижения аналитиков позволили в начале XX в. снизить относительную погрешность гравиметрических методик до 0,1 %, а во многих случаях — даже до 0,01 %. Однако область применения гравиметрии уже начала неуклонно сокращаться. С 1850-х гг. с ней стал успешно конкурировать менее трудоемкий титриметрический анализ, а в XX в. — более чувствительные инструментальные методы.

## 2.4. Титриметрический (объемный) анализ

**Метод нейтрализации как способ технического анализа.** Как было показано выше (см. с. 42 — 50), Т. Бергман, А. Л. Лавуазье и другие исследователи XVIII в. создавали гравиметрический анализ без явных утилитарных целей — анализ был инструментом фундаментальных исследований, средством познания природы. В частности, гравиметрия стала способом изучения состава минералов и органических веществ, а также способом изучения химических процессов. Конечно, эта цель не исключала применения гравиметрии для аналитического контроля конкретных производств (например, металлургического). Однако гравиметрия, особенно метод осаждения, всегда была слишком продолжительна и трудоемка, чтобы ее можно было эффективно использовать в заводских лабораториях. В руководстве по анализу минералов В. Лампадиуса (1801) указывалось, что те, кто не может ждать результатов неделями и месяцами, не должны приступать к аналитической работе. В. Лампадиус имел в виду именно гравиметрический анализ.

Однако производство в отличие от фундаментальной науки не может ждать неделями и месяцами. Для химических и металлургических производств, для обеспечения повседневных нужд торгов-

ли и медицины требовались иные методы количественного анализа. Подходящий метод — *объемный анализ* — был изобретен во Франции, что вполне закономерно. Для французской науки всегда была характерна связь с практикой, и такая связь стала особенно тесной в годы промышленной революции, т.е. в конце XVIII в. и в первой половине XIX в.

Обычно считается, что титриметрический (объемный) анализ создан французским химиком Ж. Гей-Люссаком в 20—30-е гг. XIX в. Такое утверждение можно найти во многих отечественных и зарубежных учебниках. Однако на самом деле это не так. Ж. Гей-Люссак внес большой вклад в развитие титриметрии, да и само это название предложено именно им, но принципы титриметрии разработаны другими учеными. Задолго до Ж. Гей-Люссака методики титриметрического анализа уже применяли в разных странах, особенно во Франции, как в заводских, так и в научных лабораториях.

Титриметрический анализ возник как метод нейтрализации, другие реакции стали использовать несколько позже. Представления о нейтрализации кислот веществами щелочного характера (содой, поташом) имели еще алхимики. Позднее ятрохимики Я. Б. Ван Гельмонт и О. Тахений указывали, что кислоты и щелочи должны реагировать в определенном количественном соотношении, причем в этой реакции образуются растворимые соли. И. Глаубер в начале XVII в. применил реакцию нейтрализации в производстве химических реактивов. Для приготовления селитры он добавлял к азотной кислоте раствор поташа (карбоната калия) до тех пор, пока «оба вещества не лишатся своих враждебных характеристик и не убьют друг друга». Точку нейтрализации И. Глаубер замечал по прекращению выделения пузырьков углекислого газа при добавлении очередной капли раствора поташа.

Нейтрализацию кислот «щелочами» (содой или поташом) в присутствии природных цветных индикаторов изучал Р. Бойль. В 1663 г. он писал, что голубая окраска его индикатора исчезает при добавлении кислоты, но он может восстановить ее, добавляя раствор «щелочи» (соды или поташа). Можно даже судить о «крепости» раствора кислоты по количеству раствора щелочи, которое понадобится для восстановления голубой окраски индикатора. В 1699 г. ученик Р. Бойля, французский химик В. Гомберг попытался использовать найденные таким способом «соотношения сродства» для количественного определения содержания кислот в водных растворах, но не довел эти исследования до конца.

Историки химии выделяют работы Клода Жоффруа (1726), который впервые применил реакцию нейтрализации для оценки качества промышленной продукции (уксуса). Однако ни К. Жоффруа, ни другие французские исследователи, использовавшие в начале XVIII в. реакции нейтрализации, не могут, строго говоря, считаться основателями объемного анализа, так как они измеряли в качестве аналитического сигнала не объем стандартного раствора щелочи, а массу твердого щелочного реагента (поташа или соды). Контролировали процесс по выделению пу-

зырьков газа, вблизи точки насыщения выделение газа прекращалось. По-видимому, объем раствора титранта, затрачиваемого на нейтрализацию исследуемого раствора, впервые стал измерять немецкий аналитик Каспар Нейман (1727), но детали его работы историкам неизвестны. Большой интерес современников вызвала работа шотландца Ф. Хоума (1756), который применял ту же реакцию, что и К. Нейман, а измерял объем титранта (водного раствора кислоты) чайными ложками. Он указывал, что при добавлении каждой порции титранта начиналось бурное, но не долгое выделение газа. Позднее российский исследователь Т. Е. Ловиц проводил титрование уксусной кислоты, добавляя к ней титрант (тартрат калия) по каплям, а результат анализа рассчитывал по числу добавленных капель.

Более основательными были исследования У. Льюиса (1767), который определял точку эквивалентности («точку насыщения») не по прекращению выделения газа, а с помощью цветных индикаторов или бумаги, пропитанной этими индикаторами\*. Для большей точности У. Льюис предлагал измерять не объем, а массу раствора кислоты, затраченного на нейтрализацию пробы. Такие методики вскоре были использованы и для анализа смесей кислот, например соляной и азотной (Гитон де Морво).

Особое значение для развития объемного анализа имели работы французского изобретателя и химика-технолога Ф. Декруазилья (1751 — 1825), который ввел в употребление мерные пипетки, мерные колбы с тонкой шейкой и, что наиболее важно, изобрел бюретку с делениями (а также огнетушитель, кофеварку и многие другие полезные вещи). Хотя крана на бюретке Декруазилья не было, скорость вытекания из нее титранта можно было регулировать (рис. 2.6). Ф. Декруазилья в 1806 г. разработал и опубликовал методики прямого кислотно-основного титрования с применением цветных индикаторов при точном измерении объема титранта. Методики Декруазилья были весьма сходны с современными, но они не были нацелены на определение концентрации растворов или процентного содержания кислот (или щелочей) в технических продуктах. Оценивали качество продуктов, причем в условных единицах — градусах. Так, если расход кислоты на единицу массы поташа был меньше некоторого критического значения, исследуемый поташ считался недостаточно качественным. Не ясно было только, какой именно природный индикатор лучше использовать в том или ином случае.

Очевидно, чтобы титриметрия из метода технического контроля стала универсальным аналитическим методом, пригодным даже для научных исследований, надо было разработать теоретические представления об эквивалентах и соответствующие способы расчетов. Отметим, что сами значения эквивалентов были по-

\* Ряд историков химии считает, что применять цветные кислотно-основные индикаторы (экстракты цветов и т. п.) в ходе титрования начал французский химик Г. Ф. Венель около 1777 г.

лучены И. Рихтером (1800) не только весовым, но и объемным методом.

Английский исследователь Дж. Блэк в 1800—1810 гг. существенно расширил возможности метода нейтрализации: он впервые провел обратное титрование щелочей, добавляя к пробе избыток кислоты и оттитровывая непрореагировавшую кислоту раствором карбоната калия. Дж. Блэк также предложил при подготовке растворов кислот или щелочей заранее удалять растворенный в воде углекислый газ, предотвращая соответствующие погрешности анализа. Кроме того, он вносил поправку на тот объем титранта, который расходуется на изменение окраски индикатора в холостом опыте. После работ Ф. Декруазиля и Дж. Блэка принципиальных изменений метода нейтрализации не было в течение нескольких десятилетий. Можно отметить лишь введение новых титрантов — вместо ранее применявшихся растворов поташа и соды с 1846 г. стали применять растворы гидроксидов натрия или калия (А. Бино). Эти реагенты давали более четкий переход окраски цветных индикаторов. А. Бино разработал также остроумный способ титриметрического определения азота в органических веществах, основанный на переводе его в аммиак, отгонке аммиака, поглощении его кислотой и последующем титровании непрореагировавшей кислоты стандартным раствором щелочи. Позднее (1883) этот важнейший аналитический метод определения азота был усовершенствован И. Кьельдалем и с тех пор носит его имя.

В последней четверти прошлого века в Германии был разработан целый ряд синтетических кислотно-основных индикаторов.

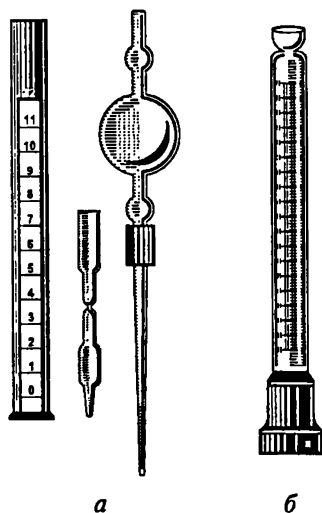


Рис. 2.6. Устройства для титрования:

а — первый набор приборов (1795); б — бюретка Декруазиля (1806)

Первым из них в титриметрии начали применять одноцветный фенолфталеин (П. Лук, 1877). Чуть позже (1878) Георг Лунге синтезировал и исследовал двухцветный метиловый оранжевый, а также некоторые его аналоги. С того времени новые кислотно-основные индикаторы появлялись и испытывались в анализе почти ежегодно.

**Реакции осаждения в титриметрическом анализе. Работы Ж. Гей-Люссака.** Метод нейтрализации не был единственным вариантом титриметрического анализа. Еще в середине XVIII в. Ф. Хоум предложил интересную методику оценки жесткости природных вод, основанную на осаждении солей кальция и магния «щелочной солью» (содой). В конце XVIII в. появились методики осадительного титрования сульфатов известковой водой. Раствор титранта в этом случае предварительно стандартизировали по навеске сульфата магния. Дальнейшее развитие метода осадительного титрования связано с деятельностью крупнейшего французского химика XIX в. Жозефа Гей-Люссака.

Жозеф Гей-Люссак родился в Сен-Леонаре. В 1800 г. окончил Политехническую школу в Париже, где учился у Клода Бертолле. Достижения, прославившие Ж. Гей-Люссака, — это открытие закона расширения газов при нагревании, закона объемных соотношений реагирующих газов, опровержение кислородной теории кислот, разработанной А. Л. Лавуазье, и создание «водородной» теории. Ж. Гей-Люссак открыл бор, впервые получил пероксиды металлов, дициан и синильную кислоту, изобрел химический способ выделения щелочных металлов, внес существенные улучшения в технологию производства серной кислоты. Современники восхищались молодым ученым, в одиночку поднимавшимся на воздушном шаре, чтобы отобрать пробы воздуха на высоте 7 км и исследовать затем его химический состав.

Ж. Гей-Люссак был вдумчивым и аккуратным экспериментатором. Оригинальные работы в области титриметрического анализа он начал вести будучи уже прославленным ученым (почти в 50 лет). К этому времени Ж. Гей-Люссак стал (в отличие от своего учителя К. Бертолле) очень опытным аналитиком. Вначале он опубликовал несколько статей по методу нейтрализации (1824—1828), однако новой в них была в основном терминология. Новые термины «титрант», «титрование», «титриметрия» и некоторые другие были произведены Ж. Гей-Люссаком от фр. *titre* — проба изделия из благородных металлов. Особое внимание Ж. Гей-Люссака к серебру и другим благородным металлам было вполне объяснимо: в то время он совмещал исследования с обязанностями директора французского монетного двора.

В 1832 г. Ж. Гей-Люссак опубликовал статью, в которой заявил, что существующий уже многие века способ определения пробы серебряных изделий и монет — пробирная плавка — недостаточно точен, дает заниженные результаты. Он предложил новый способ — растворение пробы в азотной кислоте и затем осадительное титрование растворенного серебра стандартным раствором NaCl. Методика Гей-Люссака не была



Жозеф Гей-Люссак  
(1778 — 1850)

связана с применением индикаторов или приборов, а значит, была свободна от индикаторных и приборных погрешностей. Конец титрования устанавливали по прекращению выпадения осадка при введении очередной порции титранта. Для большей точности Ж. Гей-Люссак использовал такие приемы, как дополнительное взвешивание бюретки с раствором, введение температурных поправок и т. п. В ряде случаев он вводил в исследуемый раствор избыток хлорида и оттитровывал его очень разбавленным раствором соли серебра. Точность методик Гей-Люссака оказалась исключительно высокой, особенно для своего времени. Аргентометрическое титрование по Гей-Люс-

саку изредка, но вполне успешно применяют даже в современных лабораториях.

Интересно, что для проверки новой методики была специально выпущена небольшая партия монетных сплавов с известным содержанием серебра, а затем образцы этих сплавов были направлены на независимое исследование в разные лаборатории Европы. Сопоставление результатов, полученных специалистами, работавшими по разным методикам, полностью подтвердило правильность методики Гей-Люссака. Очевидно, это был первый в истории выпуск государственных стандартных образцов химического состава и первая в мире государственная метрологическая аттестация методики химического анализа. Затраты на новую методику быстро окупилась: по оценке Ю. Либиха, для Франции экономический эффект от использования аргентометрии составил 2,64 млн франков (и это только в производстве серебряных монет).

Теоретические вопросы титриметрии интересовали Ж. Гей-Люссака гораздо меньше, чем достижение высокой точности анализа. Он не записывал уравнений реакций и не применял для расчета результатов анализа уже известный химикам закон эквивалентов. Свои стандартные растворы он характеризовал титром по определяемому веществу — например, использовал «децираствор», каждый миллилитр которого осаждал 10 мг серебра. Лишь после 1840 г. некоторые аналитики начали пользоваться нормальными концентрациями. В это время аргентометрию развивали уже другие исследователи.

Новый метод был применен Ю. Либихом для определения хлоридов, бромидов, иодидов, цианидов и других веществ. В аргентометрии стали применять индикаторы, первым из которых был хромат калия (метод Мора).

В 1870 г. была исследована реакция соединений серебра с роданидами (тиоцианатами), ее применили для количественного определения роданидов. К тому времени было известно, что роданиды с соединениями трехвалентного железа дают интенсивно окрашенные продукты, это наблюдение и было использовано для



нахождения точки эквивалентности при аргентометрическом титровании роданидов. Почти сразу же был предложен и способ обратного титрования галогенидов (метод Фольгарда). Еще позднее — уже в XX в. — для аргентометрии были предложены адсорбционные индикаторы (метод Фаянса).

**Окислительно-восстановительные реакции в титриметрическом анализе.** Редоксметрия возникла как метод контроля отбеливающих растворов в текстильной промышленности. В 1785 г. К. Бертолле предложил отбеливать льняные ткани, а также бумагу в недавно открытой К. Шееле хлорной воде. Успех технологии зависел от концентрации хлора в отбеливающем растворе. Избыточная концентрация хлора вела к разрушению ткани. Контролировать содержание хлора в отбеливающих растворах надо было простым и быстрым способом. К. Бертолле предложил определять хлор по его реакции с синим раствором индиго (органический восстановитель). Титрант обесцвечивался хлором, индикаторы для такого титрования не требовались. Разумеется, сам термин «титрование» тогда еще не существовал. Идею К. Бертолле реализовал Ф. Декруазиль (1795), сконструировавший прибор для такого анализа — «бертоллимметр». Основной его частью была специальная бюретка, проградуированная в условных единицах. Титрование хлора вели до появления синей окраски избыточного индиго. Методику скоро стали использовать на всех текстильных фабриках Европы. Однако она имела ряд недостатков. Как установил Ж. Гей-Люссак, результат анализа зависел от скорости добавления индиго. Нужны были иные титранты-восстановители. В начале XIX в. некоторые исследователи пробовали использовать в этом качестве сульфат железа(II) или гексацианоферрат(II) калия  $K_4[Fe(CN)_6]$ , а также соединения мышьяка(III). Для того чтобы в последнем случае заметить точку эквивалентности, Ж. Гей-Люссак предложил вводить в титруемый раствор немного индиго — не в качестве титранта, а как индикатор. Это было первое применение окислительно-восстановительных индикаторов (1835).

На рубеже 40—50-х гг. XIX в. практически одновременно возникли методы иодометрии, иодатометрии, перманганатометрии и хроматометрии. В случае иодометрии трудно указать имя создателя. Полагают, что идею использовать в титриметрии реакцию перехода иода в иодиды предложил французский ботаник Гутон де ла Бийардьер в 1826 г. Дальнейший вклад в развитие метода внесли А. Дюфло, А. Дюпаскье, Р. Бунзен, Г. Шварц и другие химики, независимо друг от друга разрабатывавшие разные варианты иодометрии — для определения восстановителей, окислителей, кислот. В некоторых методиках в качестве вспомогательных реагентов применяли тиосульфат, хлорид олова и другие вещества-восстановители. Во всех методиках для контроля точки эквивалентности применяли реакцию иода с крахмалом. Г. Шварц, предложивший в 1853 г. титровать иод тиосульфатом, писал, что трудно объяснить, почему он

считает этот метод самым лучшим, однако может с чистой совестью рекомендовать его как простой и точный. Вскоре иодометрия вытеснила другие методы, использовавшиеся для контроля отбеливающих растворов.

Перманганатометрия была создана французским аналитиком Фредериком Маргериттом (1846). Он применял раствор перманганата (тогда его называли «хамелеон») для титрования соединений закисного железа в солянокислой среде и указывал, что это титрование настолько просто, что его можно доверить выполнять рабочим непосредственно в заводских условиях. Титровать «хамелеоном» можно любые восстановители. Ф. Маргеритт предложил способы предварительного восстановления железа(III) в железо(II) и указал на необходимость устранять избыток вспомогательного реагента-восстановителя либо применять его в твердом виде (сам Ф. Маргеритт применял металлический цинк ввиду селективности этого реагента). Метод перманганатометрии впоследствии развивал К. Р. Фрезениус, установивший, что проведение титрования в солянокислой среде по Маргеритту в некоторых случаях приводит к систематическим погрешностям. К. Фрезениус предложил использовать в перманганатометрии серноокислые среды. В 80-е гг. XIX в. были изобретены способы предотвращения побочных реакций, приводящих в ходе перманганатометрического титрования к систематическим погрешностям. В частности, при определении железа в солянокислых средах выручала защитная смесь, предложенная Ю. Циммерманом и К. Рейнгардтом. Механизм сложных автокаталитических процессов, протекающих в ходе перманганатометрического титрования, был выявлен уже в XX в.

Останавливаться на датах и деталях, связанных с развитием других редоксметрических методов (хроматометрия, иодатометрия и др.), вряд ли целесообразно; эти методы слишком многочисленны, а развитие их в XIX в. протекало однотипно.

**Реакции комплексообразования в титриметрическом анализе.** Еще в первой половине XIX в. в титриметрии начали использовать реакции комплексообразования, хотя о самих комплексных соединениях в те годы ничего известно не было. По-видимому, комплексометрия ведет свое начало от работ Юстуса Либиха (1803—1873) — знаменитого немецкого химика. Ю. Либих был не столько аналитиком, сколько специалистом в области органической химии, агрохимии и биохимии, а также великолепным преподавателем, талантливым популяризатором науки, редактором научных журналов. Ю. Либих нередко работал с опасными веществами, например взрывчатыми, но самыми опасными были проводившиеся им эксперименты с ядовитыми солями синильной кислоты. Эти опыты привели к созданию точных и безопасных методов аргентометрического определения цианидов (1851). К этому времени цианиды широко использовали в цветной металлургии (например, для разделения кобальта и никеля), золотодобывающей промышленности, гальванотехнике и других областях. Реакцию цианидов с серебром стали применять для косвенных титриметрических определений переходных металлов, дающих устойчивые цианидные комп-

лексы (цианидометрия). Других столь же точных и быстрых методик определения этих металлов в то время не было. Цианидометрию перестали использовать лишь с появлением комплексонов.

Ю. Либих предложил также методики комплексометрического титрования галогенидов, основанные на их взаимодействии с солями ртути(II). Индикатором служил нитропруссид натрия, а позднее — дифенилкарбазид или дифенилкарбазон. Другие реакции комплексообразования металлов в титриметрическом анализе в XIX в. не использовали, разве что для фиксирования точки эквивалентности (метод Фольгарда). В XX в. низкодентатные лиганды в качестве титрантов также применяли редко, можно указать лишь фторидометрию (1908) и несколько методик определения переходных металлов с применением случайно найденных моно- и бидентатных органических титрантов. Причины непригодности большинства реакций комплексообразования в титриметрии были выявлены только в свете теории строения комплексных соединений (А. Вернер) и особенно после создания теории ступенчатого комплексообразования (Н. Бьеррум). Именно эти теории подтолкнули в 40-е гг. XX в. Г. Шварценбаха к созданию принципиально нового варианта объемного анализа — комплексометрии.

**Обобщение достижений титриметрии и признание метода.** Первые работы по кислотно-основному, осадительному и редоксметрическому титрованию, созданные сугубо для практических нужд, многими известными химиками были встречены с недоверием. Великий Й. Я. Берцелиус, столько сделавший для повышения точности весового анализа, после появления первых химико-аналитических работ Ж. Гей-Люссака надеялся, что этот метод никогда не войдет в науку и что им никогда не будут пользоваться там, где уже есть достаточно точный способ. Признанию титриметрии учеными мешало несколько обстоятельств, и дело было не только в меньшей точности этого метода по сравнению с гравиметрией. Сами создатели титриметрических методик часто трактовали их лишь как методики контроля качества технических объектов (потаха, уксуса, серебряных монет, отбеливающих растворов и т. п.). Результаты выражали в условных единицах, например в «градусах жесткости», не рассчитывая процентного содержания определяемого компонента в исследуемом материале (это можно было сделать на основе закона эквивалентов). Для технического контроля такие расчеты и не были нужны, достаточно было проверить, не превысил ли расход титранта некоего критического значения, заранее установленного эмпирическим способом. Но для научных исследований такой подход был неприемлем.

Другим недостатком было пренебрежение некоторых аналитиков, разрабатывавших методики титриметрического анализа, к теории метода, к исследованию химизма процессов, протекающих в ходе титрования. А ведь эти процессы (особенно окисление—



Фридрих Мор  
(1806—1879)

восстановление и комплексообразование) были намного более сложными и гораздо менее очевидными, чем используемые в гравиметрии процессы выделения компонентов в чистом виде (по Бойлю) или осаждения их малорастворимых солей (по Бергману). Не исключено, что признанию титриметрии мешало укоренившееся со времен Бойля убеждение, что сутью химического анализа, в соответствии с этимологией этого термина, является именно выделение определяемого элемента из исследуемой пробы. Раз в титриметрии (в частности, в методе нейтрализации) выделение

компонентов не проводится, значит это не настоящий анализ!

Еще одним препятствием для широкого признания и применения титриметрии было отсутствие необходимых обобщений. Кислотно-основные, осадительные и редоксметрические методики создавали разные люди (исключением был Ж.Гей-Люссак, внесший свой вклад во все варианты титриметрии), они относились к разным объектам анализа и казались не связанными друг с другом. Однако принципиальное сходство разнотипных методик все же было заметно, и рано или поздно кто-то должен был сопоставить их возможности, определить границы применимости титриметрии в целом и дать общие рекомендации для развития метода, для его освоения аналитиками-практиками и студентами. Таким человеком стал Фридрих Мор. Имя этого крупного немецкого исследователя знакомо современным химикам. Можно указать на соль Мора  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , моровские бюретки с красном, пипетки и пружинные зажимы, квартование по Морю при пробоотборе твердых сыпучих материалов, аргентометрическое титрование по Морю и др. Но основной вклад в науку связан с другими, менее известными сегодня, но гораздо более важными работами этого ученого. Именно ему аналитическая химия обязана превращением совокупности несвязанных между собой методик титрования разных веществ в особый, достаточно полный и логично выстроенный раздел химического анализа, требующий единой техники и более или менее единой теории. Это нашло отражение в выпущенной в 1855—1856 гг. Ф. Мором монографии по титриметрическому анализу «Учебник химико-аналитических методов титрования» (рис. 2.7).

В предисловии к книге Ф. Мор подчеркивает, что большинство приводимых далее методик были известны и ранее, они созданы не им, а другими людьми. К сожалению, перечислил он далеко не всех, поэтому многие методики (в частности, аргентометрическое титрование га-

логенидов с хроматом калия как индикатором, изобретенное Леволем) стали считать созданными самим Ф. Мором. В то же время Ф. Мор перед опубликованием своими руками проверил все известные методики, многие существенно усовершенствовал, а другие заменил собственными, например хроматометрическими. Кроме хроматометрии Ф. Мор

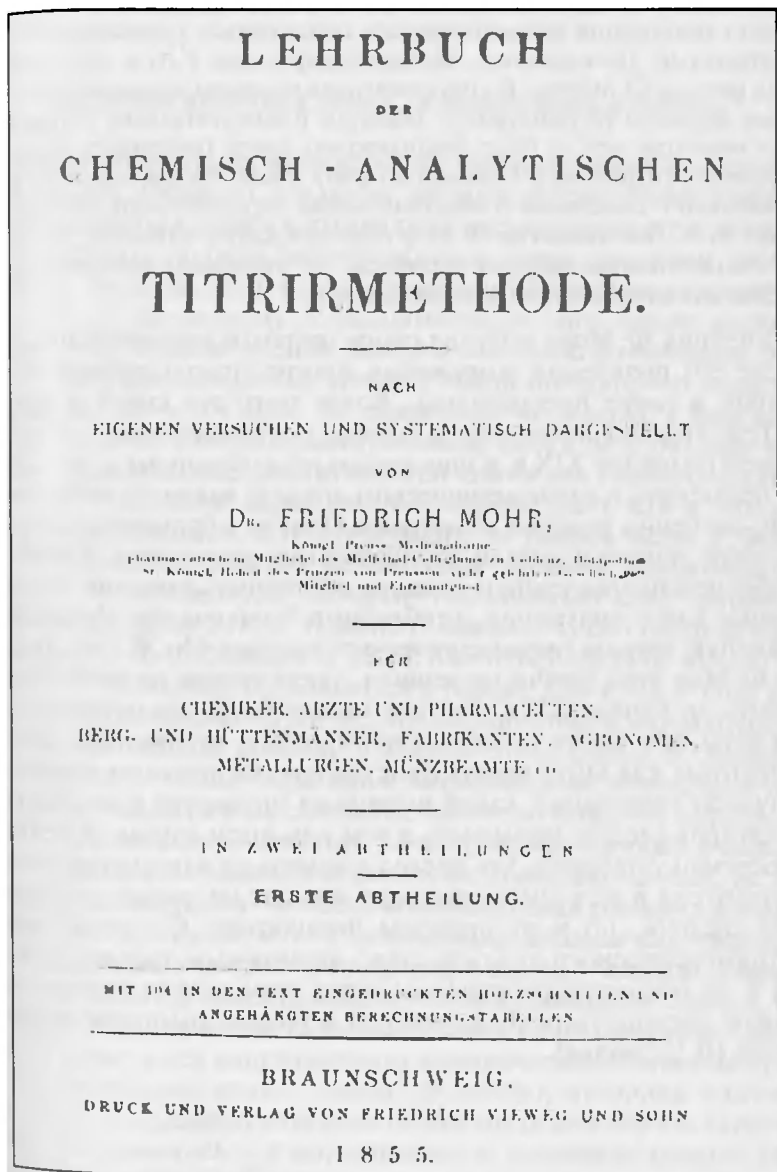


Рис. 2.7. Титульный лист книги Ф. Мора  
«Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode» (1855)

создал метод арсенитометрии, значительно развил метод иодатометрии и разработал перманганатометрические методики определения растворенного в воде кислорода и органических восстановителей.

Все методики объемного анализа были изложены Ф. Мором единообразно с использованием единой терминологии, приведены уравнения химических реакций (были ли они верными, это уже другой вопрос). Для расчета результатов рекомендовалось пользоваться нормальными концентрациями. По-видимому, знаменитая формула  $V_1 N_1 = V_2 N_2$  впервые была введена Ф. Мором. В книге популяризированы малоизвестные в то время варианты титриметрии — обратное и заместительное титрования. С их помощью можно было анализировать смеси (например, отдельно определять гидроксид и карбонат натрия). Рассмотрены и методы предварительного окисления и восстановления определяемого компонента. Вслед за Ж.Гей-Люссаком Ф. Мор обращал особое внимание на способы стандартизации рабочих растворов, он предложил стандартные вещества для алкалиметрии и редоксметрии.

Учебник Ф. Мора получил самое широкое распространение, и после его появления возражения против использования титриметрии в науке прекратились. Более того, эта книга и пример Ж.Гей-Люссака подтолкнули многих университетских ученых во второй половине XIX в. к поисковым исследованиям — не удастся ли применить в титриметрическом анализе какие-то новые реакции, особенно реакции осаждения. Однако в большинстве случаев такие попытки давали отрицательные результаты. Очевидно, чтобы целенаправленно и успешно отыскивать реакции, перспективные для титриметрии, необходимо было создать математизированную теорию титриметрического анализа. Ни Ж.Гей-Люссак, ни Ф. Мор этой задачи не решились, такая теория не была создана вплоть до начала XX в. Без нее нельзя было предвидеть, какие кислоты или какие восстановители можно оттитровать данным титрантом, как будет влиять присутствие посторонних веществ на результат титрования, какой именно из множества известных индикаторов следует применять в том или ином случае. А ведь еще Т. Бергман установил, что расход кислоты на изменение окраски индикатора в щелочном растворе зависит не только от количества щелочи, но и от природы индикатора! Создание теории титриметрического анализа стало возможным только в начале XX в. на основе разработанных перед этим теории электролитической диссоциации (С. Аррениус) и теории химических равновесий (В. Оствальд).

# Глава 3

## ФОРМИРОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ КАК НАУКИ

---

### 3.1. Когда возникла наука «аналитическая химия»?

Трудно ответить на вопрос: когда возникла наука «аналитическая химия». Понятно, что наука, которая рассматривает теоретические аспекты химического анализа, систематизирует и развивает его методы, должна была сложиться позже, чем сами методы анализа. Но когда именно это произошло? Историки отвечают на этот вопрос по-разному в зависимости от того, какие научные достижения и какие ученые кажутся им особо значимыми. Так, один из первых историков химии Г. Копп полагал, что наша наука появилась в XVIII в., ее создателем он считал Т. Бергмана. Отечественный историк аналитической химии А. Х. Баталин временем формирования аналитической химии как самостоятельной отрасли химической науки называл первую треть XIX в. Многие историки (например, А. М. Цукерман), не умаляя заслуг Р. Бойля или Т. Бергмана, считали основателем научной аналитической химии К. Р. Фрезениуса, который опубликовал свои основные труды в середине XIX в. Наконец, немалое число специалистов (например, П. И. Вальден и И. М. Кольтофф) делали акцент на работах В. Оствальда, относящихся к рубежу XIX и XX в. Они указывали, что до физико-химического обоснования и математизации химических методов анализа (а именно это и сделал В. Оствальд) аналитическая химия была лишь эмпирическим искусством распознавать вещества и их составные части, но никак не наукой...

Чтобы однозначно ответить на вопрос, вынесенный в заголовок, пришлось бы вначале ответить на несколько других, не менее трудных вопросов. Что есть «аналитическая химия» и в чем ее отличие от других наук и от химического анализа как вида деятельности? (Этот вопрос обсуждается в гл. 10.) Что есть «наука» вообще и какие формализуемые признаки позволяют сказать, что некая частная наука уже сложилась, стала самостоятельной областью, а не осталась конгломератом эмпирических знаний или разделом какой-либо другой науки? Вероятно, историки химии и науковеды по-разному отвечали на эти трудные вопросы (либо не очень задумывались о них), а потому и указывали разные даты возникновения нашей науки.

Можно выделить ряд признаков хорошо развитой научной дисциплины.

- Наличие определенных сфер человеческой деятельности или явлений природы, общепризнанных в качестве объекта исследований науки с данным названием.

- Достаточно большой объем специфических знаний (фактов и закономерностей), полученных и осмысленных данной наукой и составляющих ее исключительную принадлежность.

- Установившийся в этой науке особый подход к изучению своего объекта; набор средств исследования; специфическое для данной науки соотношение между разными средствами исследования (например, соотношение логического анализа, пассивного наблюдения и активного эксперимента).

- Наличие собственного понятийного аппарата и, если это возможно, собственного математического аппарата; развитие сменяющих друг друга гипотез и теорий.

- Формирование международного сообщества исследователей в данной области, имеющего свои средства и каналы коммуникации (например, конференции, научные журналы, ассоциации и т.п.). При этом исследователи считают себя членами единого сообщества, имеющего общую цель.

- Особая профессиональная подготовка исследователей в данной области; формирование устойчивых научных школ, на протяжении относительно долгого времени развивающих базовые идеи и традиции своих основателей (крупных ученых).

- Сложившаяся и записанная история успехов и неудач исследователей, возможность прогнозирования дальнейшего развития исследований.

Нередко сформировавшейся научной дисциплине соответствует одноименная учебная дисциплина, иногда появляются и какие-либо организационные структуры (кафедры, институты, системы аттестации исследователей и т.п.), но это не обязательно. Более детально и строго эти (а также другие) признаки самостоятельной научной дисциплины рассмотрены в книге науковеда Э. М. Мирского «Междисциплинарные исследования и дисциплинарная организация науки» (М.: Наука, 1989).

Если рассматривать историю аналитической химии с учетом перечисленных выше признаков, можно прийти к выводу о том, что формированию нашей науки отвечает весьма длительный период. Сам термин «аналитическая химия» для обозначения специальной отрасли химии, занимающейся исследованием состава веществ, стали использовать еще в XVIII в. Некоторые историки считают, что впервые этот термин появился еще в учебнике Н. Лемери (1685), другие ссылаются на книгу П. Макера (1766), третьи считают, что в современном смысле понятие «аналитическая химия» начал употреблять лишь В. Лампадиус (1801). К этому времени уже был накоплен немалый объем специфических знаний, появились общепринятые методики исследования, монографии и даже учебники; сменяли и дополняли друг друга различные гипотезы и теории, прямо относящиеся к анализу. Формирование особых средств коммуникации, в частности научных журналов, где публиковались статьи химиков-аналитиков, также началось еще в



XVIII в., но первый специализированный научный журнал по аналитической химии появился позднее — в 1862 г. Это был издаваемый К. Р. Фрезениусом журнал «Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie». Интересно, что на протяжении жизни пяти следующих поколений этот журнал редактировали потомки К. Р. Фрезениуса — химики-аналитики, в основном носившие ту же фамилию, что и их знаменитый предок. Аналитическую химию как учебную дисциплину стали преподавать в университетах в начале XIX в. В середине XIX в. сформировались научные школы (Й. Я. Берцелиуса, Ж. Гей-Люссака, Ю. Либиха, Р. Бунзена и др.). В XIX в. у аналитической химии появились и свои историографы. Однако систематизация накопленных знаний сильно затянулась. Понятийный аппарат, перечни возможных видов анализа, объектов анализа и объектов определения оказались сформированными только к началу XX в. Особый математический аппарат аналитической химии (хеометрика) стал интенсивно развиваться только во второй половине XX в. Перечень методов анализа нельзя считать завершенным и ныне, а ведь аналитическая химия — прежде всего наука о методах. Пока что недостаточно развита и система критериев, необходимая для объективного сопоставления методов и отбора лучших методик.

Если дата выпуска конкретного аналитического прибора обычно известна с точностью до одного дня или хотя бы года, то период создания аналитического метода растягивается на несколько лет или, как в случае титриметрии, — на десятилетия. Если же говорить о формировании тех или иных наук, то зачастую трудно указать даже век. Нам представляется, что формирование аналитической химии охватывает два с половиной столетия — от Р. Бойля и Т. Бергмана до В. Оствальда и И. М. Кольтгофа. Внутри этого большого временного отрезка можно выделить три периода:

- возникновение аналитической химии (конец XVII — начало XVIII вв.);
- превращение аналитической химии в отдельную отрасль химической науки (конец XVIII — середина XIX вв.);
- систематизация накопленных знаний и формирование теоретических основ аналитической химии (вторая половина XIX — начало XX вв.).

Аналитическую химию середины XX в. уже можно считать хорошо развитой наукой, но ее предмет, теоретические основы и понятийный аппарат существенно менялись и в XX в.; несомненно, они будут меняться и в будущем. Следовательно, формирование аналитической химии как науки и сегодня нельзя считать абсолютно законченным. Завершение развития означало бы прекращение исследований и гибель науки!

Формирование новых наук всегда происходит спонтанно: без заранее намеченной программы, без координации исследований,

специального финансирования и отчетности — и тем не менее вполне эффективно. История успешного развития аналитической химии может быть примером воплощения общей логики развития науки — от наблюдений к эксперименту, от эксперимента к гипотезам и математическим моделям, а также от разрозненных фактов к частным закономерностям и гипотезам и далее к относительно универсальным теориям и практическому применению выводов и рекомендаций.

Возникновение и развитие аналитической химии можно объяснить внутренними и внешними факторами. Очень важным стимулом является внутренняя логика развития науки, реализующей неудержимое стремление человечества к всестороннему познанию окружающего мира, в частности — к познанию природы веществ. Математик А. Пуанкаре писал, что ученый изучает природу не потому, что это полезно; он изучает ее потому, что это доставляет ему удовольствие. Новые химические элементы, а иногда и новые методы анализа открывали не ради их будущего практического применения, а лишь добываясь правильного и по возможности полного ответа на вечный, естественный для человека, даже детский вопрос: из чего же состоят все тела окружающей нас природы и мы сами. Однако эмпирические и разрозненные методы установления состава веществ оказывались недостаточно эффективными. Потребовалось осмысление каждого метода, сопоставление их принципов и возможностей, а затем и оптимизация системы методов. Это и было объективно реализовано путем создания новой науки — аналитической химии.

Другой стимул, определявший возникновение и развитие не только химического анализа, но и его теоретических основ — это непосредственные потребности общества, связанные прежде всего с развитием промышленности. Для этого стало необходимым создание подходящих методик анализа сырья (вначале минералов и сплавов, а затем и органических веществ), разработка химико-аналитических способов контроля технологических процессов, приемов оценки качества готовой продукции и т.п. В дальнейшем потребовалось не только создание новых методик анализа постоянно расширяющегося круга объектов, но и повышение точности, чувствительности, селективности и экспрессности известных методик. В качестве примера можно привести данные литературы по минимальной относительной погрешности определений, достигавшейся в разные годы XX в., а также данные по пределам обнаружения.

Невозможность достичь желаемых показателей в рамках известных методов анализа приводила к необходимости создания принципиально новых методов. Несомненно, Ф.Энгельс был прав, указывая на технические потребности общества как на основной фактор развития любой науки, более важный, чем десяток университетов. Не случайно быстрое развитие химического анализа и его теоретических аспектов происходило именно в годы промышленной революции и именно в тех европейских странах, которые лидировали в развитии промышленного производства (Англия, Франция, Швеция, позднее — Германия, еще позднее — США и СССР).

Соотношение значимости двух указанных факторов (стимулов) развития нашей науки не являлось неизменным. Внутренняя логика развития науки и любознательность ученых-энтузиастов были более характерны для начального периода развития аналитической химии. Иногда новые методы анализа предлагались учеными задолго до того, как в них возникала практическая потребность. Разумеется, потребности промышленности и торговли и в тот период были мощным стимулом развития аналитической химии, можно указать хотя бы на историю возникновения титриметрического анализа (см. гл. 2). Роль второго фактора постепенно усиливалась. Практические потребности расширились, вышли за рамки сферы промышленного производства. Свои химико-аналитические проблемы начали выдвигать смежные области науки, сельское хозяйство, медицина, военное дело, еще позднее выявились исключительно сложные и важные проблемы, связанные с сохранением окружающей среды. В XX в. предприятия или государство стали планировать, заказывать и финансировать конкретные химико-аналитические исследования, чтобы обеспечить решение каких-либо важных проблем. Другой вариант — создание специальных лабораторий или институтов для проведения исследований по актуальной (важной для государства или для данной фирмы) научной тематике.

Ярким примером могут быть исследования по аналитической химии урана, тория, циркония, гафния и некоторых других элементов, выполненные в США для реализации Манхэттенского проекта, т.е. для создания ядерного оружия. Аналогичные заказные исследования в то же время вели и советские аналитики.

Оба фактора — и внутренняя логика развития науки, и потребности практики — обуславливают развитие аналитической химии в одном направлении (расширение круга объектов определения, создание более чувствительных методов и т.п.). Однако постепенное усиление роли внешнего фактора, способствуя развитию нашей науки в целом, зачастую препятствует развитию ее общетеоретических аспектов (на эти исследования не всегда находится заказчик!). Общая теория анализа, равно пригодная и для физических, и для химических, и для любых других методов анализа, начинает складываться лишь в конце XX в.

Подчеркнем, что теоретические основы аналитической химии создавались в XIX в. в виде *теории химических методов анализа*. Других методов тогда практически не было, поэтому о необходимости создания более общей теории в то время еще не задумывались. Развитие теоретических основ химических методов анализа во второй половине XIX в. и в XX в. рассматривается далее.

### 3.2. Необходимость теоретического обоснования химических методов анализа

Систематизация и обобщение эмпирических знаний в области химических методов анализа. Эту задачу в 40—60-е гг. XIX в. начал решать выдающийся немецкий химик-аналитик Карл Ремигиус



Карл Ремигиус  
Фрезениус  
(1818 — 1897)

Фрезениус. Он был одним из учеников Ю. Либиха, позже стал профессором в Висбадене. Успехи К. Р. Фрезениуса как систематизатора и организатора аналитической химии были тесно связаны с его преподавательской деятельностью. В 40—70-е гг. XIX в. он руководил собственной химико-аналитической лабораторией, принимавшей заказы на проведение анализов. Там же работали студенты и практиканты, специализируясь в качестве химиков-аналитиков. Впоследствии лаборатория Фрезениуса превратилась в химико-аналитический институт прикладного характера.

Еще студентом К. Р. Фрезениус написал небольшую книгу «Руководство к качественному химическому анализу». Когда книга вышла из печати в первый раз, автору было всего 23 года. При жизни К. Р. Фрезениуса она 16 раз переиздавалась, была переведена на все основные европейские языки. Какие-либо фактические открытия в книге не приводились, для анализа исследуемой пробы применяли те же групповые реагенты, что предлагал Г. Розе (см. гл. 2). Однако молодой автор по-новому излагал и по-новому обосновывал систематический ход качественного анализа неорганического вещества. Он разделил все распространенные в природе элементы (точнее, их соединения) на шесть последовательно осаждаемых групп, а в некоторых случаях выделял внутри них подгруппы. Группировка элементов по Фрезениусу приблизительно совпадает с современной аналитической классификацией катионов, так как основана на том же эмпирическом признаке — различии в растворимости сульфидов разных металлов. К. Р. Фрезениус связывал свою классификацию элементов с идеями Й. Я. Берцелиуса об электрохимическом дуализме (рис. 3.1).

Подобным же образом К. Р. Фрезениус обобщил и систематизировал работы своих предшественников в области количественного (гравиметрического) анализа. В книге, посвященной этому вопросу, он сначала разъясняет цели, задачи и способы проведения количественного анализа, затем последовательно рассматривает различные операции, проводимые в ходе такого анализа (растворение, осаждение, прокаливание, взвешивание и т.п.). Очень важно, что автор обсуждает и сравнивает разные способы определения каждого элемента, сопоставляет достоинства и недостатки различных осадков и весовых форм, формулирует общие требования к ним. Материал сгруппирован по аналитическим группам элементов (тем же, что и в качественном анализе). Рассмотрены возможные источники погрешностей, влияние посторонних веществ и способы его устранения. Отобрав из множества известных методик определения того или иного элемента лучшие, автор приводит их описание (с уравнениями реакций, со всеми необходимыми ссылками, комментариями, основанными на собственном опыте). Для расчета результатов

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ КАЧЕСТВЕННАЯ ХИМИЯ,

ИЛИ

УЧЕБНОЕ О ПРОИЗВОДСТВАХЪ, РЕАГЕНЦИЯХЪ, ОТНО-  
ШЕНИИ ИЗВѢСТНЫХЪ ТѢЛЪ КЪ РЕАКТИВАМЪ

И

СИСТЕМАТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО КЪ ОТКРЫТИЮ ВЪ ПРОСТЫХЪ И СЛОЖНЫХЪ  
СОЕДИНЕНИЯХЪ, ТѢЛЪ, ВЕСЬМА ЧАСТО ВСТРѢЧАЮЩИХСЯ ВЪ АПТЕКѢ,  
ХУДОЖЕСТВАХЪ, ПРОМЫСЛАХЪ И ХОЗЯЙСТВѢ.

## ДЛЯ НАЧИНАЮЩИХЪ

СОСТАВИЛЪ

Др. К. Рихтеръ Фрезениусъ

Профессоръ Химіи и Физики въ Висбаденѣ.

Переводъ съ Пильмезкаго пятаго изданія.

ВЪ ДВУХЪ ЧАСТЯХЪ.

ПЕРВАЯ ЧАСТЬ.



САНКТ-ПЕТЕРБУРГЪ.

ПЕЧАТАНО ВЪ ТИПОГРАФИИ КАРЛА КРАЙЯ.

1848.

Рис. 3.1. Титульный лист русского перевода книги К. Р. Фрезениуса «Аналитическая качественная химия» (1848)

гравиметрического анализа применены именно уравнения реакций, а не эмпирические факторы. В последнем разделе описаны методы гравиметрического и частично титриметрического определения тех же элементов в конкретных объектах анализа.

Эту книгу К. Р. Фрезениуса дополняли появившиеся в тот же период обобщающие руководства Ф. Мора по титриметрическому анализу и Ю. Либиха по элементному анализу органических веществ.

Следует подчеркнуть, что предшественники К. Р. Фрезениуса решали конкретные аналитические задачи, создавали новые методы или методики. Он же систематизировал, обобщал и сопоставлял результаты, ранее полученные разными авторами. Тем самым «великий систематизатор» решал не менее важную задачу — он формулировал общие аналитические принципы и намечал пути их реализации в частных методиках качественного и количественного анализа неорганических веществ\*. В книгах К. Р. Фрезениуса (рис. 3.1) аналитическая химия выглядит не искусством или ремеслом, а серьезной наукой, правда, чисто описательной, подобной ботанике или зоологии. К сожалению, этой науке не хватало теоретических обоснований и закономерностей, знание которых позволило бы конструировать новые и оптимизировать известные методики анализа. Недостаточное развитие теории тормозило дальнейшее совершенствование химических методов анализа.

**Критика современниками аналитической химии как описательной науки.** Во второй половине XIX в. аналитическая химия потеряла свое прежнее безусловное лидерство среди других химических наук. Это произошло не потому, что прекратились оригинальные исследования или перевелись выдающиеся химики-аналитики. Правда, выдающиеся ученые в те времена не вели исследования только в области химического анализа, их имена принадлежат химии в целом. Причиной отставания аналитической химии стало то, что другие химические науки, получив необходимый фундамент в виде атомно-молекулярного учения и используя для своего развития только что созданные химические методы анализа, начали интенсивно развиваться. На основе Периодического закона стало возможно прогнозировать свойства еще не открытых химических элементов и объяснять закономерности в изменении свойств элементов и их соединений. За сравнительно короткий срок и органическая, и физическая химия достигли поразительных результатов, причем достижения этих наук лежали не столько в практической плоскости, сколько в области теории. Можно указать на открытие и научное объяснение явлений гомологии и изомерии, формирование теории строения органических соединений (Э. Франкланд, А. М. Бутлеров, Ф. Кекуле, Я. Вант-Гофф), а также на применение этой теории для направленного синтеза органических веществ и прогнозирования их свойств. Еще более впечатляющими были достижения физикохимиков. В частности, им удалось решить вековую проблему количественной оцен-

\* Германская химическая фирма «Merck» учредила в конце XX в. премию им. К. Р. Фрезениуса, присуждаемую раз в два года молодым ученым за выдающиеся работы по аналитической химии.

ки химического сродства (Дж. Гиббс). Были глубоко изучены явления, протекающие при растворении веществ и при пропускании тока через раствор. Удавалось как-то объяснять даже такое загадочное явление, как катализ.

На этом фоне достижения аналитиков в области химических методов анализа казались весьма скромными, а сами методы — чисто эмпирическими. Даже К. Р. Фрезениусу не удавалось прогнозировать возможность обнаружения или количественного определения какого-либо вещества тем или иным методом, а priori подбирать подходящие реагенты и индикаторы или, тем более, оптимизировать конкретную методику анализа. В большинстве случаев оставались неизвестными уравнения реакций, на которых основывались те или иные методики. Было заметно, что методы анализа во многом базируются на предположениях, что в них практически не применяется современная математика. А ведь в XIX в. уже появилось убеждение в огромной важности математики для любой науки; популярной стала довольно спорная мысль о том, что каждая наука является наукой лишь в той мере, в какой она использует достижения математики.

Еще А. Л. Лавуазье писал: «Я приучился к той строгости рассуждений, которой отличаются труды математиков. Они никогда не доказывают какого-либо предложения, не доказав предшествующего ему. Все в этих трудах увязано, все сцеплено друг с другом... Совершенно иной подход существовал в химии. С первых же шагов начинали предполагать, вместо того, чтобы доказывать!!»\*. Упрек более всего относился к аналитической химии. В середине XIX в. справедливо считали, что аналитический методы возникли на почве инстинктивных или совершенно случайных, а не строго научных изысканий. А позднее В. Оствальд замечал, что научная разработка аналитической химии находится в разительном противоречии с тем развитием, которое испытала ее техника; она ограничивается, даже в лучших работах, почти исключительно изложением уравнений реакций, которым последние должны следовать в предельных идеальных случаях\*\*. Особенно доставалось аналитической химии как учебной дисциплине; так, Л. В. Писаржевский писал, что большинство учебников по аналитической химии представляли собой лишь сборники рецептов без всякой теоретической подкладки.

Необходимость развития теоретических аспектов аналитической химии стала очевидной к концу XIX в. Предпосылками достижения этой цели были:

- применение в науке (первоначально в физике) экспериментального метода, точных количественных измерений, математических методов и моделей;

\* Цит. по кн.: Дорфман Я. Г. Лавуазье. — М.: Изд-во АН СССР, 1962.

\*\* Цит. по кн.: Родный Н. И., Соловьев Ю. И. Вильгельм Оствальд. — М.: Наука, 1973.

- накопление общехимических знаний о свойствах веществ и их превращениях, развитие атомно-молекулярного учения и создание основных химических законов;

- довольно высокий уровень эмпирического развития классических методов химического анализа.

Теоретический фундамент химических методов анализа не мог быть создан без привлечения и творческого применения более универсальных теорий.

Напомним важнейшие достижения естествознания, на основе которых на рубеже XIX и XX в. создавались теоретические основы химических методов анализа.

**Атомно-молекулярная теория.** Атомистические представления древних были воскрешены в эпоху Возрождения (Декарт), развиты Р. Бойлем, Н. Лемери, М. В. Ломоносовым, А. Авогадро (идея о молекулах), Дж. Дальтоном (понятие атомного веса), Й. Я. Берцелиусом (предположение о наличии электрических зарядов у атомов, объясняющее существование межатомных связей и др.). Атомно-молекулярная гипотеза не имела прямого экспериментального подтверждения, но на ее основе можно было объяснить закон сохранения суммарной массы веществ при протекании химических реакций, закон постоянства состава химических соединений. После 1860 г. (Международный съезд химиков в Карлсруэ) эта гипотеза стала общепризнанной. Позднее атомно-молекулярная теория выдержала кризис, связанный с исследованиями радиоактивности (атомы перестали быть неделимыми, но не исчезли). Атомно-молекулярное учение издавна положительно принималось химиками-аналитиками, но, как показал пример К. Р. Фрезениуса, одного этого учения было недостаточно, чтобы теоретически обосновать химические методы анализа.

**Периодический закон.** Созданные Д. И. Менделеевым в 1869 г. Периодический закон и Периодическая таблица химических элементов, несомненно, имели огромное значение для развития аналитической химии, для ее теоретического обоснования. Поиск новых элементов (объектов обнаружения и количественного определения) получил основы. Стало ясно, какие элементы уже известны и исследованы, а какие еще предстоит отыскать, можно было даже обоснованно предполагать, где и как следует искать эти элементы. Стало возможно прогнозировать химико-аналитические свойства элементов и их соединений (например, кислотно-основные и окислительно-восстановительные). Теперь можно было думать, что аналитическая классификация элементов по Фрезениусу не является искусственной, связанной всего лишь с растворимостью случайно выбранного ряда соединений (сульфидов); эта классификация отражает свойства элементов, в значительной степени определяемые положением элементов в Периодической таблице. Довольно сложную взаимосвязь аналитических свойств элементов с Периодическим законом с большим или меньшим успехом исследовали и в XX в. (Н. И. Блок и др.). Вместе с тем не следует переоценивать значение Периодического закона для аналитической химии — вне сферы его влияния оставалась важная ее часть: анализ органических веществ. Кроме того, в химических



методах анализа реакции практически всегда проводятся в растворах, а влияние растворителя на свойства растворенных веществ существенно осложняет и маскирует периодические закономерности в изменении свойств этих веществ. Поэтому попытки построить «естественную» аналитическую классификацию элементов (разделять элементы прямо по подгруппам Периодической таблицы) оказались неудачными. В целом появление Периодического закона при всей его значимости для химии и других наук не привело к коренному изменению характера нашей науки.

**Теория электролитической диссоциации.** Сформулированная в 1883—1887 гг. шведским исследователем Сванте Аррениусом гипотеза об электролитической диссоциации растворенных веществ в водных растворах поначалу не привлекла большого внимания химиков вообще и химиков-аналитиков в частности. После того как гипотеза была развита В. Оствальдом, а затем полностью подтверждена экспериментами Я. Вант-Гоффа, она превратилась в стройную теорию, полностью изменившую представления химиков о характере реакций, протекающих в водных растворах. Тем не менее большинство химиков резко возражали против этой теории, не верили в реальное существование ионов в растворах. И не только из-за необычности этой идеи, но и потому, что теория Аррениуса действительно имела немало слабых мест (недооценка химической активности растворителя, упрощенный подход к кислотно-основным процессам и т. п.). На ранних этапах своего развития теория Аррениуса была чисто «физической». Химики-аналитики не принимали ее до начала XX в.

**Термодинамика и учение о химических и фазовых равновесиях.** Термодинамический подход позволил в 1870 г. вывести закон действующих масс (А. Ф. Горстман), который ранее уже был установлен в экспериментах К. М. Гульдберга и П. Вааге (1867), но не был известен подавляющему большинству химиков из-за первоначального опубликования работы на норвежском языке. Термодинамика объяснила не только фазовые, но и химические равновесия. Возникновение химической термодинамики связано с именем Дж. У. Гиббса (1870-е гг.). Появилась возможность рассчитывать константы равновесий при любой температуре (из экспериментальных данных по энтальпиям и энтропиям реакций) и, что было наиболее важно для аналитиков, давать рекомендации для управления равновесиями в растворах. Не случайно, что один из основателей современной физической химии и, в частности, теории химических равновесий — Вильгельм Оствальд в 1894 г. выпустил книгу с многообещающим названием «Научные основы аналитической химии».

### **3.3. Разработка теории химических методов анализа В. Оствальдом и его школой**

В. Оствальд очень многое сделал для теоретического обоснования химических методов анализа. Его книга «Научные основы аналитической химии» стала фундаментом теории тогдашней аналитической химии.



Вильгельм Оствальд  
(1853 — 1932)

Вильгельм Оствальд родился и вырос в Российской империи, в Риге. Он был «русским немцем», сыном ремесленника. Учился в многонациональном университете в Дерпте (ныне г. Тарту в Эстонии). После успешного окончания университета был оставлен там же работать в качестве преподавателя и начал читать лекционные курсы по общей и физической химии. После успешной защиты магистерской и докторской диссертаций В. Оствальд стал профессором Рижского политехнического института. Проведенные там исследования в области кислотного катализа принесли ему международное признание, а затем и приглашение переехать в Германию (1887), занять кафедру

в Лейпцигском университете. В. Оствальд сформировал там замечательную научную школу. Этому способствовали его личные качества: он был доброжелательным и общительным человеком, умел распознавать талантливых людей и тактично помогать им. Ассистентами Оствальда были С. Аррениус и В. Нернст — будущие Нобелевские лауреаты. За 20 лет из лейпцигской лаборатории Оствальда вышло более 60 ученых, ставших руководителями химических кафедр и институтов во многих странах.

Научные интересы Оствальда были очень разносторонними, а результаты исследований — весьма впечатляющими. Обладая большим опытом экспериментальной работы, В. Оствальд (по его словам) имел мало склонности к экспериментированию, предпочитая теоретические исследования и писательский труд. За свою жизнь он написал 77 книг, в том числе 27 монографий и ряд учебников, более 300 статей. Основал (вместе с Я. Вант-Гоффом) и долгие годы редактировал один из первых научных журналов по физической химии, издавал серию книг «Классики точных наук». Создал и много лет возглавлял один из первых в мире научно-исследовательских институтов современного типа — Институт физической химии в Лейпциге.

Нобелевскую премию В. Оствальд получил в 1909 г. за работы в области катализа. Среди научных достижений Оствальда — теория кислотного катализа, технология каталитического окисления аммиака в азотную кислоту, многочисленные работы по кинетике каталитических реакций. Не менее важными были результаты исследований по химическим равновесиям в растворах. Безоговорочно поддержав своим авторитетом гипотезу малоизвестного в то время шведского физика, 25-летнего Сванте Аррениуса, В. Оствальд существенно дополнил ее. В частности, он сформулировал знаменитый закон разбавления, выдвинул идею о ступенчатом характере диссоциации, изучил закономерности ступенчатой диссоциации веществ разной структуры. Именно В. Оствальдом было получено точное значение ионного произведения воды и составлены таблицы констант диссоциации слабых электролитов. Чтобы создать эти таблицы, В. Оствальду и его сотрудникам пришлось выпол-

нить огромное количество экспериментов; только за один год ими были исследованы растворы 240 слабых кислот и множества других соединений.

Для В. Оствальда была характерна творческая увлеченность: поверив в какую-либо идею, он страстно отстаивал, развивал и пропагандировал ее. Так было с теорией электролитической диссоциации, с химической термодинамикой; так было и с его длительным увлечением новейшими вариантами позитивистской философии, так называемым энергетизмом. Философские труды Оствальда были написаны весьма ярко и пользовались широкой известностью, но они не были поддержаны большинством его коллег и даже друзьями (С. Аррениусом, Я. Вант-Гоффом и др.). Хотя бы потому, что в годы увлечения «энергетизмом» (1895—1908) В. Оствальд стал отрицать реальное существование атомов, молекул и даже ионов, которые сам же всего десятилетие назад вводил в химию. Атомно-молекулярные представления в эти годы он рассматривал лишь как привычную гипотезу, устаревшую после создания термодинамики и не подтвержденную экспериментом. Вновь «признал» зернистое строение вещества В. Оствальд только после знакомства с результатами новейших исследований броуновского движения (А. Эйнштейн, Ж. Перрен).

В последние годы жизни В. Оствальд сохранял поразительную работоспособность и активность мышления, но уже не в области химии. В эти годы его интересовали теория цветности, психофизиология научного творчества, музыка, история науки, политика и многое другое. Он устраивал выставки своих картин, писал мемуары и даже создал математическую модель, описывающую зависимость настроения человека от разных факторов, в том числе энергетических, и от особенностей личности («уравнение счастья»).

**Исследования В. Оствальда и его школы в области химического анализа.** Естественно, аналитическая химия не могла остаться вне сферы научных интересов столь разностороннего человека. Хотя прикладных исследований в этой области В. Оствальд не вел, он имел первоклассную аналитическую подготовку (унаследовал от своих учителей традиции школы Либиха). В теоретическом аспекте аналитическая химия всегда привлекала его внимание. Реакции, используемые в химических методах анализа, могли стать прекрасным полем для приложения любимых теорий Оствальда — электролитической диссоциации и химического равновесия. По его мнению, физическая химия могла дать теоретический фундамент аналитической химии, во всяком случае той ее части, которая была связана с химическими реакциями.

«Вторжение» В. Оствальда в аналитическую химию относится к первым годам жизни в Германии, оно было весьма настороженно встречено немецкими аналитиками. Ведь речь шла не только о методических, но и о методологических вопросах. В частности, этот «русский профессор» предлагал изменить привычные для аналитиков перечни объектов обнаружения и определения. Так, в

качестве результата анализа минеральной воды аналитики обычно сообщали процентное содержание  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и т. п. По мнению Оствальда, раз на самом деле в воде содержатся те или иные ионы, их и следует обнаруживать и определять, а в качестве результата анализа — указывать содержание соответствующих ионов. Представления Оствальда о химическом равновесии в растворе привели его к мысли о необходимости различать начальные и равновесные концентрации растворенных веществ, различно определять их.

В одной из статей 1889 г. В. Оствальд наметил программу перестройки аналитической химии с учетом достижений современной ему физической химии. На выполнение этой программы потребовалось пять лет. Большая часть результатов была изложена В. Оствальдом в небольшой (187 с.) уже упоминавшейся нами книге «Научные основы аналитической химии» (1894). В предисловии указывалось: «Теорией аналитики обычно пренебрегают, я решил восполнить пробел...». Подход, развитый В. Оствальдом, заключался в последовательном применении к разным методам анализа теории химических и фазовых равновесий.

**Качественный анализ.** Все проводимые в ходе анализа реакции обнаружения элементов в водных растворах были интерпретированы В. Оствальдом как ионные реакции. Были даны рекомендации по целенаправленному смещению равновесия этих реакций (введение большого избытка реагента и т. п.). Обсуждалось влияние скорости реакции, температуры и других факторов на взаимодействие открываемого иона с аналитическим реагентом. Несколько позднее теория качественного анализа была последовательно изложена в аспекте идей Оствальда его учеником В. Бётгером (1902).

**Гравиметрический анализ.** Основное значение имело введенное В. Оствальдом понятие произведения растворимости (ПР). Были определены значения ПР ряда осадков, показана возможность расчета растворимости осадка известной стехиометрии по значению ПР. Теперь аналитикам, разрабатывавшим методики весового анализа, стало ясно, как подбирать концентрацию осадителя для начала и конца осаждения, а также для количественного разделения близких по свойствам ионов. На основании своих расчетов В. Оствальд дал рекомендации по условиям формирования крупнокристаллических осадков, методике их фильтрования и промывки. Позднее эти исследования были продолжены учениками Оствальда: П. П. Веймарн выявил связь условий осаждения с характером получаемого осадка (аморфный или кристаллический), а В. Бётгер разработал методику оценки чувствительности реакций осаждения.

В той же книге В. Оствальд рассмотрел «созревание» осадка в ходе рекристаллизации. Количественная связь растворимости осадка и размера его частиц была выявлена лишь через несколько лет (уравнение Оствальда — Фрейндлиха), но качественные рекомендации по уменьшению загрязнения осадков посторонними примесями были даны уже в книге в 1894 г. Там же обсуждались теоретические аспекты гидролиза, рассматривалось состояние веществ в растворе, обосновывалось применение солей

слабых кислот и оснований для нейтрализации добавляемых кислот и щелочей. Речь фактически шла о механизме действия буферных растворов. Правда, при обсуждении этого вопроса В. Оствальд еще не использовал понятие  $pH$ , оно появилось в химии позднее, но механизм буферного действия был объяснен им совершенно верно.

**Титриметрический анализ.** В этой области большое значение имела оствальдовская ионная теория кислотно-основных индикаторов, которая и сегодня излагается в любом учебнике аналитической химии. В. Оствальд сумел объяснить, почему титрование одной и той же кислоты в присутствии разных индикаторов дает разные результаты. Поскольку сами индикаторы являются кислотами (или основаниями) разной силы, необходимо знать и учитывать константу диссоциации индикатора. Автор рассматривал даже такой сложный случай, как титрование многоосновных кислот. Учитывалось и влияние углекислого газа, растворившегося в титруемом водном растворе. В дальнейшем В. Оствальдом были разработаны важные для практики правила подбора кислотно-основных индикаторов (1897). Позднее теория Оствальда была дополнена хромофорной теорией А. Р. Ганча (1907), а затем обе теории были объединены И. М. Кольтофом (1923).

**Метрологические аспекты анализа.** В книге В. Оствальда «Физико-химические измерения» (1893) затрагивались метрологические аспекты анализа. Хотя речь шла в основном о проведении измерений в ходе научных исследований, автор учил оценивать и сопоставлять погрешности любых измерений, не только прямых, но и косвенных, а такими как раз и являются результаты всех химических анализов. Материал изложен автором с учетом достижений математической статистики и техники измерений. Для химиков-аналитиков той эпохи такой подход был совершенно новым, а рекомендации — очень актуальными. Предшественником В. Оствальда в этой области был, по-видимому, лишь А. Л. Лавуазье, который когда-то писал, что искусство делать выводы из опытов и наблюдений заключается в определении вероятностей и в оценке того, достаточно ли они велики и достаточно ли многочисленны, чтобы представлять собою доказательства; этот вид расчета более сложен и более труден, чем обычно думают. Позднее книга В. Оствальда о технике физико-химических измерений и точности соответствующих расчетов не раз переиздавалась с многочисленными добавлениями его учеников (Р. Лютер и К. Друкер).

**Инструментальные методы анализа.** В. Оствальда интересовали инструментальные методы анализа. В частности, он исследовал спектры поглощения различных растворов в видимой области и на 300 разных системах показал, что окраска раствора электролита в условиях полной диссоциации определяется аддитивным поглощением света его ионами. Большое практическое значение имела идея В. Оствальда, высказанная им в письме к С. Аррениусу еще в 1892 г. Речь шла о возможности прямого потенциометрического определения очень низких концентраций ионов металлов по электродвижущей силе подходящего гальванического элемента. Однако методики прямого потенциометрического анализа реальных объектов появились гораздо позже — уже в XX в.

К сожалению, в отечественных учебниках по аналитической химии имя В. Оствальда упоминается обычно лишь в связи с законом разбавления и теорией индикаторов, другие его теоретические достижения излагаются без ссылок на автора. Но дело не в частностях. Необходимо признать, что именно В. Оствальд и его школа подняли химические методы анализа с эмпирического на более высокий, теоретически обоснованный уровень. Это позволило заранее подбирать оптимальные условия анализа и подходящие реагенты, а также прогнозировать систематические ошибки. Известный российский химик П. И. Вальден писал, что книги В. Оствальда являются настоящим руководством к открытиям по аналитической химии.

Недооценка значимости химико-аналитических (да и других) работ В. Оствальда в нашей стране может быть объяснена двумя относительно случайными обстоятельствами. Во-первых, философские идеи В. Оствальда вызывали ожесточенные споры, в которых его резко критиковали многие известные ученые и общественные деятели. В частности, В. И. Ленин считал Оствальда «очень крупным химиком и очень путаным философом». Отрицательное отношение к философским работам В. Оствальда вольно или невольно переносилось на его творчество в целом. Во-вторых, как один из создателей «физической» теории растворов В. Оствальд резко полемизировал с российскими химиками, преимущественно являвшимися сторонниками «химической» теории растворов (Д. И. Менделеев, Д. П. Коновалов, Н. Н. Бекетов и др.). Обе стороны допускали при этом излишне резкие высказывания. Позднее стало ясно, что по существу ни одна из сторон в этом споре не была полностью права, «химическая» и «физическая» теории растворов сблизились в исследованиях гидратации ионов (И. А. Каблуков), а потом и слились, но отголоски старой полемики все же чувствовались на протяжении всего XX в.

После ухода В. Оствальда в отставку (1906) и прекращения им активных исследований в области химии его ученики и последователи развивали теорию титриметрического анализа, причем они нередко советовались со своим учителем. В частности, были определены константы диссоциации множества индикаторов (Э. Зальм, 1907). Крупным достижением оствальдовской школы стало моделирование процесса титрования в виде кривых нейтрализации (Дж. Гильдебрандт, 1913). На этой основе можно было оценивать возможность титрования сильных и слабых электролитов, рассчитывать пределы разбавления и ошибки, связанные с неточным выбором индикаторов. Большое значение имела монография датчанина Нильса Бьеррума «Теория алкалометрического и ацидиметрического титрования» (1914). В этой книге впервые появилась четкая рекомендация, какие именно кислоты и какие именно основания можно титровать с достаточно высокой точностью.

Н.Бьеррум теоретически доказал, что если константа диссоциации менее  $10^{-10}$ , титрование невозможно даже в относительно концентрированных растворах.

Наибольшее практическое значение для развития аналитической химии в те годы имело изобретение буферных растворов. В теоретическом отношении очень важным было введение понятия «водородный показатель» (рН). Оба новшества появились в результате использования оствальдовских идей о ионных равновесиях, но первыми использовали их не аналитики, а биохимики. В 1900 г. О.Фернбах и Л.Юбен исследовали активность некоторых ферментов при разной кислотности раствора и пришли к выводу, что относительное постоянство активности фермента при добавлении кислот или щелочей объясняется присутствием в том же растворе смеси моно- и дигидрофосфатов («смесь, подобно буферному диску вагона, ослабляет воздействие кислот и оснований»<sup>\*</sup>). Чуть позже венгерский биохимик П.Сили стал специально вводить в исследуемые пробы сыворотки крови буферные растворы с известной и приблизительно постоянной концентрацией водородных ионов. По-видимому, в практике химического анализа ацетатные и аммиачные буферные растворы первым стал применять Б.Фельс (ученик Нернста) в 1904 г.

Исследуя активность ферментов при разной кислотности растворов, датский биохимик Серен Сёренсен в 1909 г. установил, что изменение активности фермента определяется не природой добавляемой кислоты и даже не ее концентрацией, а концентрацией ионов водорода, создаваемой при добавлении кислоты. Расчеты ферментативной активности существенно упрощались, если в качестве аргумента использовали десятичный логарифм концентрации этих ионов, взятый с обратным знаком, т.е. *водородный показатель*. Правда, С.Сёренсен использовал округленные (целочисленные) значения рН. Несколько позднее были разработаны и достаточно точные методы измерения этого показателя. Они были основаны на применении набора цветных кислотно-основных индикаторов или на потенциометрических измерениях. В развитие обоих методов измерения рН существенный вклад внес молодой в ту пору (1921) голландский химик-аналитик Исаак Мориц Кольтгоф (1894—1997). Позднее (1927) он переехал в США, где в течение многих десятилетий был общепризнанным лидером американских химиков-аналитиков.

В 1926 г. И.М.Кольтгоф выпустил прекрасную монографию «Объемный анализ», которая обобщала теоретические основы титриметрического анализа в целом. Она имела для судьбы этого метода столь же важное значение, как в свое время монография Ф.Мора. Впоследствии на базе этой книги И.М.Кольтгоф составил

<sup>\*</sup> Цит. по кн.: *Сабадвари Ф., Робинсон А. История аналитической химии.* — С. 231.



Исаак Мориц  
Кольтгоф  
(1894 — 1997)

двухтомное руководство по титриметрическому анализу, а затем и учебник по аналитической химии для студентов американских университетов.

В предисловии к монографии И. М. Кольтгоф писал: «То, что я осмеливаюсь в предлагаемой книге сводить воедино научные основы объемного анализа, оправдывается возможностью с помощью теоретических знаний не только улучшать известные методы, но и находить новые. Для этого нужно соответствующую реакцию, а также действие индикатора подробно рассмотреть с точки зрения закона действующих масс. Когда система находится в равновесии, математический разбор сравнительно про-

сто определяет возможность титрования, нахождение оптимальных условий, а также ошибок титрования... Таким образом, новые методы не приходится искать чисто эмпирически, а большей частью их можно уже вывести теоретически». Кроме обобщения и экспериментальной проверки результатов, ранее полученных Дж. Гиллебрандтом, Э. Зальмом, Н. Бьеррумом и другими физикохимиками школы В. Оствальда, к которой идейно принадлежал и сам И. М. Кольтгоф, автор выдвинул немало новых положений, подтверждая их расчетами и экспериментами. Был проведен детальный математический анализ кривых титрования (высота скачка, расчет потенциала в точке эквивалентности, критерии раститровывания смесей и т. п.). Сопоставлены ошибки титрования, вызываемые разными факторами. При этом И. М. Кольтгоф считал, что надежные теоретические прогнозы можно делать лишь для реакций нейтрализации, осаждения и комплексообразования. Невысокая скорость достижения равновесия и ступенчатый характер многих процессов окисления — восстановления должны существенно снижать ценность теоретических прогнозов, относящихся к редоксметрии.

Теоретические основы окислительно-восстановительного титрования начал создавать Р. Петерс в 1898 г. Он же проверил в многочисленных экспериментах применимость и правильность знаменитой формулы Нернста (1889), используемой для построения кривых редоксметрического титрования. В той же области успешно работали Ф. Кротоджино (реальные потенциалы, влияние  $pH$ ) и другие авторы. Работы самого Кольтгофа в области редоксметрии также были связаны с уравнением Нернста, но автор детально рассмотрел кинетические аспекты редокс-процессов, в том числе каталитические эффекты и индуцированные реакции, исследовал факторы, влияющие на потенциал в точке эквивалентности. В других своих работах (см. гл. 4) И. М. Кольтгоф фактически создал теорию потенциометрического и амперометрического титрования. Да и сами термины «потенциометрическое титрова-



ние» и «амперометрическое титрование» были введены в науку именно им. Сопоставляя книгу И. М. Кольтофа по теории титриметрического анализа с соответствующими разделами сегодняшних учебников по аналитической химии, можно лишь удивляться, насколько современными кажутся содержание и стиль книги, написанной 80 лет назад.

### **3.4. Применение органических реагентов и неводных растворителей**

Быстрое развитие химических методов анализа в XX в. не следует считать следствием единственного события — применения теории ионных равновесий (при всей важности этого фактора). В начале XX в. почти такую же важную роль сыграли и другие факторы, прежде всего достижения органической и координационной химии. Пути использования этих достижений в анализе были и остаются весьма многообразными. Мы рассмотрим лишь два аспекта: использование органических реагентов и применение неводных (органических) растворителей.

**Органические реагенты.** В XIX в. для проведения анализа применяли в основном неорганические реактивы. Исключений было немного. Прежде всего следует отметить кислотно-основные индикаторы (природные, а в конце XIX в. — и синтетические). В иодометрии в качестве индикатора использовали крахмал, в других редоксиметрических методах — индиго и дифениламин (см. гл. 2). В качестве осадителя, например кальция, применяли щавелевую кислоту (К. Шееле) и ее соли. Для осаждения ряда металлов П. Н. Ахматов применил ксантогенаты (1870). Ю. Либих предложил определять кислород по его взаимодействию с раствором органического восстановителя — пирогаллола, однако этот реактив, как и щавелевая кислота, не был специфическим. Первыми специфическими органическими реактивами многие считали 1-нитрозо-2-нафтол (реактив Ильинского) и диметилглиоксим (реактив Чугаева), которые были предложены в 1885 и 1905 г. для обнаружения и количественного определения соответственно кобальта и никеля. Однако это не совсем так. Исторически первым специфическим реагентом был, по-видимому, реактив Грисса (смесь 1-нафтиламина и сульфаниловой кислоты), который с 1879 г. применяли для обнаружения нитритов, а затем и для количественного (колориметрического) определения нитритов и нитратов. Реакция диазотирования, лежащая в основе метода Грисса, была позднее детально изучена венгерским исследователем Л. Илошваем. В XX в. ту же реакцию стали применять и для определения многих органических веществ, например фенолов.

Бурное развитие органической химии в конце XIX в. позволяло надеяться, что вскоре будут найдены и другие специфические



Лев Александрович  
Чугаев  
(1873—1922)

реакции органического синтеза, которые можно будет применять в анализе, подобно реакции Грисса — Илошвая. Этого не произошло. Лишь немногие из таких реакций обладали подходящими характеристиками: высокой чувствительностью, специфичностью, высоким выходом продукта, быстрым установлением равновесия и т. п. Их преимущественно стали использовать в функциональном анализе органических веществ (с фотометрическим определением).

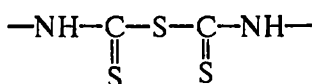
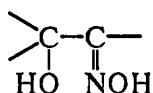
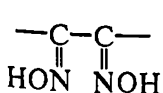
Значительно большее применение, особенно в неорганическом анализе, нашли органические реактивы другого типа, а

именно те, которые при взаимодействии с ионами металлов дают комплексные соединения, входя в них в качестве лигандов. Реактивы Ахматова, Ильинского и Чугаева как раз и стали первыми реактивами этого типа (если не считать известных со времен Плиния аналитических реагентов природного происхождения). Разобраться в механизме взаимодействия ионов металлов с органическими реактивами лигандного типа оказалось возможным после появления координационной теории, объяснившей строение комплексных соединений. Как известно, эта теория была создана выдающимся швейцарским химиком Альфредом Вернером в период 1893—1905 гг. Вначале координационную теорию никак не связывали с аналитической химией, и только эффектная работа Л. А. Чугаева, в которой исследовалось взаимодействие ионов никеля с диметилглиоксимом, показала всю важность этой теории для целенаправленного поиска новых аналитических реагентов. А. Х. Баталин писал, что роль Л. А. Чугаева заключалась не только в том, что он описал реакцию на никель, но главным образом в том, что он дал теоретическое объяснение действия органических реактивов на ионы в свете новых воззрений в органической химии и в химии комплексных соединений. В частности, Л. А. Чугаев показал, что особо устойчивыми будут внутрикомплексные соединения, в которых определяемый элемент связывается с функциональными группами реактива, образуя пяти- или шестичленные циклы. Это позволило понять, какие функциональные группы должны быть в молекуле органического реактива, в каком структурном положении по отношению друг к другу они должны находиться (например, в *орто*- или *пери*-, но не в *пара*-положении). Таким образом, теоретические основы аналитической химии существенно пополнились: для обоснования действия органических реагентов и поиска новых реактивов можно было использовать не только координационную теорию Вернера, но и довольно хоро-

шо развитую к началу XX в. теорию строения органических соединений.

В первые десятилетия XX в. появилось множество прекрасных органических реактивов. Некоторые из них можно было применять и для качественного анализа (селективные реагенты для обнаружения тех или иных ионов), и в качестве осадителей в гравиметрии, и в качестве «фотометрических реагентов» для перевода определяемого элемента в окрашенное соединение с последующим измерением светопоглощения. Другие преимущественно использовались в каком-то одном из этих трех направлений. Можно отметить применение бензидина (1902), нитрона (1905), купферона (1909), таннина (1920), 8-гидроксихинолина (1927) и особенно дитизона (1924). Аналитическая ценность некоторых из них была обнаружена случайно. Другие были целенаправленно отобраны из множества возможных структурных аналогов.

Теоретическим обоснованием такого поиска, кроме правила циклов Чугаева, стали работы одного из крупнейших аналитиков XX в. — австрийского исследователя Фрица Файгля. Наиболее известные труды Ф. Файгля посвящены капельному анализу — одному из вариантов качественного анализа, пригодному для обнаружения микрограммовых количеств как неорганических, так и органических веществ. Наибольшее внимание Ф. Файгль уделял выбору структуры органических реагентов, оптимизации условий их взаимодействия с «открываемыми» веществами и (по сути, впервые в аналитической химии) теоретически обоснованному подбору маскирующих веществ, повышающих надежность обнаружения. Существенным дополнением работ Ф. Файгля в области теории действия органических реактивов (в данном случае правильнее называть их реагентами) стали работы отечественных исследователей, а именно В. И. Кузнецова, Л. М. Кульберга, И. М. Коренмана (их называли «Три К») и др. В результате комплексного исследования сотен специально синтезированных органических реагентов была выдвинута идея о существовании в молекулах органических реагентов особых функционально-аналитических группировок\*, специфических для того или иного обнаруживаемого иона. Так, группировки



оказались относительно специфическими для обнаружения и определения разных ионов — никеля, меди и висмута соответственно. Было показано, что строение остальной части молекулы реагента

\* По-видимому, первым идею о наличии специфических группировок в молекулах органических реагентов высказал Н. С. Курнаков в 90-е гг. XIX в.

также имеет немалое значение для протекания реакции. Наличие ряда «периферийных» (так называемых аналитико-активных групп) модифицирует свойства реагента и продукта его взаимодействия с определяемым металлом. Например, при введении в молекулу реагента дополнительных ОН-групп закономерно меняются растворимость и устойчивость образующихся комплексов, что обычно приводит к повышению чувствительности и селективности реакции.

Теоретические работы по органическим реагентам в первой половине XX в. выполнялись преимущественно на качественном уровне. Устойчивость образующихся комплексов определялась далеко не всегда. В 1950-е гг. такие работы вышли на более высокий уровень, стали исследоваться количественные закономерности процессов комплексообразования, важные для химических методов анализа. Крупные достижения в этой области связаны с работами советских аналитиков (А. К. Бабко, Н. П. Комарь, С. Б. Саввин, Н. С. Полуэктов, В. А. Назаренко, К. Б. Яцимирский и др.; см. гл. 8), исследовавших состав, устойчивость и механизмы образования комплексных соединений металлов с органическими реагентами. Наибольшее внимание уделялось изучению равновесий в растворах, а практические рекомендации были направлены на разработку высокочувствительных и селективных методик фотометрического определения различных элементов. Базируясь на представлениях о ступенчатом комплексообразовании, можно было не только изучать свойства разных комплексных соединений без выделения их из раствора, но и подбирать расчетным путем оптимальные условия анализа (А. К. Бабко, цикл работ 1945—1955 гг.).

Логическим следствием теории ступенчатого комплексообразования стала теория титрования металлов полиидентатными органическими лигандами (комплексонами), созданная швейцарским профессором Г. Шварценбахом в конце 1940-х гг. Его исследования были развиты чешским исследователем Р. Пришиблом в начале 1950-х гг., результатом стало множество методик титриметрического анализа разнообразных реальных объектов. К 60-м гг. XX в. сложился новый вариант титриметрии — комплексонометрия. Комплексоны начали применять не только для определения металлов, но и для их разделения и маскирования, а также для косвенного определения неметаллов и органических веществ. Теоретической базой комплексонометрии стали развитые А. Рингбомом (Финляндия) представления об условных константах устойчивости комплексных соединений.

В работах по органическим аналитическим реагентам слились две исторические линии, объединились достижения двух разных научных направлений. Первое направление опирается на достижения органической химии и, в частности, на теорию строения сложных органических молекул. Эта историческая линия идет от

Ю. Либиха, Ф. Кекуле, А. М. Бутлерова. Второе направление основано на применении в анализе достижений физической и координационной химии и, в частности, теории ионных равновесий, оно идет от В. Оствальда и А. Вернера. Благоприятные результаты такого слияния теперь очевидны для любого химика-аналитика. Но в конце XX в. развитие теории действия органических аналитических реагентов замедлилось. Новые достижения в этой области теперь появляются по следующим направлениям:

- квантовохимические расчеты структуры реагентов и на этой основе прогнозирование спектров и реакционной способности реагентов;

- дизайн реагентов нового типа (например, макроциклических) с учетом интенсивно исследуемых соотношений «структура — свойство»;

- математическое (как правило, компьютерное) моделирование процессов, протекающих с участием органических реагентов в растворах сложного состава (например, титрование многокомпонентных смесей);

- использование так называемых организованных сред, например проведение реакций в мицеллах и других «микрореакторах».

**Неводные растворители.** Со времен Р. Бойля и Т. Бергмана предполагалось само собой разумеющимся, что если в ходе какого-то анализа проводят химические реакции в растворах, то речь идет о водных растворах. Спиртовые и водно-спиртовые растворы аналитики начали применять еще в XVIII в., первоначально в качественном анализе. Это делалось не часто, а только тогда, когда визуальный эффект качественной реакции в неводной или смешанной среде оказывался выраженным более отчетливо, чем в обычном водном растворе. Дальнейшее развитие этого направления стало возможным только после того, как совершенствование органического синтеза и нефтепереработки сделало доступными для химиков несмешивающиеся с водой органические растворители. Так, с середины XIX в. появились методики анализа, в которых использовалось экстракционное извлечение продукта качественной реакции в органический растворитель, несмешивающийся с водой. Например, при обнаружении микроколичеств железа(III) по реакции с роданидами окрашенный продукт извлекали в слой эфира, это позволяло резко снизить предел обнаружения. Отдельные случаи применения органических растворителей в качественном анализе долго не находили теоретического объяснения. После появления теории электролитической диссоциации стали считать, что роль органического растворителя заключается в предотвращении диссоциации продукта качественной реакции либо в предотвращении гидролиза реагентов.

Неводные растворы применяли для разделения исследуемой пробы. Примером могут быть исследования российского химика

Т. Е. Ловица, который отделял растворимый в абсолютном этаноле хлорид кальция от не растворимого в этом растворителе хлорида бария (1795). Такое разделение в водном растворе провести не удастся. Со времен К. Р. Фрезениуса неводные среды начали применять и в гравиметрическом анализе — в тех редких случаях, когда растворимость осаждаемой формы в водных растворах была слишком велика, и это могло привести к потерям определяемого компонента.

Кисотно-основное титрование в среде неводных растворителей стали применять в первые годы XX в., соответствующие методики были преимущественно связаны с определением органических веществ. Так, еще в 1910 г. были разработаны методики титриметрического определения жирных кислот в различных неполярных растворителях. В этих методиках применялись обычные кислотно-основные индикаторы, но титрантами были не щелочи, а различные органические вещества основного характера (О. Фолин). Следует отметить большой цикл работ американских исследователей Дж. Конанта и Н. Холла (1927—1930), в которых органические вещества основного характера титровали хлорной кислотой в среде ледяной уксусной кислоты, а процесс контролировали потенциометрическим методом. Исследования по теории неводного титрования были выполнены советскими (Н. А. Измайлов и др.) и индийскими (Шанти Р. Палит и др.) исследователями. Крупная научная школа в области аналитической химии неводных растворов сложилась в Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева (А. П. Крешков). Было подготовлено более ста кандидатов наук и шесть докторов, проведено несколько конференций. В 1940—1950-е гг. («золотой век» неводного титрования) этот метод стал основным при определении множества индивидуальных органических веществ (карбоновых кислот, сложных эфиров, аминов, аминокислот, алкалоидов и т. п.). Тот же метод стали использовать для функционального (структурно-группового) анализа сложных смесей. Применение неводного титрования впоследствии несколько сократилось, но метод не потерял своего значения и после широкого распространения хроматографии. В частности, его и сегодня применяют в фармацевтическом анализе и в контроле производства на химических и нефтехимических предприятиях. Стали широко применять такие мощные растворители, как диметилсульфоксид, диметилформамид, ацетонитрил.

Основной теоретической проблемой было отсутствие критериев отбора растворителей и непригодность «аррениусовских» представлений для описания кислотно-основных процессов в неводных средах. Среди работ по теории неводных растворов видное место занимают работы Д. И. Менделеева. Представления Д. И. Менделеева и других российских ученых о химическом взаимодействии

растворенного вещества с растворителем оказались очень важными для создания теории неводных растворов. Проблема выбора растворителя была в основном решена в 1923 г., когда практически одновременно и независимо друг от друга датский физико-химик Й. Н. Брэнстед и англичанин Т. М. Лоури создали протолитическую теорию, удачно объясняющую кислотно-основные процессы в среде растворителей, молекулы которых содержат подвижные атомы водорода. Оказалось, что кислотно-основными свойствами вещества можно целенаправленно управлять, помещая его в тот или иной растворитель! Это снимало ограничения по перечню веществ, определяемых титриметрическим методом, существенно расширяло границы самого этого метода.

В рамках теории Й. Н. Брэнстеда (Т. М. Лоури вскоре перестал заниматься этой проблемой) удалось истолковать и понятие водородного показателя. Были созданы шкалы рН для разных протолитических растворителей, предложены способы измерения рН неводных растворов, а самое главное — даны теоретические рекомендации по отбору растворителей для разных случаев алкаиметрии и ацидиметрии. Были исследованы как кислотно-основные свойства разных веществ в одном растворителе (например, в работах Дж. Конанта, Н. Холла и позднее И. М. Кольггофа по растворам на основе ледяной уксусной кислоты), так и кислотно-основные свойства одного и того же вещества в среде разных растворителей. Результаты подобных исследований полностью подтвердили правильность теории Брэнстеда, которая с 1930-х гг. стала для аналитиков главной теорией кислотно-основных процессов. Расширение ее границ (теория М. А. Усановича) и создание альтернативных теорий (работы Г. Льюиса), к сожалению, не дали практических результатов.

Несколько меньшими были успехи, достигнутые при объяснении дифференцирующего и нивелирующего действия органических растворителей на смеси однотипных растворенных веществ. Хотя теория Брэнстеда дает лишь качественные рекомендации, на их основе удастся анализировать смеси 5—6 кислот (или оснований) разной силы. Однако различия в значениях кислотных констант компонентов смеси в данном растворителе точно предсказать пока не удастся. Еще скромнее успехи в исследовании влияния растворителя на окислительно-восстановительные равновесия. Редокс-титрование в неводных средах используют на практике (примером может быть определение воды по методу Карла Фишера), но, по-видимому, основные теоретические достижения в этой области еще впереди.

#### 4.1. Общие замечания

Понятие «методы анализа» не вполне однозначно; чаще всего под методами анализа подразумевают методы количественного определения содержания веществ, но, в принципе, к методам анализа можно относить и многочисленные другие методы, используемые в процессе анализа. Это методы пробоотбора, разложения проб, разделения и концентрирования, идентификации (обнаружения), гибридные методы, методы маскирования и даже методы обработки данных. В данной главе мы рассматриваем главным образом методы определения, а также методы разделения и концентрирования.

Рассматривая историю развития различных методов анализа, необходимо принять определенную их классификацию. В настоящей книге принята следующая классификация методов аналитической химии:

- методы пробоотбора;
- разложения пробы;
- разделения и концентрирования компонентов;
- обнаружения (идентификации) компонентов;
- определения;
- гибридные (разделение и определение).

Методы определения в свою очередь подразделяют следующим образом:

- химические
  - гравиметрические,
  - титриметрические,
  - электрохимические,
  - фотометрические (и близкие к ним),
  - кинетические,
  - биохимические;
- физические
  - спектроскопические,
  - масс-спектрометрические,
  - радиоаналитические (ядерно-физические);
- биологические.

В соответствии с приведенной классификацией методы определения, в основе которых лежат химические реакции, отнесены



к химическим. В этом случае в число химических методов попадают не только классические (гравиметрия, титриметрия, газово-люмометрия), но и многие инструментальные методы, в частности большинство электрохимических, фотометрических и люминесцентных методов, а также кинетические методы.

Термин «инструментальные методы» широко применяют на практике, хотя строго определить границы этого термина так же нелегко, как в случае «методов анализа». *Инструментальными* называют любые методы определения и обнаружения, в которых используют измерительные приборы (кроме аналитических весов). Понятно, что научного обоснования такое разделение не имеет. Под приведенное выше определение попадают и чисто физические методы, не связанные с проведением каких-либо химических реакций в ходе анализа (например, ядерно-физические), и методы, основанные на химических реакциях (например, полярография), т. е. почти все методы кроме классических химических (гравиметрии и титриметрии), да еще биологических, основанных на применении индикаторных организмов. Инструментальные методы, связанные с применением химических реакций, иногда называют *физико-химическими*.

Разумеется, любая классификация условна, имеет недостатки. Это относится и к нашей. В частности, среди электрохимических методов можно найти методы, лишь косвенно связанные с химическими реакциями (прямая потенциометрия, кондуктометрия). Тем не менее все электрохимические методы тесно связаны, историю их возникновения и развития лучше рассматривать вместе. То же относится к многочисленным фотометрическим методам.

В настоящей главе будет рассмотрена история электрохимических, фотометрических и кинетических методов, а также пути развития хроматографии и других методов разделения и концентрирования. Будет рассмотрена и не менее интересная история физических (прежде всего спектроскопических и ядерно-физических) методов анализа.

Значимость, масштаб использования разных методов, интерес к ним менялись со временем, будут изменяться и в будущем. Это можно проиллюстрировать данными об использовании методов при аттестации стандартных образцов геологических объектов (табл. 4.1). Мы видим, как резко увеличилось использование рентгенофлуоресцентных методов; число случаев применения масс-спектрометрии сильно возросло в связи с появлением варианта метода с индуктивно-связанной плазмой, а вот хроматография при анализе геологических объектов применяется редко.

Выбирая метод анализа, надо проявлять объективность; так, методы, золотой век которых миновал, редко совсем сходят со сцены, почти каждый находит свою «нишу». Если можно так ска-

Таблица 4.1

Доля различных методов анализа, использованных при аттестации стандартных образцов геологических объектов в 1951—2005 гг., %

Методы анализа	1951	1971—1973	2004—2005
Гравиметрические	28,5	16,4	4,20
Титриметрические	12,8	16,9	3,5
Электрохимические	1,0	1,3	0,4
Колориметрические, фотометрические	24,1	12,8	7,1
Атомно-эмиссионные	15,0	21,9	14,2
Пламенно-фотометрические	6,4	9,5	3,5
Атомно-абсорбционные	—	6,7	10,4
Рентгенофлуоресцентные	0,7	7,7	22,1
Масс-спектрометрические	3,7	—	24,1
Нейтронно-активационные	7,8	4,3	10,5
Хроматографические	—	2,5	—

*Примечание.* В 1951 г. готовили образцы G-1 и W-1, в 1971—1973 гг. — ST-1A, SGD-1A и SG-1A, в 2004 г. — SCHS-1 и SLG-1.

зать, все методы «юридически равноправны». Очень важно, чтобы в сознании специалиста сформировалась *система методов* — учение о выборе и взаимозаменяемости методов. Знание принципов и возможностей разных аналитических методов, понимание того, какой метод рациональнее использовать в данном случае, — все это исключительно важно для аналитика, особенно практика. Владение «системой методов» необходимо руководителю прикладной аналитической лаборатории, в которую поступают образцы разной природы и перед которой ставят разнообразные задачи.

Инструментальные методы анализа (как химические, так и физические) возникали и развивались иначе, чем классические. В предыдущих главах было показано, что история неорганического качественного анализа или история титриметрии начиналась с появления методик определения отдельных веществ в реальных объектах. Эти методики были эмпирическими, не связанными между собой. Значительно позднее крупные ученые-аналитики обобщали такие методики, выявляли и сопоставляли их возможности и, наконец, теоретически обосновывали соответствующий метод анализа. В истории качественного анализа эту задачу в значительной степени выполнил К.Р.Фрезениус, в истории титриметрии —

Ф. Мор и отчасти позднее И. М. Кольтофф, в истории гравиметрии — Т. Бергман, Й. Я. Берцелиус, К. Р. Фрезениус, В. Оствальд.

История возникновения и развития инструментальных методов совершенно иная. Как будет показано далее, в большинстве случаев эту историю отображает следующая упрощенная схема. На первой стадии ученые (как правило, вовсе не химики-аналитики, а физики или физикохимики) открывали и исследовали ранее неизвестное физическое явление (электролиз, дуговой разряд, люминесценцию и т. п.). На второй стадии обнаруживали, что некоторая физическая величина, характеризующая новое явление (например, количество электричества, сила тока или интенсивность излучения), функционально связана с концентрацией, т. е. может быть аналитическим сигналом при определении содержания какого-либо вещества. Если соответствующая характеристика оказывалась воспроизводимой, чувствительной, селективной и относительно легко измеряемой, на третьей стадии разрабатывали необходимую измерительную аппаратуру и одновременно создавали теорию нового метода анализа. И только затем разрабатывали и оптимизировали частные методики обнаружения и количественного определения различных веществ в реальных объектах. Как правило, специалисты-аналитики подключались к развитию нового метода на предпоследней и особенно на последней стадии его развития.

Различия в истории создания классических и инструментальных методов объясняются тем, что инструментальные методы создавались гораздо позднее классических, в другое время — в XIX—XX вв. В этот период значительно повысился общий уровень научных исследований, стала очевидной необходимость расширения ассортимента методов и методик анализа. Уже возникла аналитическая химия как наука, и в рамках этой науки постепенно формировались общие требования к аналитическим методам и к частным методикам анализа. Одновременно с возникновением инструментальных методов складывались общие алгоритмы исследования и применения новых методов. Например, способ расчета предела обнаружения по Кайзеру или способ «введено — найдено» для проверки правильности получаемых результатов.

Иногда кажется, что инструментальные методы возникали и развивались быстрее, проще и менее драматично, чем классические методы химического анализа. Это справедливо лишь отчасти, на самом деле развитие многих инструментальных методов (например, потенциометрии или люминесцентного метода) шло медленно и трудно. А создатели тех методов, которые действительно развивались быстро и эффективно (например, полярографии или атомной абсорбции), с полным правом могли бы повторить знаменитое изречение И. Ньютона: «Я видел дальше других лишь потому, что стоял на плечах гигантов». Действительно, от-

носительно быстрое развитие инструментальных методов в XX в. было обеспечено предшествующими достижениями науки, в том числе и достижениями тех исследователей, которые создавали классические методы анализа и аналитическую химию как науку.

## 4.2. Электрохимические методы

Важным разделом нашей науки является *электроаналитическая химия (электроанализ)*. Специалисты в этой области разрабатывают теоретические основы соответствующих методов, а также создают технические средства и частные методики анализа, основанного на электрохимических явлениях в исследуемых растворах или на границе раздела фаз (обычно на границе твердого электрода и водного раствора). Можно выделить три условия, обеспечивающие развитие электроанализа, и соответственно три задачи, которые приходится решать еще до разработки конкретной методики электрохимического выделения, обнаружения или определения того или иного вещества:

1) создание стабильных и регулируемых источников постоянного, а также переменного тока; разработка прецизионной электроизмерительной аппаратуры (амперметры, потенциометры, кулонометры, кондуктометры и т.п.);

2) установление химизма процессов, протекающих на границе раздела фаз при тех или иных потенциалах; изучение кинетики этих процессов и соответствующих равновесий;

3) выявление самых чувствительных и селективных электрохимических характеристик определяемых веществ, оптимизация условий измерения этих характеристик (подбор электродов, состава электролитов и т.п.).

Кто же решает эти задачи? Первая и вторая задачи по своей сути не являются аналитическими. Однако отделить задачи, которые должны решать аналитики, от чисто физических или электротехнических задач довольно трудно. Еще труднее, почти невозможно провести в этой области четкую границу между задачами аналитического и физико-химического характера. Тем более что фундаментальными электрохимическими исследованиями и разработкой методик электроанализа нередко занимались одни и те же люди.

Теоретические основы и весь арсенал технических средств электроанализа разрабатывались довольно долго — весь XIX и большую часть XX в. Таким образом, электроанализ сформировался позже гравиметрии и титриметрии, одновременно с атомно-эмиссионным спектральным анализом. Необходимо подчеркнуть, что параллельно развивались две группы электрохимических методов. К первой группе, возникшей чуть раньше, относятся электрогра-

виметрия, кулонометрия и наиболее важный из методов электроанализа — вольтамперометрия. Они весьма близки к классическим химическим методам, так как основаны на проведении на одном из электродов редокс-реакции с участием определяемого компонента пробы. Другими словами, методы первой группы — это аналитическое применение электролиза. К электролизу в электроанализе предъявляются примерно те же требования, что и к реакциям, используемым в гравиметрии или титриметрии. Вторую группу составляют методы потенциометрии, кондуктометрии и диэлькометрии. Эти методы не связаны с проведением электролиза или других химических реакций, т.е. по сути являются физическими. В методах второй группы используется заранее выявленная зависимость одного из электрохимических свойств исследуемой системы (обычно какой-либо равновесной характеристики) от химического состава этой системы, в частности от содержания определяемого компонента. В настоящей книге кратко будет рассмотрена история лишь одного (зато самого важного) метода второй группы — потенциометрического анализа.

**Исследования в области электролиза. Работы Х. Дэви и М. Фарадея.** По-видимому, электролиз был первым физико-химическим процессом, который нашел применение в химическом анализе. После того как в 1800 г. была создана батарея Вольта (мощный гальванический элемент), английские химики доказали с ее помощью возможность разложения воды под действием постоянного электрического тока. Было установлено, что при электролизе растворов солей на одном электроде выделяется водород или металл, а на другом — образуется кислота. Попытки применения электролиза для проведения химического анализа начались немедленно после открытия этого явления, удивительного для современников. Уже с 1801 г. электролиз начали применять для качественного анализа неорганических веществ. В частности, У. Крукшенк (У. Круйкшанк) использовал электролиз для выделения и опознания меди, серебра и некоторых других металлов; чуть позже Н. Фишер применил электролиз для обнаружения мышьяка. Однако основные достижения в области электролиза связаны с именами Х. Дэви и его великого ученика М. Фарадея.

Хемфри (Гемфри) Дэви был сыном фермера. Еще в юности он открыл физиологическое действие закиси азота («веселящего газа»), выдвинул идею химического наркоза, одним из первых начал исследовать влияние минеральных веществ на плодородие почвы. С 1801 г. Х. Дэви стал интенсивно работать в области электролиза. Именно он предложил проводить электролиз расплавленных солей. В этом случае (в отличие от электролиза растворов) процессы электролиза не будут осложнены реакциями с участием воды. Первым важным результатом исследований стало открытие новых элементов — калия и натрия (1807 — 1808). В последующие годы Х. Дэви и его сотрудники путем



**Хемфри Дэви**  
(1778—1829)

электролиза получили, а затем исследовали барий, кальций, стронций, магний, бор. Они доказали, что выделяющийся при электролизе ряда солей хлор является элементом, а не оксидом гипотетического элемента мурия. Х. Дэви не чуждался и прикладных исследований; в частности, им была изобретена безопасная лампа для шахтеров. В результате применения этой лампы взрывы в английских шахтах стали происходить гораздо реже.

Работы Х. Дэви имеют немалую значимость для аналитической химии, хотя он и не разрабатывал частных методик анализа. Х. Дэви открывал новые явления, создавал принципиально новые способы проведения экспериментов.

Со временем его открытия превращались в новые аналитические методы и методики, но это делали уже другие люди. Так, занимаясь проблемой электрического сопротивления растворов, Х. Дэви выявил взаимосвязь электропроводности растворов и концентрации растворенных веществ. Позднее эта зависимость была детально исследована Ф. Кольраушем, что позволило разработать метод кондуктометрического анализа. Другим примером может быть электрическая дуга, полученная и изученная Х. Дэви, а в дальнейшем использованная для создания методик атомно-эмиссионного анализа.

Со временем Х. Дэви стал знаменитым ученым, модным лектором, президентом Лондонского королевского общества, играющего в Великобритании роль академии наук. Он вел активную светскую жизнь, получил дворянский титул и богатство. Однако не утратил интереса к химическим исследованиям; даже в свадебное путешествие по Европе Х. Дэви отправился, захватив передвижную лабораторию и молодого лаборанта, исполнявшего одновременно функции слуги. Этим лаборантом был гениальный Майкл Фарадей, которого Дэви неизменно характеризовал как свое «самое большое научное открытие».



**Майкл Фарадей**  
(1791—1867)

Майкл Фарадей был сыном кузнеца, простым рабочим-переплетчиком, успешно занимался самообразованием. Встреча с Х. Дэви в 1812 г. привела к тому, что М. Фарадей стал его помощником и учеником, а затем — по рекомендации Х. Дэви — заведующим лабораторией Королевского общества. Первая научная работа и первая публикация М. Фарадея относятся к 1816 г. По поручениям Х. Дэви и других академиков М. Фарадей изготавливал оптические стекла с заданными коэффициентами преломления; получал сжиженные газы, пытался изготовить нержавеющую сталь и т.п. Эти не связанные между собой исследования име-

ли выраженную прикладную направленность. Став в 1824 г. членом Королевского общества и получив научную самостоятельность, М. Фарадей начал систематические исследования фундаментального характера, причём работал одновременно и как физик, и как химик.

Важнейшим достижением М. Фарадея как физика было выявление связи электричества и магнетизма. На этой основе были позднее созданы электромотор, динамомашина и трансформатор. Мечтой М. Фарадея было связать электричество и магнетизм с оптическими явлениями. О возможности этого свидетельствовал «эффект Фарадея» — вращение плоскости поляризации света магнитным полем. Развить свои идеи до единой теории электромагнитного поля М. Фарадею помешало лишь недостаточное знание высшей математики; соответствующая теория была позднее создана Дж. К. Максвеллом.

Достижениями М. Фарадея как химика являются установление состава натурального каучука, открытие бензола и бутилена. За много лет до Ф. Габера и К. Боша М. Фарадей разрабатывал способы получения аммиака из азота и водорода, хотя ему и не удалось довести этот процесс до промышленной реализации.

На стыке физики и химии находятся исследования М. Фарадея по электролизу растворов, начатые в 1831 г. В этой области он продвинулся гораздо дальше своего учителя Х. Дэви. М. Фарадей правильно объяснил химические процессы, протекающие при прохождении постоянного тока через раствор. Именно М. Фарадей впервые использовал термины «электролит», «катод», «анод», «катион» и «анион». Правда, он считал, что катионы и анионы до начала электролиза не существуют и образуются лишь под действием тока, проходящего через раствор. Но эта ошибка не мешала М. Фарадею установить количественные закономерности электролиза. Более того, он вплотную подошел к созданию общей теории окислительно-восстановительных реакций. М. Фарадей разработал теоретические основы целого ряда инструментальных методов: кулонометрии, электрогравиметрии, поляриметрии, рефрактометрии. Сами же эти методы как совокупности методик анализа разных объектов были развиты гораздо позднее. Так, еще в молодости М. Фарадей установил (независимо от французского ученого Ж. Био), что плоскость поляризации света меняется при прохождении света через некоторые среды, например через растворы оптически активных веществ. Угол поворота плоскости поляризации оказался связанным с концентрацией раствора. Это явление в дальнейшем легло в основу поляриметрического метода. Однако методики поляриметрического определения концентрации растворов оптически активных веществ (например, сахарозы) были разработаны лишь после смерти великого ученого, а их внедрение в практику относится к 50-м гг. XX в. А вот закономерности процесса электролиза, установленные М. Фарадеем в 1834 г., нашли практическое применение в химическом анализе еще при

его жизни. В частности, они стали теоретическим обоснованием метода электрогравиметрии.

**Применение электролиза в анализе.** Электрогравиметрия и кулонометрия. В 1864 г. американец У. Гиббс (однофамилец знаменитого создателя химической термодинамики) разработал способ количественного анализа медных сплавов, основанный на проведении электролиза с платиновыми электродами. Через раствор пробы пропускали постоянный ток, контролируя время от времени наличие меди в растворе с помощью подходящей качественной реакции. После завершения электролиза катод промывали, высушивали и взвешивали. Практически одновременно описание аналогичного способа определения меди и других металлов было опубликовано в Германии К. Луковым. Новый способ анализа был аналогичен классическому гравиметрическому (весовому) анализу, отличаясь от него лишь отсутствием реагента-осадителя. Такой метод называли *электрогравиметрическим* (или *электровесовым*). Благодаря высокой точности он получил широкое распространение в промышленности, в частности, при определении меди, серебра и золота в сплавах и горных породах.

Разные историки аналитической химии называют либо У. Гиббса, либо К. Лукова первооткрывателями электрогравиметрии. Однако, как отмечал А. Х. Баталин, еще М. Фарадей определял этим методом точные значения эквивалентов разных элементов, что и было фактически первым случаем аналитического применения электролиза. А для теоретического обоснования и оптимизации методик электрогравиметрического определения металлов наибольшее значение имели систематические исследования известного немецкого электрохимика Александра Классена. В 80—90-х гг. XIX в. А. Классен показал, как меняется скорость электролиза и структура образующегося осадка в зависимости от силы тока, напряжения, подаваемого на электроды, температуры раствора и режима перемешивания. Позднее он сумел объяснить эти результаты на основе классической электрохимии, теории электролитической диссоциации и предполагаемого механизма электролиза. А. Классен первым указал на значение процессов комплексообразования для обеспечения правильности и селективности электроанализа. Итоги замечательных исследований А. Классена были подведены им в монографии «Электроанализ». Там приведено множество методик ускоренного определения миллиграммовых количеств металлов, причем не только в однокомпонентных, но и в многокомпонентных системах.

Для электрогравиметрического определения металлов в объектах сложного состава использовали разные способы, прежде всего подбор напряжения, подаваемого на электролизер. Еще в 1890-е гг. сотрудники оствальдовского Института физической химии (М. Ле Блан, Г. Фрейденберг и др.) определили потенциалы катодного



выделения разных металлов с учетом состава электролита и использовали эти данные для разработки методик селективного определения этих металлов. Широкое применение этих методик для анализа сплавов и других сложных объектов обычно связывают с работами Г. Сэнда (1906).

Поскольку сегодня метод электрогравиметрии применяется в аналитических лабораториях довольно редко, детально проследить его дальнейшее развитие вряд ли целесообразно; тем более, что электрогравиметрический анализ в XX в. мало изменился со времен Классена и Сэнда. Гораздо большее значение для современной электроаналитической химии приобрел другой аналитический метод, также опирающийся на классические исследования М. Фарадея, а именно метод кулонометрии.

*Кулонометрия* основана на измерении количества электричества, затраченного в ходе электролиза исследуемого раствора на восстановление или окисление определяемого компонента. Еще М. Фарадею была очевидна возможность рассчитать массу компонента по результатам измерения силы тока и времени электролиза. Понятно было и то, что так можно определять не только относительно большие количества меди и однотипных ей металлов, но и следы любых веществ, в том числе органических, — лишь бы они окислялись или восстанавливались на электроде! Однако реализовать эту многообещающую идею долго не удавалось — в реальных процессах электролиза выход по току ( $\eta$ ) любого продукта всегда оказывался меньше единицы, что указывало на протекание побочных реакций. Причем величину  $\eta$ , входящую в обобщенное уравнение Фарадея, нельзя было заранее рассчитать теоретическим путем. Эта величина плохо воспроизводима, сильно зависит от условий проведения электролиза и даже от концентрации определяемого вещества. Разработке методик кулонометрического анализа мешало и то, что не существовало способов точного измерения аналитического сигнала — в данном случае количества электричества, прошедшего через электролитическую ячейку. В процессе электролиза сила тока обычно неконтролируемо меняется, поэтому вычислять количество электричества, просто перемножая силу тока на время электролиза, нельзя. Вот почему в течение целого столетия кулонометрический метод не использовали на практике.

Лишь в 1938 г. венгерские аналитики Л. Себелледи и З. Шомоди разработали достаточно точные методики прямого кулонометрического определения ряда неорганических веществ. Они определяли количество электричества с помощью серебряного кулонометра в условиях приблизительно постоянной силы тока.

Возможное отличие выхода по току от единицы не имело принципиального значения, так как электролиз исследуемого и эталонного растворов согласно новым методикам проводили в одних

и тех же условиях, а результаты анализа вычисляли не прямо по уравнению Фарадея, а с помощью соответствующей пропорции. Амперостатический вариант кулонометрии давал высокую точность результатов анализа и в том случае, когда результат рассчитывали непосредственно по времени электролиза (без кулонометра), поскольку время можно измерять с очень малой погрешностью.

Несколько позднее, в 1940-е гг., Г.Хиклингом был создан не менее точный, но более селективный вариант кулонометрии — потенциостатический. Однако гораздо более широкое применение в практике получил метод кулонометрического титрования, т.е. косвенная кулонометрия. В этом случае электричество расходуется не на окисление или восстановление определяемого компонента пробы, а на внутреннюю или внешнюю генерацию подходящего реагента (титранта), и необходимо лишь точно установить момент окончания реакции между определяемым веществом и титрантом. В развитие метода кулонометрии и кулонометрического титрования существенный вклад внесли отечественные ученые, в частности М. С. Захарьевский, Ф. И. Тришин, М. Т. Козловский, П. К. Агасян.

Кулонометрия при постоянном потенциале — очень точный метод. Она позволяет определять вещества с относительной погрешностью до 0,001 %. Именно с такой точностью определена основная для кулонометрии электрохимическая величина — постоянная Фарадея. Поэтому некоторые аналитики считают кулонометрию «безэталонным» методом анализа и предлагают сделать постоянную Фарадея первичным химическим стандартом.

Методики прямой кулонометрии и кулонометрического титрования сегодня применяют довольно широко. С их помощью аттестуют стандартные образцы состава, уточняют значения атомных масс элементов, определяют степень отклонения реального состава полупроводниковых материалов от стехиометрического. Причем кулонометрический метод используют как для точного определения основных компонентов (железо в железных рудах и т.п.), так и для определения микропримесей. Так, с помощью микрокулонометров определяют следы хлорорганических соединений в нефти, где общее содержание хлора находится на уровне  $10^{-6}\%$  и менее.

**Вольтамперометрические методы. Работы Я.Гейровского.** Первым из многочисленных вольтамперометрических методов был метод полярографии (1922). За создание и развитие полярографического анализа выдающийся чешский ученый Ярослав Гейровский в 1959 г. заслуженно получил Нобелевскую премию по химии.

Я.Гейровский определял полярографию как учение о процессах, происходящих на ртутных электродах с возобновляющейся поверхностью. Учитывая это определение, следует указать, что

открытие полярографии не было случайной находкой или результатом внезапного озарения. Работы Гейровского были закономерным продолжением других исследований в области электролиза растворов с ртутным катодом. Иными словами, у Я. Гейровского были многочисленные предшественники. В частности, за 40 лет до Я. Гейровского У. Гиббс восстанавливал соли разных металлов на ртутном катоде, определяя содержание этих металлов по увеличению массы катода. Позднее Г. Сэнд разделял и количественно определял металлы, поочередно восстанавливая их на ртутном катоде при контролируемом потенциале. В начале XX в. стали очевидными преимущества такого электрода:



Ярослав Гейровский  
(1890—1967)

1) высокое перенапряжение водорода на ртути позволяет без помех выделять из водных растворов металлы средней активности (например, цинк); на других электродах добиться этого обычно не удастся, мешает выделение водорода;

2) многие металлы после своего восстановления образуют амальгамы, т.е. накапливаются в ртути, а не остаются на ее поверхности;

3) поверхность ртутного электрода непрерывно возобновляется, что ведет к хорошей воспроизводимости процесса.

Непосредственные предшественники Гейровского — Г. Липпман, а затем Б. Кучера применяли электроды разного размера: капельный микрокатод с непрерывно обновляемой поверхностью ртути и в качестве анода — большой объем донной ртути. В этом случае при наложении на электролитическую ячейку некоторого напряжения поляризовался только катод. Следует отметить, что в отличие от первых работ по восстановлению металлов на ртутном катоде Г. Липпман и Б. Кучера не стремились выделять или определять какие-либо компоненты электролита. Они пытались определить совершенно иную величину — поверхностное натяжение ртути, зависящее от потенциала ее поляризации, поэтому свои эксперименты проводили при небольших значениях силы тока, а химический состав исследуемого раствора в ходе электролиза оставался практически неизменным.

Развивая с 1918 г. исследования Б. Кучеры, Я. Гейровский воспроизвел в своих опытах описанную выше аппаратуру и методику эксперимента. Но, последовательно меняя потенциал катода, Я. Гейровский регистрировал дополнительный параметр — силу тока, чего не делали его предшественники. Полученные им вольт-амперные кривые имели форму волны, причем положение и высота волны оказались зависящими от состава электролита. Заслу-

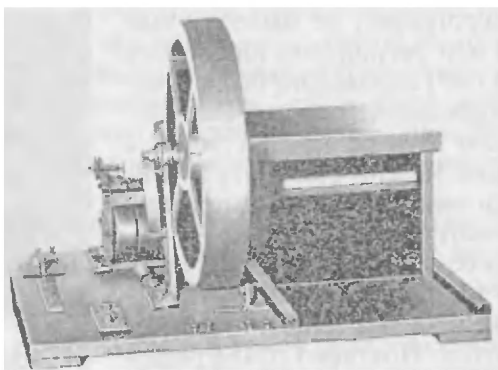


Рис. 4.1. Первый поляррограф, сконструированный в 1925 г. Я. Гейровским и М. Шикатой

той Гейровского было то, что он сразу понял возможность применения обнаруженного эффекта для целей качественного и количественного химического анализа. Об этом он написал в статье, опубликованной в ноябре 1922 г. Несколько позднее, в 1924—1925 гг., Я. Гейровский совместно с японским химиком М. Шикагой изготовил и передал в серийное производство самопишущий поляррограф (рис. 4.1). В серии последующих работ теоретического характера Я. Гейровский объяснил вид поляррографических кривых с учетом диффузионных процессов в растворе. В Праге им был создан Институт поляррографии. Многочисленные ученики Я. Гейровского (Д. Илькович, Р. Брдичка, И. Корыта и др.) стали сотрудниками этого института. Там осваивали и успешно развивали поляррографию десятки исследователей-стажеров из других стран. Число публикаций по поляррографии нарастало лавинообразно. «Поляррографический бум» 1930—1950-х гг. вполне понятен: поляррограф был первым автоматизированным аналитическим прибором, пригодным для многоэлементного (как качественного, так и количественного) анализа самых разных объектов. Новый метод был селективным, высокочувствительным и глубоко обоснованным в теоретическом отношении.

Работы Я. Гейровского стимулировали развитие электроаналитической химии в целом и привели к новым интересным исследованиям, прежде всего в СССР и США.

В СССР развивались одновременно и практические, и теоретические аспекты поляррографии. Еще академик В. И. Вернадский в 1920—1930-е гг. посылал к Я. Гейровскому своих учеников, даже лично знакомился с этим методом (вовсе не будучи химиком-аналитиком!). В числе направленных в Прагу был и будущий академик А. П. Виноградов. В 1936 г. в Одессе были организованы курсы поляррографистов (проф. Е. С. Бурксер),

а в следующем году монографию Я. Гейровского издали в русском переводе, что способствовало широкому знакомству химиков-аналитиков с этим методом. Поляррографию активно пропагандировал журнал «Заводская лаборатория». Были изготовлены первые отечественные поляррографы сначала в Одессе, затем в Москве и Свердловске. После войны советские специалисты создали множество методик поляррографического анализа. Эти методики начали применять в заводских лабораториях, особенно на металлургических и металлообрабатывающих предприятиях, а также в анализе минерального сырья.

Вначале поляррография была главным образом методом определения малых количеств ограниченного числа металлов: меди, свинца, кадмия, цинка; потом ее начали использовать и для определения других элементов, а также органических веществ. Первые работы по поляррографии органических соединений провел ученик Я. Гейровского М. Шиката еще в 1925 г. В дальнейшем это направление успешно развивалось в СССР (Я. П. Страдынь, В. Д. Безуглый, С. Г. Майрановский, Я. И. Турьян и др.). Оказалось, что поляррографической активностью обладают далеко не все органические соединения, но среди них есть весьма важные, в том числе большинство биологически активных веществ. Для этих соединений поляррография стала полезным методом обнаружения, количественного определения и даже изучения их структуры. Развиваются вольтамперометрические методы определения различных веществ в неводных растворах, в частности непосредственно после их экстракции из пробы сложного состава. Теперь поляррографические методики анализа лекарственных препаратов введены в официальные фармакопеи многих стран. Методики поляррографического определения тяжелых металлов (меди, цинка, свинца) и некоторых органических соединений стали стандартными, вошли в ГОСТы.

Однако не следует думать, что работы в области поляррографии всегда получали понимание и всеобщую поддержку. В СССР долго не выпускали современные самопишущие приборы для поляррографии. Реальные потребности отечественной промышленности в 1940—1950-е гг. лишь изредка требовали определения микропримесей, а макрокомпоненты вполне удовлетворительно можно было определять и другими методами. Один из крупнейших специалистов в области поляррографии и других вольтамперометрических методов А. Г. Стромберг в своих мемуарах отмечал, что в 1940—1950-е гг. его исследования в области поляррографии считались неактуальными и малоперспективными для практики. Поляррографистов критиковали за применение высокотоксичных веществ, прежде всего металлической ртути.

К концу 1950-х гг. наряду с классическим ртутным электродом в СССР стали широко использовать нетоксичные твердые электроды — платиновые, графитовые, углесталловые и др. Они оказались незаменимыми



Армин Генрихович  
Стромберг  
(1910—2004)

для определения веществ-восстановителей, которые нельзя полярографировать на ртутном электроде. Первые работы по твердым электродам в СССР выполнили Ю. С. Ляликов и Е. М. Скобец. Методы анализа, в которых вольтамперные кривые регистрировали с применением твердых электродов, стали называть вольтамперометрией, отличая тем самым эти варианты анализа от классической полярографии. В дальнейшем по инициативе Международного союза по теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry — IUPAC) термин «вольтамперометрия» было решено использовать в качестве обобщающего, а термин «полярография» сохранить лишь для частного случая — применения ртутного электрода с обновляемой поверхностью.

Важнейшие исследования были выполнены в СССР в области теории полярографического анализа. В частности, отечественные специалисты-электрохимики глубоко исследовали кинетические аспекты нового метода. Результаты этих исследований были изложены академиком А. Н. Фрумкинским в монографии «Кинетика электродных процессов». Им был выявлен механизм возникновения полярографических максимумов и установлена возможность применения поверхностно-активных веществ для устранения полярографических максимумов (1934). Теоретическому изучению процессов на поверхности ртутной капли и внутри нее много внимания уделял М. Т. Козловский (химия амальгам). Результаты этих исследований были применены в методе амальгамной полярографии с накоплением (метод АПН, инверсионная вольтамперометрия), который был предложен польским аналитиком В. Кемулой и американским электрохимиком Дж. Лингейном, но развит и теоретически обоснован преимущественно в СССР. Важное значение в этой области имели работы А. Г. Стромберга, а также С. И. Синяковой и Е. Н. Виноградовой. Новый вариант полярографии позволил снизить границы определяемых концентраций до  $10^{-9}$ — $10^{-8}$  моль/л (правда, иногда в ущерб скорости выполнения анализа). Сегодня инверсионная вольтамперометрия (ИВА) стала одним из распространенных способов определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды, успешно конкурируя с методиками атомно-абсорбционного анализа. Преимуществами ИВА являются более дешевая аппаратура и возможность отдельно определять разные формы одного и того же элемента.

По иному развивались вольтамперометрические методы в США (И. Кольтгоф, Н. Фурман, Дж. Лингейн, Г. Лайтинен и др.). Эти исследования там были начаты под непосредственным влиянием Я. Гейровского, неоднократно приезжавшего в США в 1930-е гг. Основное внимание уделялось развитию техники метода, чему очень способствовал высокий уровень аналитического приборостроения. Используя новые полярографы, Н. Фурман с сотрудниками создали в рамках Манхэттенского атомного проекта высокочувствительные методики полярографического определения урана и анализа других стратегических материалов. Позднее Дж. Баркер с сотрудниками разработали целый комплекс новых высокоэффективных вольтамперометрических методов (квадратноволновая полярография, дифференциальная полярография, переменноточковая по-

лярография и др.). Новые методы были реализованы в виде серийно выпускаемых аналитических приборов (весьма сложных и дорогих) и соответствующих методик. Многие из этих разработок были выполнены в учреждениях, связанных с освоением атомной энергии, и нацелены на анализ соответствующих объектов.

На начальном этапе развития вольтамперометрии при выборе электрода стремились к тому, чтобы в течение длительного времени иметь периодически обновляемую поверхность металлического электрода; это обеспечивало высокую воспроизводимость результатов анализа. Новые приборы не нуждались в этом, они за короткий промежуток времени с высокой точностью измеряли малые токи в условиях автоматической развертки потенциала. Быстрота снятия полярограммы была доведена до долей секунды (метод осциллографической полярографии). Для проведения электрохимических реакций стало возможно использовать вместо ртути «короткоживущие» поверхности электродов, изготовленных из металлов и полупроводниковых материалов. Появилась возможность покрывать металлы пленками оксидов или других соединений. Все это расширяло возможности новых вольтамперометрических методов и обеспечивало их конкурентоспособность в соревновании с другими аналитическими методами. Новые приемы и новые методы позволили определять очень малые концентрации элементов (порядка  $10^{-8}$  моль/л) с погрешностью 1—5 %.

Значительное внимание в США уделялось применению вольтамперометрических методов для индикации конечной точки титрования. Этот прием имеет давнюю историю: титрование с двумя индикаторными электродами проводили Э. Саломон в 1897 г., В. Нернст и Г. Мерриам в 1910 г. и др. В 1927 г. Я. Гейровский провел титрование ионов свинца серной кислотой, измеряя при этом ток восстановления свинца на капавшем ртутном электроде. Однако во всех деталях соответствующий титриметрический метод был разработан И. Кольтгофом и Г. Лайтиненом в начале 1940-х гг. Этот метод был назван ими *амперометрическим титрованием*. В отличие от классической титриметрии новый метод позволял анализировать окрашенные и мутные растворы. В 1950-е гг. было показано, что амперометрическое титрование можно проводить и без ртути, используя твердые электроды (О. А. Сонгина и др.).

Теоретическим аспектам полярографии в США уделялось меньшее внимание. Однако следует назвать глубокие исследования, связанные с применением в анализе платиновых электродов и обобщенные в монографии И. Кольтгофа и Дж. Лингейна «Полярография» (1941). В этих работах преимущественно применялись обратимые электродные реакции. Позднее под влиянием идей И. Пригожина о неравновесной термодинамике было проведено систематическое исследование аналитических возможностей «необратимых» электрохимических систем (П. Делахей). Перечень веществ, определяемых полярографическим методом, еще более расширился в результате использования новых электродных процессов, в частности каталитических и адсорбционных. В СССР аналогичные исследования проводились А. Г. Стромбергом, С. Г. Майрановским, Я. И. Турьяном, В. Ф. Тороповой и др.

Если 1950—1960-е гг. были временем максимальных успехов вольтамперометрических методов, то в 1970-е гг. внимание к ним во всем мире стало снижаться в связи с быстрым развитием других инструментальных методов. Атомно-абсорбционную спектроскопию стали широко использовать для определения металлов, хроматографические методы — для определения органических веществ. «Ренессанс» вольтамперометрических методов в 1980-е гг. был вызван необходимостью решения новых задач, связанных с мониторингом загрязнения окружающей среды.

**Потенциометрический анализ.** Исторически потенциометрия стала вторым электрохимическим методом, она была создана вскоре после электрогравиметрии — на рубеже XIX и XX в. Теоретической основой потенциометрического метода стало уравнение Нернста, выведенное термодинамическим путем, в рамках представлений об осмотическом механизме возникновения электродного потенциала. Соответствующая статья была опубликована в 1889 г., когда Вальтер Нернст был еще 25-летним ассистентом Лейпцигского университета.

Экспериментальная проверка уравнения Нернста и его использование на практике долгое время были затруднены, так как при прохождении тока через исследуемый раствор потенциалы электродов отклонялись от равновесных значений (поляризация). Проверка уравнения Нернста для электродов разного типа потребовала огромного числа экспериментов, в течение 20 лет их проводили независимо друг от друга исследователи разных стран. В целом проверка подтвердила правильность уравнения Нернста и одновременно привела к существенному развитию теоретических представлений о механизме формирования потенциала, в частности на полупроницаемых мембранах (Ф. Доннан).

Аналитическое применение потенциометрии началось вскоре после первых публикаций В. Нернста. Интересно, что новый метод возник в форме потенциометрического титрования, а не в более простом варианте прямой потенциометрии. Дело в том, что при потенциометрическом титровании погрешности измерения потенциала электрода мало влияют на результат анализа в отличие от прямой потенциометрии. По-видимому, первой методикой такого типа стало потенциометрическое титрование ионов ртути(I) раствором хлорида калия. Эта методика была предложена одним из учеников Оствальда — Р. Берендом еще в 1893 г. Он использовал ячейку типа концентрационного элемента, содержащего два ртутных электрода. Р. Беренд зарегистрировал изменение по-



Вальтер Нернст  
(1864 — 1941)



тенциала одного из электродов в ходе титрования и объяснил вид полученной кривой с учетом произведения растворимости образующегося осадка. Он правильно указывал, что потенциометрическое титрование можно проводить подобным образом, используя другие реакции (например, окислительно-восстановительные) и другие электроды, однако не понял несомненных преимуществ нового метода; во всяком случае, не указал их особо. А ведь главным преимуществом этого метода является возможность раздельного определения ряда близких по свойствам компонентов одного и того же раствора, однако эта возможность была реализована гораздо позднее — в 1940-е гг.

Потенциометрический метод стал точнее, когда И.Г.Поггендорфом была придумана остроумная компенсационная схема измерения разности потенциалов в отсутствие тока. Компенсационные измерения потенциалов стали проводить и другие авторы, опубликовавшие свои статьи вскоре после Р.Беренда. В 1897 г. было предложено проводить кислотно-основное потенциометрическое титрование с индикаторным водородным электродом (В. Бётгер); в 1900 г. появилось окислительно-восстановительное титрование с платиновым электродом. Такое титрование можно было автоматизировать, прекращая его при достижении заданного значения потенциала.

В 1923 г. Э. Мюллером была опубликована первая монография, обобщающая опыт потенциометрического титрования по разным реакциям. В ней были описаны и «неклассические» варианты потенциометрического титрования, в которых измеряемой величиной был не потенциал, а сила тока. Лучший вариант («титрование до мертвой точки») разработали Ч. Фолк и Э. Боуден в 1926 г. Такие методики было гораздо удобнее использовать в аналитических лабораториях, и с 1930-х гг. потенциометрическое титрование стало применяться довольно часто.

Прямая потенциометрия довольно долго была ограничена задачей определения значения  $pH$ . Широкому применению нового метода мешала немногочисленность подходящих индикаторных электродов. В первых работах по потенциометрии использовали только серебряный и ртутный электроды, другие появлялись постепенно: в 1893 г. — водородный, в 1900 г. — каломельный, в 1920 г. — хингидронный, в 1923 г. — сурьмяный и т.д. Водородная функция стеклянного электрода была выявлена биологом М. Кремером еще в 1906 г., а первый стеклянный электрод был создан Ф. Габером через три года. Основы теории этого электрода развиты выдающимся советским ученым — будущим академиком Б. П. Никольским в 1936—1937 гг.

Разобраться в истории некоторых достижений в данной области нелегко. Так, ионселективные электроды (ИСЭ) с кристаллическими мембранами были созданы одновременно (1937)



Борис Петрович  
Никольский  
(1900 — 1990)

И. Кольтгофом в США и Б. П. Никольским в СССР. Однако авторство Б. П. Никольского менее известно. В 1960-е гг. появились мембранные электроды Э. Пунгора, в которых кристаллические осадки (галогениды серебра и т.п.) были распределены в силиконовом каучуке. В конце 1960-х гг. американская фирма «Орион», а затем и другие фирмы получили патенты и начали выпуск разнотипных ИСЭ с жидкими и кристаллическими мембранами. В 1970-е гг. ассортимент индикаторных электродов еще более расширился благодаря появлению новых типов ИСЭ — иммуноферментных, газочувствительных, а также ферментных и

ионселективных полевых транзисторов.

Теоретические представления в ионометрии начали складываться в конце 1930-х гг. Ионообменную теорию стеклянного электрода, созданную Б. П. Никольским, удалось позднее применить к ИСЭ других типов и подтвердить в экспериментах с применением радиоизотопов. В дальнейшем эта теория была уточнена и дополнена американскими электрохимиками Г. Эйзманом и Г. Скэтчардом, а также другими учеными.

Широкий ассортимент разнотипных ИСЭ и хорошо развитая теория их действия в конце XX в. обусловили быстрое развитие метода прямой потенциометрии. Сегодня так определяют множество органических и неорганических веществ, в том числе газы, неионогенные соединения, поверхностно-активные вещества и т.п. Потенциометрические датчики (сенсоры) широко используют не только в обычном количественном анализе растворов, но и при решении идентификационных задач. В частности, недавно они были применены Ю. Г. Власовым с сотрудниками для создания мультисенсорных аналитических систем типа «электронный язык».

**Роль электрохимических методов анализа.** К началу XXI в. электрохимические методы анализа сохранили важное место в арсенале аналитической химии. Значения рН растворов по-прежнему определяют потенциометрическим методом, применяя стеклянный электрод. Содержание многих ионов в природных и сточных водах оценивают с помощью других ионселективных электродов. Потенциометрическое и амперометрическое титрование давно стали классическими методами, в частности при определении неметаллов и органических веществ. «Классикой» стало и определение тяжелых металлов в объектах окружающей среды методом инверсионной вольтамперометрии. Кондуктометрия нашла широкое применение в контроле качества воды, в ионной хроматогра-

фии, кулонометрия — в различных датчиках, особенно на наличие углекислого газа.

В 1980 — 1990-е гг. произошло настоящее возрождение электрохимических методов. Можно выделить следующие условия и характерные черты этого возрождения:

- новые возможности электрохимических методов, связанные с применением компьютеров и хемометрических алгоритмов; оснащение лабораторий электронными приборами, средствами автоматизации, базами данных;
- относительная дешевизна приборов по сравнению, скажем, с хромато-масс-спектрометрами или приборами с индуктивно-связанной плазмой;
- возможность использования электрохимических детекторов, прежде всего в хроматографии и проточно-инжекционном анализе;
- возможность применения электрохимических методов для вещественного и фазового анализа, т.е. для выявления разных форм существования компонентов и относительных концентраций этих форм;
- очень высокая чувствительность, особенно в новых вариантах вольтамперометрии; очень высокая точность, реализуемая главным образом в потенциостатической кулонометрии;
- создание ультрамикроэлектродов (микронных размеров) и связанные с этим возможности анализа микрообъектов (например, протоплазмы клеток) и растворов с высоким омическим сопротивлением;
- возможность локального, точечного электрохимического анализа, в том числе со сканированием поверхности;
- появление новых вариантов электроанализа (спектроэлектрохимические и некоторые другие методы).

Электрохимические методы, возникшие еще в XIX в., занимают сегодня не первое, но вполне достойное место в заводских, природоохранных и научно-исследовательских лабораториях. Им посвящается немало публикаций в научных журналах по аналитической химии (по разным оценкам — от 5 до 20 %). У электрохимических методов не только славное прошлое, но и многообещающее будущее.

#### 4.3. Колориметрия, фотометрия и родственные оптические методы

**Колориметрический анализ.** Появление окраски при взаимодействии соединений железа с экстрактом дубильных орешков наблюдали еще в античном мире; описание соответствующих тестов есть у Плиния. Ятрохимикам было известно, что экстракты неко-

торых растений (например, фиалок) в присутствии солей металлов дают характерную окраску. Используя этот прием для обнаружения различных веществ, Р. Бойль отметил, что интенсивность возникающей окраски связана с концентрацией раствора. В конце XVIII в. В. М. Севергин и другие химики начали применять соответствующий метод — *визуальную колориметрию* — в количественном анализе.

Уже в первой половине XIX в. для сравнения окраски растворов были изготовлены специальные устройства — колориметры. В 1828 г. был создан колориметр для визуальной оценки концентрации индиго. Это был деревянный ящик с отверстиями сверху, в которые вставляли пробирки с растворами красителя. Пользуясь двумя отверстиями, находящимися друг напротив друга в боковых стенках ящика, можно было рассматривать и сравнивать интенсивность окраски растворов. Если окраска была неодинаковой, более концентрированный раствор разбавляли водой и по количеству добавленной воды судили о его концентрации. Таким образом, прибор был компаратором; метод работы на нем получил название «метода разбавления». В 1829 г. описано устройство для сравнения окраски сахарных сиропов, который автор назвал «деколориметром». В нем сравнивали окраски двух различно окрашенных растворов; более темный раствор наливали в короткую трубочку, более светлый — в длинную. Равенство окрасок достигалось изменением толщины слоя. Во всех последующих колориметрах использованы те же основные принципы.

Колориметрия, как и титриметрия, развивалась в связи с практическими запросами. В середине и во второй половине XIX в. колориметрию использовали для определения содержания ионов металлов. Методики таких анализов первым (в 1838 г.) подробно описал В. Лампадиус, который оценивал содержание железа и никеля в кобальтовой руде. В стандартных цилиндрах он сравнивал окраску анализируемых растворов с окраской растворов, в которых содержалось известное количество определяемого элемента. В 1845 г. К. Хайне (К. Гейне) сходным образом определял содержание бромид-ионов в минеральной воде, причем это была, возможно, первая методика экстракционно-колориметрического анализа: бромид К. Хайне окислял хлорной водой до брома, а последний экстрагировал эфиром. Аналогичным образом готовили серию образцов сравнения. В 1846 г. А. Жаклен разработал методику определения меди в виде ее комплексов с аммиаком. Далее подобные колориметрические методики появлялись очень часто. Роданидный (тиоцианатный) способ определения железа — в 1852 г. (Т. Херапат), методика определения аммиака — в 1856 г. (А. Несслер), тест на нитрат с фенолдисульфоновой кислотой — в 1864 г., определение титана с пероксидом водорода — в 1870 г. В большинстве своем эти методики базировались на сравнении окрасок

в пробирках стандартной серии. В 1870 г. довольно точные методики определения ряда элементов в чугунах, стали и других объектах опубликовал российский химик, инженер Нижнетагильского завода С. Скиндер (см. гл. 8, с. 278). Он использовал колориметр собственной конструкции.

В 1853 г. Александр Мюллер разработал прибор, который он назвал «дополнительным колориметром». Широкого распространения этот прибор не получил, но сам А. Мюллер использовал его для определения концентрации тиоцианата железа, медно-аммиачных комплексов и др. Гораздо большую известность получил колориметр Ж. Дюбоска (1870), французского мастера-оптика. Свет в нем проходит через две стеклянные призмы и попадает на круглую стеклянную пластину. Одна половина этой пластины освещается световым потоком, проходящим через исследуемый раствор, другая — световым потоком, проходящим через раствор с известной концентрацией. Затем освещенности уравниваются. Введение в практику анализа этого прибора дало мощный толчок развитию колориметрии. Колориметр Дюбоска «дожил» во многих лабораториях мира до 50-х гг. XX в.

Обзорную монографию, посвященную колориметрии, выпустил Г. Крюсс в 1891 г.

**Фотометрический анализ.** В отличие от колориметрии в фотометрическом анализе измеряют степень ослабления интенсивности светового потока (монохроматического или близкого к нему) при его прохождении через поглощающую среду. Четкой границы между фотометрией и колориметрией нет, в обоих методах используют одни и те же поглощающий свет (окрашенные) соединения. Поэтому некоторые ученые используют термины «колориметрический анализ» и «фотометрический анализ» как синонимы, что, конечно, не совсем правильно.

Фотометрический метод формировался в XVIII—XIX вв., когда фотометрия была лишь одним из разделов оптики. Измерение интенсивности излучения важно, например, для астрономических исследований. В XX в. фотометрический анализ стал разделом аналитической химии. Теоретической основой применения фотометрии в химическом анализе стал закон поглощения света, который не вполне правильно называли законом Бера; теперь его чаще именуют законом Бугера—Ламберта—Бера.

Как показал Д. П. Щербов\*, едва ли не всю теорию метода создал еще в 1729 г. французский профессор Пьер Бугер. В своем труде «Оптические опыты по градуировке источников света» он показал, что интенсивность света, проходящего через поглощающую среду, уменьшается в геометрической прогрессии с толщиной поглощающего слоя. Там же написано: «...Бóльшие или меньшие сгущения вызывают в неравномер-

\* Щербов Д. П. // Журн. анал. химии. — 1971. — Т. 26. — С. 1013.

но сгущенном теле в точности такое же действие в отношении задержания лучей, что и большие и меньшие толщины в теле, имеющем повсюду одну и ту же плотность. Свет может претерпевать равные изменения, лишь встречая равное число частиц, способных задерживать лучи, ... отсюда надлежит сделать вывод, что... пропорциональными... (поглощению) света являются не толщины, а массы вещества, содержащегося в этих толщинах». Этот фундаментальный вывод академик Г. С. Ландсберг назвал вторым законом Бугера. Фактически речь идет о зависимости интенсивности прошедшего света от концентрации вещества в изучаемой среде. Более полно все это рассмотрено в книге П. Бугера «Оптический трактат о градации света», вышедшей в 1760 г. уже после смерти автора.

В том же году в Лейпциге была издана книга немецкого исследователя Иоганна Генриха Ламберта «Фотометрия, или о мере и ступенях света, цвета и теней». И. Г. Ламберт подтвердил приоритет П. Бугера и не приводил новых экспериментальных данных, но он дал математический вывод закона ослабления света при прохождении через «прозрачные среды, особенно атмосферу Земли». У И. Г. Ламберта тоже есть намек на роль концентрации (а не только толщины поглощающего слоя). Во всяком случае, при желании именно так можно трактовать его фразу: «Количество поглощенного света тем больше, чем больше число частиц в пределах данного объема вещества и чем больше площадь поверхности одной частицы». Однако с тем же успехом можно истолковать эту фразу как указание на возможность турбидиметрических измерений — важного способа исследования дисперсных систем. В книге Ф. Сабадвари и А. Робинсона «История аналитической химии» приводятся любопытные сведения об этом ученом: «Ламберт родился в 1728 г. в Мюльхаузене в бедной семье. Он был самоучкой; служил домашним учителем в аристократических семьях и в свободное время упорно учился. Ламберт был высокого мнения о своих способностях, и говорят, что, ожидая разрешения короля на назначение в Берлинскую академию наук, он заявил: «Не то чтобы я был слишком нетерпелив, скорее это дело чести для короля. Если король решит вопрос отрицательно, это дискредитирует его в глазах потомков». Назначение состоялось. Разговаривая с Ламбертом на приеме, Фридрих Великий поинтересовался, в какой из наук тот более всего сведущ. Ламберт на это ответил: «Во всех!» «Так вы еще и выдающийся математик?» — спросил король. — «Да, ваше величество». — «Кто же обучал Вас этой науке?» — «Я сам, Ваше величество.» — «Это означает, что Вы — второй Паскаль?» — «По крайней мере так, Ваше величество!» — ответил Ламберт. После того как Ламберт удалился, король заметил, что, кажется, он назначил в Академию величайшего глупца. Умер Ламберт в Берлине в 1777 г.»

Через сто лет после П. Бугера и И. Г. Ламберта (1852) немецкий ученый А. Бер проверил и подтвердил степенной закон поглощения света, пользуясь растворами с разной концентрацией окрашенных солей (работа «Определение поглощения красного света окрашенными жидкостями»). Как утверждает Д. П. Щербов, ни в этой работе, ни в изданной через два года книге «Основы фотометрических измерений» ничего нового по сравнению с работами П. Бугера нет. До 1888 г. в многочислен-

ных публикациях по оптическим методам анализа не было ссылок на «закон Бера». В 1889 г. Б. Вальтер упомянул о «законе Бера», и этого оказалось достаточно, чтобы потом имя П. Бугера было надолго забыто, а закон светопоглощения стали называть законом Бера. Специалисты, знакомые с историей вопроса, недоумевали. Так, С. И. Вавилов писал в 1924 г., что трудно постигнуть основания той упорной исторической несправедливости, с которой закон, совершенно ясно и отчетливо сформулированный Бугером, соединяют с именами других авторов (закон Бера, закон Ламберта и пр.).

Понятие «коэффициент поглощения» ввел А. Бер. Независимо от него и почти одновременно эту величину охарактеризовал французский физик Ф. Бернар. Ту же величину использовали в 1857 г. в фотохимических исследованиях Р. Бунзен и Г. Роско. Однако в аналитических целях количественные соотношения, о которых шла речь выше, стал широко применять немецкий аналитик Карл Фирордт, работавший в Тюбингене в 1870-е гг. Именно его следовало бы считать основателем метода абсорбционной спектроскопии и настоящим создателем фотометрического анализа. К. Фирордт разработал прибор, с помощью которого можно сопоставлять интенсивности двух световых потоков, один из которых проходит сквозь кювету с исследуемым раствором, а другой — поверх нее. Интенсивности обоих потоков можно уравнивать с помощью оптических щелей переменной ширины, снабженных измерительными устройствами. Таким образом, степень поглощения света исследуемым раствором определялась количественно\* (с помощью колориметра сделать это было невозможно). По степени поглощения К. Фирордт мог вычислять оптическую плотность исследуемого раствора, которую в те времена называли «экстинкцией». Считается, что понятие оптической плотности введено в 1890 г. Ф. Хюртером и В. Дриффильдом. Но, как указывают американские историографы аналитической химии, уже К. Фирордт стал публиковать таблицы экстинкций растворов. Одним из первых он стал проводить фотометрические измерения узких участков спектра. Именно К. Фирордт начал снимать спектры поглощения окрашенных растворов (1873) и использовать их для выбора оптимальных условий фотометрического анализа, в частности для выбора «аналитической» длины волны. На этой основе им был разработан способ анализа смесей окрашенных веществ. Отметим, что расчетный метод Фирордта широко применяют и современные аналитики.

Первыми на пути создания современных спектрофотометров и фотометров были спектроколориметры Г. Крюсса, визуальные поляризационные спектрофотометры А. Кёнига и Ф. Мартенса,

---

\* Позднее для ослабления и измерения светового потока стали применять поляризационные устройства.



**Александр Петрович  
Терентьев  
(1891 — 1970)**



**Виталий Иванович  
Кузнецов  
(1909 — 1987)**



**Анатолий Терентье-  
вич Пилипенко  
(1914 — 1993)**

фотометр К. Пульфриха с серией стеклянных светофильтров, выпускавшийся уже в XX в. германской фирмой «Carl Zeiss». Претерпевали изменения и способы регистрации аналитического сигнала. Помимо визуальных приборов появились спектрофотометры с фотографической регистрацией (фирма «A. Hilger», 1910) и фотоэлектрические приборы. Фотометры с фотоэлементами были созданы уже в XX в.; в 1911 г. В. Берг создал и запатентовал прибор с селеновым фотоэлементом; после 1925 г. прибор получил довольно широкое распространение.

Существенным шагом вперед в конце 1930-х — начале 1940-х гг. было создание А. Бекманом (США) серийного кварцевого спектрофотометра. Двухлучевой записывающий спектрофотометр был сконструирован фирмой «Cary» в 1946 г. Появление хороших спектрофотометров с кварцевой оптикой позволило поднять на новый уровень исследования в области ультрафиолетовой спектрофотометрии органических веществ, начатые ранее американскими спектроскопистами. В 1950-е гг. эти исследования завершились созданием достаточно полных атласов спектров поглощения органических веществ в видимой и ультрафиолетовой области.

Дальнейшее развитие фотометрического (спектрофотометрического) метода анализа в значительной степени было связано с отысканием реагентов и реакций, обеспечивающих высокую чувствительность и избирательность определений. На этом пути многое было достигнуто уже в 30 — 40-е гг. XX в., но особенно в середине века. Достигнутое суммировалось в капитальных изданиях, таких как многотомное издание «Colorimetric Methods of Analysis» (Ф. Ди и К. Снелл) или переведенное на русский язык руководство Е. Сендела «Колориметрическое определение следов элементов».

Во второй половине XX в. было разработано множество прекрасных фотометри-



ческих методик определения неорганических и органических соединений. Особое внимание созданию новых органических реагентов для фотометрического определения металлов уделяли советские аналитики (см. гл. 3, 8). А. П. Терентьев ввел в употребление ряд реагентов для фотометрического определения органических соединений (в рамках функционального анализа). В. И. Кузнецов предложил ряд органических реагентов для фотометрического определения элементов. Много фотометрических методов анализа разработали украинские ученые (А. Т. Пилипенко и др.). В Великобритании в этом направлении работал Т. Уэст.

Немало общеметодических исследований было направлено на повышение точности фотометрического анализа. Надо было научиться априорно оценивать возможную погрешность измерения оптической плотности, чтобы выяснить оптимальные условия таких измерений. Было件件件件, что случайная погрешность фотометрических измерений должна зависеть от измеряемой оптической плотности ( $A$ ). В 1935 г. Т. В. Шмидт теоретическим путем показал, что наименьшая относительная погрешность измерений должна достигаться при  $A \approx 0,43$ . Рекомендации Т. В. Шмидта подтверждались опытными данными, а также результатами исследований других авторов. Впрочем, проблема была сложнее, чем первоначально считали. В 1950—1960-е гг. Д. Свехла, Н. П. Комарь и другие ученые доказали, что реальная ошибка измерения оптической плотности не может быть точно определена по упрощенным формулам Шмидта, не учитывающим целый ряд факторов. А вот оптимальное значение оптической плотности Т. В. Шмидт оценил совершенно правильно.

Еще в 1934 г. немецкие исследователи Г. Кортюм и Х. фон Хальбан поставили в качестве основной цели снижение погрешности фотометрических измерений до 0,01 %, т. е. превращение фотометрического анализа в такой же точный метод, как гравиметрия. Они же предложили и способ достижения цели — переход от «абсолютных» измерений к «относительным», т. е. метод *дифференциальной спектрофотометрии*. В 1949—1955 гг. было опубликовано несколько работ американских аналитиков, которые реализовали и применяли разные варианты нового метода. Теоретические выкладки Г. Эйрса и К. Хиски подтверждались экспериментами Р. Бастиана, а затем С. Рейлли и К. Кроуфорда. Интересные варианты нового метода были разработаны и в СССР (В. Ф. Барковский, А. М. Ганопольский). Украинские аналитики оспаривали саму возможность значительного повышения точности при переходе к дифференциальным измерениям. Действительно, уникальная точность, обещанная в первых работах Г. Кортюма, К. Хиски и Р. Бастиана, так и не была достигнута, но реальное уменьшение погрешности фотометрического анализа до 0,5—1,0 % тоже было весьма важным результатом. Интересно, что еще один возможный способ повышения точности результатов — регистрация кривых фотометрического титрования — так и не получил распространения в аналитических лабораториях в отличие от потенциометрического или амперометрического титрования.

В 1950—1970-е гг. фотометрический метод получил широчайшее применение в анализе минерального сырья, металлов, объектов окружающей среды и т.д. Аналитики стали воспринимать его как классический. Однако эффективность исследований и число новых публикаций в этой области к концу XX в. стали постепенно снижаться.

**Колебательная спектроскопия.** Инфракрасная (ИК) и рамановская спектроскопия играют большую роль в химическом анализе, особенно в анализе органических веществ, в расшифровке химического строения соединений. Использование ИК области спектра связано с именами отца и сына, Уильяма и Джона Гершелей (начало XIX в.), а также А. Ампера и М. Меллони (1835). В 1888 г. был изобретен болометр, появилась возможность точно определять длины волн в ИК области. В начале XX в. существенную роль в становлении ИК спектроскопии сыграл американский физик У.В. Кобленц (1873—1962), создавший ИК-спектрометр и получивший много ИК спектров, но как физик не продвинувшийся вперед в области анализа и расшифровки структур органических соединений.

Для решения химических задач ИК спектроскопию стали использовать начиная с 1920-х гг., в том числе, а может быть даже особенно, в промышленности. Одно из первых применений — анализ смесей углеводов фирмой «General Electric» (США) в ходе совместной работы фирмы с университетом штата Мичиган. В 1936 г. Р. В. Барнес опубликовал обзор «Infrared Spectroscopy and Organic Chemistry», в котором обобщил накопленный к этому времени материал об интерпретации ИК спектров органических соединений. В этом же году была напечатана статья о применении ИК спектроскопии в резиновой промышленности. В США существенную роль в развитии ИК спектроскопии сыграл Норман Райт. Еще в конце 1930-х гг. он показал, что ИК спектры позволяют идентифицировать органические вещества и исследовать структуру впервые синтезированных соединений. В 1940-е гг. начался выпуск серийных регистрирующих ИК-спектрометров: 1944 г. — фирмы «Perkin Elmer» (однолучевой, модель 12-A), «Dow» (двухлучевой, 1940—1946), «Baird» (1947). Относительно дешевый массовый прибор марки 137 был выпущен в 1957 г. компанией «Perkin Elmer» (США). Затем ИК спектроскопию стали комбинировать с различными методами разделения смесей, особенно с хроматографией. Важнейшее значение для развития метода имело появление техники фурье-преобразования аналитического сигнала (П. Фелчетт, 1949; Г. Гебби, 1959). Широкое использование этого приема началось с середины 1960-х гг.\* после создания матема-

\* Независимо от зарубежных коллег методологию преобразования Фурье в приложении к ИК спектроскопии разработал Б.Н. Гречушников в Институте кристаллографии АН СССР.

тиками быстрых алгоритмов фурье-преобразования. Этот алгоритм, реализованный с помощью миникомпьютеров, позволил в 1970-е гг. создать первые коммерческие ИК-спектрометры с фурье-преобразованием (FTIR); к концу XX в. они практически вытеснили традиционные дисперсионные приборы с временной разверткой спектра. Новый способ был более ценным в химико-аналитическом отношении, так как регистрируемые ИК спектры становились более информативными, а аналитический сигнал — более воспроизводимым.

Интересные возможности открылись перед аналитиками в 1980—1990-е гг. по мере освоения FTIR-спектрометрии в ближней ИК области (NIR). Соответствующие методики позволили анализировать без разрушения твердые неорганические вещества, газы, нефтепродукты, зерно и др. Российская фирма «Люмэкс» выпускает прибор, называемый «БИК» (ближняя ИК область); подобные приборы изготавливают многие фирмы, особенно в США. Этот вариант метода не позволяет определять низкие концентрации, но содержание макрокомпонентов можно оценивать точно и быстро, без разрушения и подчас вообще без какой бы то ни было пробоподготовки.

Рамановская спектроскопия развивалась с 1930-х гг. после открытия комбинационного рассеяния света индийским физиком Ч. Раманом и советскими учеными Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом (1928). Однако рамановское излучение (комбинационное рассеяние света) очень слабое, широко использовать его в химическом анализе стало возможным лишь с 1960-х гг., когда были созданы лазеры. В России рамановскую спектроскопию чаще всего используют как метод исследования, например, комплексных соединений. Между тем это и достаточно информативный аналитический метод; в США его применяют в этом качестве весьма широко.

**Люминесцентный анализ.** Напомним, что *люминесценцией* называют группу явлений, общей чертой которых является поглощение частицей вещества (молекулой, ионом и т.п.) кванта энергии, а затем испускание возбужденной частицей нового кванта с меньшей энергией. Способами возбуждения люминесценции являются облучение пробы видимым или чаще ультрафиолетовым (УФ) светом, облучение пробы потоком электронов, нагревание, химические реакции (хемилюминесценция), электрический разряд и даже механическое воздействие.

Наблюдают люминесценцию в видимой или УФ области спектра. В отличие от свечения раскаленных тел люминесценция ослабевает при повышении температуры, а в отличие от рассеяния света она характеризуется испусканием квантов, отличающихся по энергии от ранее поглощенных. Для люминесценции характерно продолжение свечения после прекращения действия внешнего

возбуждающего фактора. По времени жизни возбужденного состояния выделяют два основных вида люминесценции — флуоресценцию и фосфоресценцию.

Явление флуоресценции известно по крайней мере с XVI в., его впервые описал испанский врач Н. Монардес. Фосфоресценцию в XVII в. обнаружил итальянский сапожник V. Casciagolo, занимавшийся алхимией. Свечение наблюдалось после нагревания барита (тяжелый шпат, «болонский камень») с углем. Полученный в XVII в. белый фосфор получил свое название («светоносный») именно из-за его способности к фосфоресценции. Загадочное новое явление описывали Р. Бойль и И. Ньютон. В 1845 г. Дж. Гершель впервые получил спектры люминесценции водных растворов некоторых природных органических веществ, в частности хинина. Затем было обнаружено, что многие синтетические органические соединения, особенно красители, тоже способны к люминесценции. Те из них, люминесценция которых сильно зависела от pH, стали применяться как кислотно-основные индикаторы.

Научные исследования в области люминесценции начались в 1852 г. Английский физик и математик Джордж Габриэль Стокс (1819—1903) детально исследовал это явление и установил ряд закономерностей. Важнейший вывод (принцип Стокса) заключался в том, что длина волны вторичного излучения больше длины волны возбуждающего света. Впоследствии эта формулировка была уточнена О. Ломмелем. Д. Г. Стокс предложил способ наблюдения люминесценции с помощью «скрещенных светофильтров», ввел термин «флуоресценция», установил связь интенсивности флуоресценции с концентрацией раствора. В 1864 г. Д. Г. Стокс предложил использовать такую связь в аналитических целях, но отметил, что точному определению концентрации будет мешать гашение флуоресценции примесями посторонних веществ. В 1867 г. немецкий химик Ф. Гёппельсрёдер использовал природный краситель морин в качестве флуоресцентного реагента на алюминий. В первые годы XX в. известный австрийский аналитик Фриц Файгль (впоследствии эмигрировавший в Бразилию) использовал флуоресцентные реагенты в капельном анализе.

Развитие флуориметрии как аналитического метода во многом определялось способом регистрации аналитического сигнала. Первый фотоэлектрический флуориметр был описан в 1928 г. Чувствительность метода резко выросла после изобретения в 1939 г. фотоумножителя. Несмотря на высокий уровень американского приборостроения, в США люминесцентный анализ развивался слабо. Много лет спустя американские историографы аналитической химии сетовали, что за шесть лет (1929—1934) было опубликовано всего две статьи о флуоресценции. Гораздо интенсивнее развивался люминесцентный анализ в Советском Союзе. Особую роль сыграла школа академика С. И. Вавилова (1930—1950). С. И. Ва-

виллов и В. Л. Лёвшин развивали теоретические основы нового метода, в частности установили зависимость квантового выхода флуоресценции от различных факторов. Ученица Вавилова М. А. Константинова — Шлезингер разработала ряд методик люминесцентного анализа (определение кислорода, озона и др.) и написала широко известную книгу об этом методе (1948). Массовый выпуск спектрофлуориметров начался в 1955 г., их прежде всего стали использовать в медицинских исследованиях и в клиническом анализе, а также для определения примесей в особо чистых веществах. Методики определения металлов с органическими люминесцентными реагентами разрабатывали Е. А. Божевольнов, Д. П. Щербов, И. А. Блюм. В 1950—1960-е гг. А. К. Бабко и А. Т. Пилипенко развивали в Киеве хемилюминесцентный метод.

В 1952 г. известный физик профессор Московского педагогического института Э. В. Шпольский обнаружил расщепление широких полос в спектрах люминесценции полиароматических органических углеводородов (ПАУ) на узкие квазилинии, подобные линиям атомных спектров. Эффект Шпольского наблюдался при замораживании *n*-парафиновых растворов ПАУ при температуре жидкого азота. Квазилинейчатые спектры люминесценции намного информативнее обычных, поэтому их сразу же стали использовать в анализе для определения индивидуальных ароматических соединений (в том числе сильных канцерогенов) в присутствии их гомологов и изомеров, особенно в объектах окружающей среды.

В конце XX в. в люминесцентном анализе возник ряд новых направлений. У истоков некоторых из них стоял американский спектроскопист Дж. Вайнфорднер. Люминесценцию стали возбуждать с помощью лазеров, что повысило точность метода и снизило пределы обнаружения. Для усиления люминесценции стали применять охлаждение до температуры жидкого гелия, вводить специальные вещества-активаторы (особенно соли тяжелых металлов) или организованные среды (циклодестрины, растворы ПАВ). Регистрация многомерных спектров позволила отдельно определять вещества с близкой структурой. Еще большую селективность обеспечивает разрешение сигналов во времени; в этом случае отдельно определяют молекулы с разным временем жизни возбужденного состояния. Однако подобные приемы еще не нашли широкого применения в контрольно-аналитических лабораториях.



Сергей Иванович  
Вавилов  
(1891 — 1951)

#### 4.4. Кинетические и ферментативные методы

Группа кинетических методов анализа (КМА) включает некаталитические и более чувствительные каталитические методы, в том числе ферментные. Во всех случаях аналитическим сигналом служит скорость какой-либо химической реакции, которую принято называть *индикаторной*. Теоретическим обоснованием КМА стало учение о кинетике химических реакций, сложившееся в самом конце XIX в. В работах Н. А. Меншуткина и других физикохимиков было установлено, что скорость реакции прямо пропорциональна (при прочих постоянных условиях) текущей концентрации одного из реагентов. Позднее была исследована кинетика гомогенных каталитических реакций; оказалось, их скорость зависит от концентрации веществ-катализаторов, а также активаторов и ингибиторов. В первых работах по КМА за изменением концентрации *индикаторного вещества* — какого-либо из исходных реагентов или одного из продуктов реакции — следили, используя титриметрический или даже визуальный контроль. Например, измеряли время с момента смешивания реагентов до исчезновения или появления окраски исследуемого раствора. Затем скорость индикаторной реакции стали определять, отслеживая с помощью подходящего инструментального метода (фотометрия, флуориметрия, хемилюминесцентный метод, вольтамперометрия, кондуктометрия и др.), как меняется во времени какое-либо свойство раствора, пропорциональное концентрации индикаторного вещества.

При разработке кинетического метода определения главной проблемой является подбор подходящей индикаторной реакции. Она должна отвечать целому ряду довольно жестких требований. В основном в анализе используют каталитические окислительно-восстановительные реакции в водных растворах, биохимические реакции с участием ферментов, а также каталитические реакции на электродах.

Еще в 1876 г. А. Гейерд описал кинетический метод определения соединений ванадия с использованием каталитического эффекта ванадат-ионов при окислении анилина хлоратом калия. В 1934 г. Е. Б. Сендел и И. М. Кольтгоф показали, что иодиды катализируют реакцию окисления мышьяка(III) церием(IV); на этой основе в 1937 г. они разработали методику определения иодидов. В 1938 — 1940-е гг. были описаны индикаторные реакции с применением красителей (П. Крумхольц и Х. Вацек; Л. Себелледи); по этим реакциям определяли следы золота и марганца (до  $10^{-11}$  г/мл). Венгерский аналитик Я. Богнар в 1953 г. исследовал кинетику и механизм пероксидного окисления *о*-дифенолов (катализатор — ионы  $\text{Co}^{2+}$ ). На этой основе были разработаны чувствительные методики определения следов (вплоть до  $10^{-12}$  г/мл) кобальта.

В 1935 г. Я. Гейровский впервые применил для определения катализаторов совершенно иной тип индикаторных реакций. Они протекали на электродах и приводили к появлению так называемых каталитических полярографических токов, пропорциональных скорости реакции. По силе каталитического тока Я. Гейровский определял очень малые концентрации рения. Позднее таким способом определяли содержание платиновых металлов, молибдена, некоторых органических веществ. В разработку теории каталитических токов большой вклад внес А. Н. Фрумкин.



Константин Борисович Яцимирский  
(1916—2005)

С 1952 г. индикаторные реакции различного типа систематически исследовали известный советский химик К. Б. Яцимирский с сотрудниками. К. Б. Яцимирским были разработаны кинетические методы определения многих металлов с применением каталитических окислительно-восстановительных реакций в водных растворах, а также некоторых других реакций. В 1963 г. К. Б. Яцимирский издал первую монографию, посвященную КМА, где было дано глубокое обобщение ранее накопленного материала, развита теория метода (способы регистрации и обработки кинетических кривых, типы и механизмы индикаторных реакций), проанализированы возможные источники погрешностей, намечены пути повышения чувствительности и селективности КМА. Издание этой книги, а затем и зарубежные переводы стимулировали интерес к кинетическим методам. В 1970—1980-е гг. советские аналитики (Л. П. Тихонова, И. Ф. Долманова, И. И. Алексеева, С. У. Крейнгольд, Р. П. Пантальер и др.) создали множество новых методик для определения металлов, а также предложили кинетические методы определения неметаллов и органических веществ. Последние чаще определяют по их ингибирующему или активирующему действию на ион металла-катализатора.

Первая оригинальная книга по КМА на английском языке (Х. Марк и Г. Речниц) появилась в 1968 г. (русское издание 1972 г.). Заслугой этих авторов стало привлечение внимания аналитиков к некаталитическим реакциям. Последние не позволяют разрабатывать высокочувствительные методики, но зато дают возможность отдельно определять те структурно-родственные вещества, равновесные свойства которых близки, а кинетические заметно различаются. Так, еще в 1930 г. в США был предложен остроумный способ раздельного определения изомеров бутена, основанный на разной скорости взаимодействия продуктов их бромирования с иодидом калия.

В 1940—1950-е гг. были разработаны кинетические способы анализа смесей, компоненты которых однотипно реагируют с одним и тем же реагентом с сильно различающимися скоростями. Примером может быть взаимодействие смеси углеводов с антроном (С. Бонтинг, 1954). В дальнейшем И. М. Кольтгоф и Дж. Ли предложили расчетный алгоритм для более сложного случая, когда компоненты смеси имеют близкие значения констант скорости. Математический аппарат для решения подобных задач подробно рассмотрен в книге Х. Марка и Г. Речница.

К 1970-м гг. для аналитиков стало очевидно, что кинетические методы просты, не требуют сложного оборудования, как правило — очень чувствительны и селективны, но, к сожалению, подчас капризны и недостаточно точны. Кинетические методы использовали в анализе химических реактивов, функциональных материалов и лекарственных препаратов, в гидрохимическом анализе, при определении микроэлементов в почвах и биообъектах.

Самым перспективным оказалось направление КМА, связанное с биологическими катализаторами (ферментами), — *ферментативный анализ*\*. Кинетические методы применимы для определения самих ферментов, их субстратов (т.е. соединений, превращения которых катализируют ферменты), а также соединений, воздействующих на каталитическую активность ферментов, так называемых *эффекторов* — активаторов и ингибиторов. Естественно, для соответствующих методик требуются высокоактивные ферменты, выделенные из подходящих источников (растительное сырье, ткани животных, микроорганизмы). Обычно это белки.

Ферменты обладают уникальными свойствами, выделяющими их на фоне обычных катализаторов. Прежде всего, это необычайно высокая активность. Добавка фермента, даже в концентрации порядка  $10^{-9}$  моль/л, может ускорить превращение субстрата в  $10^8$ — $10^{12}$  раз. Другое важное свойство ферментов — избирательность их действия в отношении структуры субстрата. Так, фермент уреазы катализирует только гидролиз мочевины. В то же время эффективно влияет на скорость этой реакции только уреазы. Специфичность взаимодействия в паре фермент—субстрат, неоднократно сопоставляемая со специфичностью пары «ключ—замок», обусловлена сложной структурой и весьма сложным механизмом действия фермента.

Исследование реакций с участием ферментов началось еще в XIX в. (К. Кирхгоф, Й. Я. Берцелиус). Специфичность ферментной активности установлена Э. Фишером в конце XIX в. Важную роль сыграли работы Л. Михаэлиса по кинетике и механизму ферментных реакций (1913). Аналитическое применение этих реакций на-

---

\* Использованы материалы профессора Т. Н. Шеховцовой (МГУ им. М. В. Ломоносова).



чалось в 1950-е гг., вначале в биохимических и медицинских исследованиях, позднее и в других областях.

Определению концентрации самих ферментов было посвящено относительно немного работ, причем они имели свою специфику. Если определяемый фермент был недоступен в чистом виде (а поначалу промышленность химических реактивов ферменты не выпускала), то нельзя было приготовить стандартные растворы с известной концентрацией фермента, нельзя было построить градуировочный график, характеризующий зависимость скорости реакции от концентрации фермента, нельзя использовать привычные для аналитиков способы расчета результата анализа. Авторы первых методик определения ферментов обычно ограничивались результатом, выраженным в условных единицах, они оценивали лишь «активность» фермента в тех или иных объектах, а не его концентрацию. Это не мешало использованию методик в клиническом анализе. Результаты анализов, выраженные в условных единицах, пригодны для диагностики.

Первым ферментом, выделенным в кристаллическом виде, была уреаза, кристаллы которой получил Дж. Самнер еще в 1926 г. Несколько позже Дж. Х. Нортроп сумел выделить в чистом виде пепсин и множество протеолитических ферментов. К началу XXI в. коммерчески доступными стали около 2 тыс. чистых ферментных препаратов, в том числе важнейшие регуляторы биохимических процессов в организме человека. Теперь появилась возможность точного и экспрессного определения этих ферментов в крови и других объектах клинического анализа. Причем не в условных единицах, а в единицах концентрации.

Для определения субстратов или эффекторов знать точную концентрацию фермента не обязательно, достаточно во все пробы и эталоны вводить одно и то же количество ферментсодержащего раствора. Поэтому количественно определять субстраты проще, и такие работы появились раньше. Пример — работы по определению глюкозы с применением разных ферментов. Другой пример — ферментативное определение уровня холестерина в крови. Этот показатель важен для диагностики и контроля эффективности лечения ряда заболеваний, например атеросклероза.

Еще больше работ посвящено методам определения эффекторов — как неорганических (ионы тяжелых металлов, прежде всего ионы ртути; разные анионы, например фториды), так и органических. Классический пример определения органических эффекторов — разработанные еще в 1960-х гг. методики определения фосфорорганических соединений (гербицидов, инсектицидов), ингибирующих фермент холинэстеразу (Т. Ньютон и др.). Методы определения эффекторов оказались менее селективными, но более чувствительными, чем методы определения субстратов. Если пределы обнаружения субстратов обычно находятся в диапазоне

$10^{-6}$ — $10^{-4}$  моль/л, то пределы обнаружения органических эффекторов —  $10^{-11}$ — $10^{-8}$  моль/л. Устанавливая активность холинэстеразы, можно достоверно определить всего 0,015 мкг инсектицида-ингибитора. Отметим также, что число эффекторов ферментов значительно больше, чем число их субстратов, и это расширяет возможности ферментативных методов. Поэтому значительная часть исследований посвящается именно определению эффекторов. В этой области серьезные успехи связаны с работами группы исследователей кафедры аналитической химии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова.

Не все методики, связанные с применением ферментов, следует относить к кинетическим методам анализа. Нередко создают условия, в которых определяемое вещество полностью реагирует с ферментом и избытком субстрата, а затем измеряют оптическую плотность продукта реакции. В этом случае мы имеем дело с особым вариантом фотометрического анализа. Пример — предложенная в 1970-е гг. методика фотометрического определения микрограммовых количеств этанола с помощью фермента алкогольдегидрогеназы и распространенного в биохимии реагента никотинамидадениндинуклеотида (НАД). Продукт восстановления НАД этанолом фотометрируют в УФ области. Этанол можно определить и в кинетическом, и в стехиометрическом варианте, каждый из вариантов имеет свои достоинства.

При определении субстратов и эффекторов используют примерно 50 разных ферментов. Они должны сохранять каталитическую активность в течение длительного времени. Однако при хранении и в ходе выполнения повторных анализов фермент может частично или полностью терять свою каталитическую активность (инактивироваться). Проблема стабильности ферментных препаратов встала перед аналитиками в 1980-е гг., когда соответствующие методики стали широко использовать в лабораториях клинического анализа.

Самым эффективным способом стабилизации ферментов оказалась *иммобилизация* — перевод в водонерастворимое состояние путем связывания с носителем или модифицирование растворимыми в воде полимерами. После иммобилизации ферменты полностью или частично сохраняют свою каталитическую активность. В 1965 г. для обнаружения фосфорорганических пестицидов в воздухе была использована холинэстераза, включенная в крахмальный гель, нанесенный на полиуретановую пластину. По-видимому, это было первое применение иммобилизованных ферментов в анализе. В 1990-е гг. такой подход стал весьма популярным. Повышение стабильности и возможность многократного использования иммобилизованных ферментов значительно снижают стоимость анализов, позволяют проводить их вне лабораторий (тест-методы, ферментные электроды). Метод быстро развивается. Как

указывают некоторые зарубежные авторы, число биохимических анализов, выполняемых с применением ферментов в медицинских учреждениях, уже значительно превышает число всех анализов, выполняемых на промышленных предприятиях каким бы то ни было методом!

В самом конце XX в. возник еще один метод анализа, в котором используют реакции с участием ферментов, — *иммуноферментный метод* (к числу кинетических методов его не относят). Высокая чувствительность здесь удачно сочетается с уникальной специфичностью иммунохимического взаимодействия определяемых веществ (антигенов) с вырабатываемыми организмом антителами. Создание экспрессных и высокочувствительных иммуноферментных методов определения белков, гормонов, стероидов и других веществ было очень важно для клинического анализа, для микробиологической, фармакологической и пищевой промышленности, для ветеринарии и сельского хозяйства, а также для контроля загрязнения окружающей среды.

#### 4.5. Атомно-эмиссионная спектроскопия

В качестве аналитического метода атомно-эмиссионная спектроскопия была развита немецкими учеными — физиком Г. Кирхгофом и химиком Р. Бунзеном в Гейдельбергском университете начиная с 1859 г.

Как раздел физики спектроскопия развивалась и ранее. И. Ньютон в 1666 г. с помощью призмы разложил солнечный свет на окрашенные составляющие. После длительных экспериментов, используя щель шириной 1 мм, он получил спектр длиной 25 см. Молодой шотландский ученый Томас Мелвилл в 1752 г. сообщил о наблюдении спектра пламени, создаваемого смесями спирта с морской солью и другими веществами. «Спектроскоп» Мелвилла не имел щели, но шотландец отметил резкое изменение окраски пламени, когда пламя содержало соль.

Немецкий химик и металлург А. С. Маргграф в 1762 г. обнаружил, что натрий и калий окрашивают пламя по-разному. В конце XVIII в. Т. Е. Ловиц наблюдал в пламени свечение щелочноземельных элементов. В 1800—1801 гг. У. Гершель-старший, известный астроном, и И. Риттер обнаружили ИК и УФ области спектра. Томас Юнг в 1802 г. исследовал природу света и рассчитал длины волн, соответствующие окрашенным зонам в видимой части спектра. Он приписал красному цвету длину волны 650 нм, оранжевому — 609 нм, желтому — 576 нм и т.д.

Шотландский рабочий У. Тэлбот для изучения спектра пламени изготовил прибор — довольно примитивный спектроскоп (1826). У. Тэлбот погружал в раствор исследуемого вещества фитиль, высушивал его, зажигал, пропускал свет образовавшегося пламени через щель и призму, а затем рассматривал изображение спектра на экране. Было замечено, что

все соли калия дают одни и те же характерные линии в области красного излучения, соли натрия — в области желтого и т.д. У.Тэлбот подчеркнул, что это обстоятельство может быть использовано для обнаружения элементов, т.е. для качественного химического анализа. В книге «History of Analytical Chemistry» (1977) подчеркнуто, что, несомненно, спектральный анализ мог бы развиваться на основе расширения работ Тэлбота, но в течение нескольких десятилетий он использовался мало. Первое фотографирование спектра осуществил в 1840 г. Дж.Гершель. Для получения спектра, помимо пламени, француз Э.Робике (1859) использовал электрическую дугу.

Идею качественного спектрального анализа вновь сформулировал в 1854 г. американский исследователь Д.Олтер, причем гораздо более четко, чем его предшественники. Однако истинными создателями спектрального анализа все-таки справедливо считают Г.Кирхгофа и Р.Бунзена.

**Работы Г. Кирхгофа и Р. Бунзена.** Успеху исследований в большой степени способствовало создание Р. Бунзеном (за несколько лет до начала совместной работы с Г. Кирхгофом) оригинальной газовой горелки. Она давала прозрачное бесцветное пламя, с ее помощью можно было легко изучать различные эффекты, связанные с излучением и поглощением света. Вообще Р.Бунзен был одним из самых знаменитых химиков своего времени, он внес вклад в развитие не только аналитической химии, но и органической химии, и металлургии, и химической технологии. Союз Кирхгоф—Бунзен был особенно продуктивен; вероятно, это был первый пример тесного сотрудничества физика и химика. В этом дуэте Г.Кирхгоф отвечал за оптику, Р.Бунзен — за химию.

Густав Роберт Кирхгоф — немецкий физик, член Берлинской академии наук с 1874 г. Родился в Кёнигсберге, окончил Кёнигсбергский университет (1846). С 1850 г. экстраординарный профессор физики в университете г. Бреслау (ныне Вроцлав, Польша). Здесь он познакомился с Р.Бунзеном. С 1854 г. — профессор физики в Гейдельбергском университете (Р. Бунзен перешел туда раньше и добился, чтобы в Гейдельберг пригласили и Г.Кирхгофа).



Густав Роберт  
Кирхгоф  
(1824 — 1887)

Первые работы Кирхгофа (1845—1849) посвящены электричеству, он установил закономерности течения электрического тока в разветвленных цепях (правило Кирхгофа). Ввел понятие об электрическом потенциале. Следующий цикл работ (1849—1858) был посвящен проблемам механики — теории деформаций, течению жидкостей. С 1858 г. — совместные работы с Р.Бунзеном в области спектрального анализа. Изучал спектры звезд. Именно Г.Кирхгоф установил химический состав Солнца и

звезд (правда, почти потеряв при этом зрение). С 1879 г. заведовал кафедрой физики в Берлинском университете, но из-за болезни глаз это были не очень продуктивные годы.

Роберт Вильгельм Бунзен — немецкий химик. Родился в Гёттингене, там же окончил университет. Биографические сведения о Р. Бунзене очень подробно изложены в книге Ф. Саббандари и А. Робинсона «История аналитической химии». Приведем их: «... Интересы Бунзена были разнообразны. В 1846—1847 гг., находясь в Исландии по приглашению датского правительства, он проводил геологические наблюдения и изучал гейзеры. Вместе с Роско Бунзен занимался фотохимией, исследовал реакции индивидуальных элементов в пламени в целях качественного анализа. В 1857 г. он сконструировал свою знаменитую газовую горелку, а в 1868 г. — водоструйный насос. Бунзену мы обязаны также лабораторным штативом, а его батареей электрохимии пользовались много лет. Его смело можно назвать Эдисоном аналитической химии.



Роберт Вильгельм  
Бунзен  
(1811—1899)

В течение своей долгой жизни Бунзен работал в разных областях науки и в каждую внес существенный вклад. Бунзен был в основном практиком, оставаясь в стороне от бурных теоретических диспутов, бушевавших в то время. О его взглядах можно судить по таким высказываниям: «Гипотеза, приводящая всего лишь к множеству вариантов, не имеет ценности», «Точно установленный факт значит гораздо больше, чем самое безупречное умозаключение».

Бунзен был на редкость скромным человеком. Он никогда не был женат, а на вопрос, почему он не женится, отвечал, что у него нет времени. Но на закате лет он горько ощутил свое одиночество. Бунзен не придавал никакого значения и многочисленным наградам. Когда его поздравляли с получением очередной награды, он обычно говорил: «О боже! Единственная польза от подобных почестей была бы та, что они порадовали бы мою матушку, но ее, бедняжки, уже нет на свете». Много забавных историй рассказывают о феноменальной рассеянности ученого. Однажды к нему пришел коллега. Они поговорили часа полтора, и гость уже собрался уходить, как вдруг Бунзен сказал: «Вы себе представить не можете, до чего слаба моя память. Ведь когда я вас увидел, я подумал было, что вы — Кекуле». Посетитель в изумлении посмотрел на него и воскликнул: «Но я и есть Кекуле!» Бунзен занимал должность профессора Гейдельбергского университета в течение 37 лет. В 1889 г. он вышел в отставку, а в 1899 г. умер. Улица, на которой он тихо доживал свои последние годы, носит теперь его имя».

Начав совместные исследования, Г. Кирхгоф и Р. Бунзен прежде всего изготовили хороший спектроскоп, затем Г. Кирхгоф перешел к изучению так называемых черных (или фраунгоферовых)

линии в спектре Солнца того света линии, связанных с изоирательным поглощением света атомами (см. с. 137). Была доказана тождественность спектров излучения и поглощения одного и того же элемента (обращение спектральных линий). Однако атомно-абсорбционный анализ, основанный на получении спектров поглощения атомов, возник лишь через сто лет после этой работы.

Затем исследователи обратили внимание на спектры излучения пламени. В первой же совместной статье Г. Кирхгоф и Р. Бунзен указали, что они имеют дело с новым методом химического анализа, очень чувствительным и специфичным; им сразу же удалось обнаружить новые элементы — рубидий и цезий.

Р. Бунзен и К. Кирхгоф активно развивали технику спектрального анализа (рис. 4.2). В 1861 г. первый спектроскоп был усовершенствован (использованы два источника света, введена измерительная шкала). Спектр пламени, в которое вводили раствор пробы, можно было сравнивать со спектром пламени, содержащего

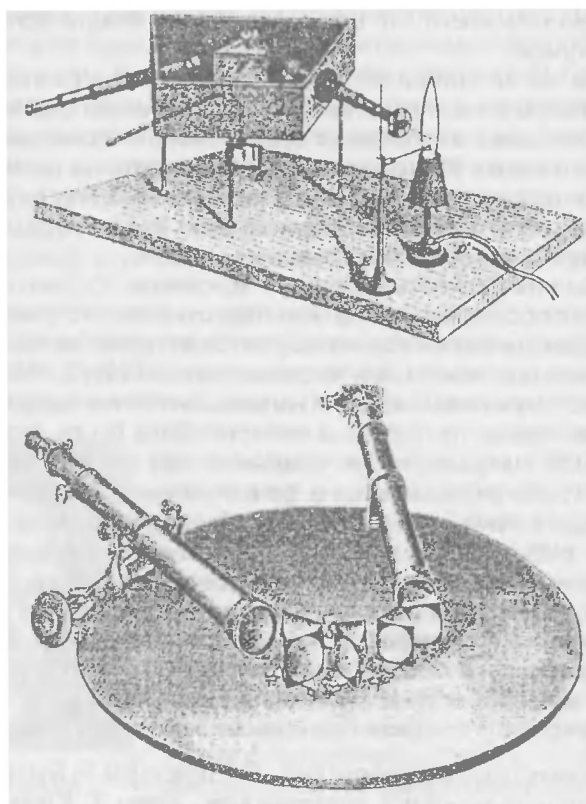


Рис. 4.2. Первые спектроскопы Р. Бунзена и Г. Кирхгофа

чистый растворитель, можно было выделять линии элементов пробы и быстро измерять их длины волн. В следующей модели спектроскопа использовали четыре призмы, расположенные полукругом, вместо одной. Целью было увеличение разрешающей способности, одновременно росла чувствительность. Новый спектроскоп тут же стала выпускать промышленность, он стал первым коммерчески доступным аналитическим прибором, если не считать аналитических весов. С помощью этого прибора К. Кирхгоф и Р. Бунзен открыли таллий, галлий и индий. Очень скоро в спектре Солнца были обнаружены неизвестные линии (Я. Янсен) и английский астрофизик Дж. Н. Локьер предположил, что на Солнце присутствует неизвестный элемент; Дж. Н. Локьер назвал его гелием\*. На Земле гелий позднее обнаружил английский химик У. Рамзай.

В первых приборах для спектрального анализа были использованы призмы, но уже очень скоро стали применять и дифракционные решетки, причем число штрихов на решетке неуклонно увеличивалось. Американец Г. Роуланд создал (1980—1990) прибор для нанесения штрихов, при помощи которого на 1 мм можно было нанести 1 720 штрихов. В качестве регистрирующего устройства можно было использовать глаз человека или фотопластинку. Фотографические пластинки стали применять с 1880 г., в начале XX в. появились пластинки достаточно высокого качества. В числе первых серийных спектрографов были кварцевые спектрографы Твимэна, в том числе большой спектрограф, созданный в 1912 г., используемые главным образом для анализа сталей. Промышленное производство таких спектрографов освоила фирма «Адам Хильгер» и другие компании.

**Спектральный анализ как метод количественного анализа.** До конца XIX в. эмиссионный спектральный анализ оставался в основном методом качественного анализа, хотя уже Р. Бунзен и Г. Кирхгоф успешно проводили полуколичественные анализы. Р. Бунзен определял концентрацию растворов, разбавляя пробу и снимая ее спектры вплоть до совпадения видимой яркости некоторой линии определяемого элемента с интенсивностью той же линии в спектре раствора с известной концентрацией. Зная, во сколько раз пришлось разбавлять раствор, можно было рассчитать ориентировочное содержание элемента в пробе. Большое значение имели также работы У. Хартли (1884), установившего связь числа наблюдаемых спектральных линий какого-либо элемента с содержанием этого элемента в пробе. Однако точность количественного спектрального анализа оставалась весьма низкой из-за невозможности поддерживать постоянные условия возбуждения, особенно температуру разряда при дуговом возбуждении спектров.

---

\* Между прочим, Дж. Н. Локьер основал (1869) ныне знаменитый журнал «Nature» и в течение 50 лет(!) был его редактором.

Решающий шаг был сделан в 1924 г. У. Герлахом, который предложил использовать так называемые гомологические пары линий. Впоследствии метод гомологических пар был усовершенствован Э. Швайцером. В простейшем варианте метода во все анализируемые пробы вводили одно и то же количество другого элемента (внутреннего стандарта). Стандартом мог быть и основной элемент пробы, например железо в случае анализа сталей. Затем сопоставляли интенсивность аналитической линии определяемого элемента  $X$  с разными по интенсивности линиями элемента-стандарта  $Y$ . Отыскав совпадающие по интенсивности линии  $X$  и  $Y$ , можно было по заранее составленным таблицам оценить содержание  $X$ . Этот прием уменьшал влияние условий возбуждения. В другом, гораздо более точном варианте метода заранее выбирали такие спектральные линии  $X$  и  $Y$ , которые были в одинаковой степени чувствительны к изменениям температуры. В спектре пробы измеряли абсолютные интенсивности обеих линий, рассчитывали их отношение. При фотографической регистрации находили  $\Delta S$  (относительное почернение аналитической линии  $X$ ). Так же получали спектры и значения  $\Delta S$  для эталонов с известным содержанием ( $C$ ) элемента  $X$ . Построив градуировочный график в координатах  $\Delta S - \lg C$ , У. Герлах определял по нему содержание элемента  $X$  в пробе. Влияние колебаний температуры на результат анализа устранялось почти полностью.

Гораздо легче было обеспечить точность количественного атомно-эмиссионного анализа, возбуждая пробу в пламени горелки. Первые измерения излучения пламени были выполнены Я. Янсенем еще в 1870 г. Он показал, что интенсивность излучения, создаваемого некоторым элементом, пропорциональна количеству этого элемента в пламени. Три года спустя П. Чэмпльон подтвердил справедливость этого вывода. В его работе натрий определяли при помощи прибора, состоящего из спектроскопа и измерительного устройства. Излучение, обусловленное известным количеством натрия, сравнивали с излучением исследуемого образца. И в том, и в другом случае использовали один и тот же синий светофильтр.

В 1923 г. А. де Грамон применил для возбуждения пробы кислородно-ацетиленовое пламя. В 1928 г. Х. Лундгард разработал пламенный фотометр, в который входили распылитель, атомизатор, блок регулирования давления и ацетиленовая горелка. В качестве регистрирующего устройства он использовал спектроскоп. Позднее для разложения света стали применять монохроматор и измерять интенсивность излучения с помощью фотоэлементов. В. Шукнехт в 1937 г. заменил монохроматор на простые цветные фильтры. Именно в таком варианте метод и стал в дальнейшем использоваться на практике для определения щелочных и щелочноземельных элементов.



**Применение метода.** Широкое применение атомно-эмиссионного спектрального анализа в контрольно-аналитических лабораториях началось в 30-е гг. XX в., прежде всего с целью анализа металлов и сплавов. При этом отрабатывали методические вопросы анализа, особенно количественного (уже упоминавшийся метод гомологических пар, «метод трех эталонов» и др.). В зависимости от цели анализа конструировали разные типы спектральных приборов. Так, в 1930—1940-е гг. большое распространение получили стилоскопы (приборы для полуколичественного анализа, в частности для определения марки металла). В СССР первый стилоскоп был создан в 1932—1933 гг. Г. С. Ландсбергом и его сотрудниками по инициативе Московского автомобильного завода им. И. В. Сталина (ЗИЛ). Использование прибора на заводе оказалось очень эффективным, и это дало толчок широкому внедрению стилоскопов в промышленности. В 1947 г. отмечали, что загрузка стилоскопа на металлургических и машиностроительных предприятиях достигает тысячи проб в сутки, при этом определяют 3—4 элемента. Уже в послевоенные годы был создан переносной стилоскоп. Основным методом анализа при работе со стилоскопом был метод гомологических пар, а основным источником возбуждения спектра — электрическая дуга между анализируемым образцом и вспомогательным электродом. Существенную роль сыграло предложение (1941) Н. С. Свентицкого использовать для питания дуги сеть переменного тока с помощью так называемого активизированного генератора. Для экспресс-анализа по ходу технологического процесса в металлургии стали использовать приборы другого типа — стилометры (1933—1935). Это трехпризменный спектроскоп, снабженный поляризационным фотометром Шайбе. Стилоскопы применяли непосредственно в цехе. Затем для контроля технологических процессов стали использовать и спектрографы, т. е. приборы с фотографической регистрацией спектра.

Другим важнейшим направлением использования атомно-эмиссионного анализа, сложившимся в 1930-е гг., был анализ минерального сырья. Вследствие многообразия объектов анализа, чрезвычайно широкого ассортимента определяемых элементов и широкого диапазона возможных концентраций эти анализы очень сложны и трудно поддаются стандартизации. В случае анализа руд и минералов в гораздо большей степени, чем в случае сплавов, сказывается влияние состава пробы на интенсивность спектральных линий изучаемого элемента. Эти обстоятельства потребовали глубокого исследования физических и химических процессов в источниках возбуждения спектра (пламени или электрическом разряде), а также разработки новых приемов введения пробы в источник.

При анализе геологических объектов намного большее распространение, чем при анализе металлов и сплавов, получил пере-

вод анализируемых проб в раствор; при этом в той или иной степени уменьшалось влияние матрицы. Разумеется, в этом случае использовали концентрирование определяемых элементов, полное или частичное удаление макроэлементов. При анализе порошков большое распространение получил так называемый метод просыпки (рис. 4.3), предложенный в 1936 г. В. В. Недлером, усовершенствованный и широко внедренный А. К. Русановым. Основным источником возбуждения спектра при анализе руд и минералов стала дуга. В исследованиях А. К. Русанова было показано, что причиной изменения интенсивности спектральных линий наряду с изменением температуры дуги является изменение условий испарения элементов из расплавов, образующихся при введении определяемых элементов в дугу. Факторами, обуславливающими характер испарения элементов, скорость и последовательность испарения тех или иных соединений, являются температура кипения соответствующего вещества и глубина отверстия в электроде при испарении вещества из электрода. А. К. Русановым составлены ряды летучестей свободных металлов и различных соединений, позволяющие рационально подходить к анализу сложных объектов и сознательно использовать явления фракционирования для повышения чувствительности определений тех или иных элементов. В результате всех этих обширных и детальных исследований практический анализ руд и минералов получил прочную теоретическую базу и превратился в хорошо обоснованный метод анализа.

**Новые источники возбуждения и новые способы регистрации сигнала.** В 1960-е гг. помимо пламени, искры и дуги постоянно и



Рис. 4.3. Атомно-эмиссионный анализ порошковых проб методом просыпки (1970-е гг.)

переменного тока в качестве источников возбуждения спектра стали использовать лазеры и индуктивно-связанную плазму (ИСП). Мощные лазеры первоначально применяли для создания микроспектральных методов. Были разработаны и выпущены приборы для лазерного микроспектрального анализа, однако этот метод не получил развития, в частности из-за конкуренции со стороны рентгеноэмиссионного микроанализа («электронного зонда»). Гораздо более удачным источником возбуждения атомных спектров оказалась индуктивно-связанная плазма. С ее помощью можно было определять очень большое число элементов с высокой чувствительностью; правда, требовалось предварительное разложение проб (перевод их в раствор).

Индукционный кольцевой безэлектродный электрический разряд при пониженном давлении в 1884 г. получил и описал В. Гитторф. В 1941 г. советским ученым Г. И. Бабатом был получен мощный плазменный индуктивный разряд в замкнутом сосуде при атмосферном давлении. Специалисты считают, что именно это открытие положило начало использованию ИСП в различных областях. Т. Рид в 1961 г. предложил конструкцию открытой кварцевой плазменной горелки в потоке аргона (для технологических целей). Изучать применение ИСП в спектральном анализе начали в середине 1960-х гг. У истоков нового метода стояли Р. Вендт и В. Фассел в США, С. Гринфилд с сотрудниками в Англии, М. Э. Брицке, В. М. Борисов и Ю. С. Сукач, В. М. Гольдфарб и В. Х. Гойхман в СССР. Они создали первые образцы кварцевых горелок аргоновой ИСП для анализа растворов.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой быстро стал едва ли не основным методом элементного анализа, особенно в тех случаях, когда требовалось определять сразу большое число микроэлементов в жидких пробах. Многие фирмы выпускали и выпускают соответствующие приборы. Отметим, что указанный метод — не панацея; в случае «одноэлементных» анализов серьезные преимущества имеет метод атомно-абсорбционной спектроскопии. А в 1990-е гг. с методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой стала успешно конкурировать масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой — высокочувствительный и точный метод многоэлементного анализа.

Другое направление развития метода атомно-эмиссионной спектроскопии связано с совершенствованием приемников излучения. Фотоэлектрическая регистрация атомно-эмиссионных спектров (вместо фотографической) иногда воспринимается как относительно новый прием. Между тем она впервые была использована еще в 1929 г. Х. Лундгардом. Сканирование спектральных линий с помощью фотоумножителя (в квантометрах) впервые было применено в 1945 г. В 1960-е гг. появились первые многоканальные

спектрометры, позволявшие одновременно определять несколько элементов. К 1970-м гг. относятся первые работы по применению нового приемника излучения — диодных линеек, включающих тысячи последовательно расположенных светочувствительных элементов. Новый способ соединял преимущества обоих классических способов регистрации сигнала (экспрессность, простота и удобство фотоэлектрических измерений; высокая чувствительность и одновременность регистрации сигналов разных элементов, характерные для фотографических методов). Новый способ облегчал автоматизацию и компьютеризацию спектрального анализа. Именно поэтому в 1990-е гг. произошло массовое «перевооружение» лабораторий. Старые спектрометры и спектрографы заменяли новыми или оснащали многоканальными анализаторами эмиссионных спектров на основе диодных линеек. Примером может быть выпускаемый в России анализатор «МАЭС-10».

#### 4.6. Атомно-абсорбционная спектрометрия\*

В 1955 г. появились две независимые публикации о том, что измерение атомной абсорбции в пламени имеет в качестве метода химического анализа определенные преимущества по сравнению с измерением эмиссии. Одна публикация принадлежала англичанину А. Уолшу, автором второй статьи был голландец К. Алкемаде. Оба они были физиками. Реакция на эти статьи была вялая. Физики-спектроскописты посчитали, что в указанных статьях нет ничего нового с точки зрения их большой науки (об их аргументах чуть ниже). Аналитики в большинстве своем тоже не обратили внимания на эти работы, хотя в статьях излагались не только теоретические соображения, там описывались реально работающие приборы и приводились примеры методик анализа. К. Алкемаде не стал развивать и пропагандировать новый метод, но А. Уолш, работавший в те годы в Австралии, понимал значение метода именно как аналитического; он стал ездить по миру с докладами и лекциями, стараясь пробудить интерес к атомной абсорбции. В США его встретило довольно равнодушное отношение. Интеллектуальный снобизм некоторых физиков имел свои основания. Прежде всего, по их мнению, избирательное поглощение света атомами уже не раз исследовалось и даже использовалось в анализе\*\*. Черные линии в спектре солнечного света, связанные с таким погло-

---

\* История атомно-абсорбционной спектрометрии подробно освещена в статье Б. В. Львова (Журн. аналит. химии. — 2005. — Т. 60. — С. 434).

\*\* Возможно, что такие соображения сыграли свою роль и в том, что за создание атомно-абсорбционного метода не была присуждена Нобелевская премия (известно, что соответствующие представления делались, и не один раз).

шением, обнаружил английский естествоиспытатель У.Х.Волластон еще в 1802 г. Линии снова наблюдал в 1814 г. немецкий физик Й. Фраунгофер, он их детально изучил, дал им названия, по сути дела, правильно объяснил, но не увидел их практического значения. О том, что фраунгоферовы линии связаны с поглощением света определенными веществами, предполагал Дж. Ф. Гершель-младший (1822). Д. Бюстер доказал это опытами с парами азотной кислоты в земных, конечно, условиях. Особенно продвинулся в понимании и использовании линий поглощения Г. Кирхгоф, доказавший, что эти линии совпадают по длине волны с линиями в спектрах излучения соответствующих элементов, поскольку принадлежат одним и тем же атомам. Р. Бунзен и Г. Кирхгоф сформулировали условия для наблюдения абсорбции в пламени. Они показали, что элементы можно идентифицировать как по спектру излучения, так и по спектру поглощения. Именно так и было установлено присутствие ряда элементов в составе Солнца и звезд. С тех пор астрономы использовали спектры поглощения в своих исследованиях. Для «земного» атомно-абсорбционного спектрального анализа нужен был лишь источник излучения с очень узкими спектральными линиями. Таким источником могла стать лампа с полым катодом, которая была описана еще в 1923 г. Как писал автор одной из статей, этот аналитический метод должен был родиться гораздо раньше. Однако все в науке взаимосвязано, и на все свое время. Вот как можно объяснить эту «задержку». Практическое использование атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием пламени, равно как дуги и искры, в 1930—1940-е гг. включало регистрацию на фотопластинке. И атомную абсорбцию можно было бы регистрировать так же, но это куда менее удобно, чем в случае эмиссии. Перспективы практического использования атомной абсорбции появились лишь после создания электрических детектирующих устройств. Лампа с полым катодом — источник слабый; возможности регистрации стали реальными, когда появились фотоумножители и усилители переменного тока; а до середины 1940-х гг. фотоумножителей в широком обиходе не было. Так что оформление А. Уолшем первого патента в 1953 г. не было таким уж опозданием. Созрели условия.

Внимание к новому методу постепенно стали проявлять приборостроительные фирмы — сначала в Австралии и Южной Африке, потом в Великобритании и, наконец, в США. Его достоинства были понятны: приборы обещали быть относительно простыми и недорогими. Свет из линейчатого источника (обычно это



Алан Уолш  
(1916 — 1998)

лампа с полым катодом, содержащая элемент, который надо определить) проходит через пламя, в котором распыляется анализируемый раствор. Свет затем проходит через монохроматор, чтобы отделить аналитическую линию от прочих, и измеряется фотоумножителем. Ослабление интенсивности света за счет резонансного поглощения атомами определяемого элемента в пламени сравнивается с ослаблением для образцов сравнения с известным содержанием того же элемента.

Число элементов, которые можно определять таким образом, было гораздо большим, чем в атомно-эмиссионном анализе с пламенным возбуждением. Можно было определять элементы, линии которых лежат в довольно далеком ультрафиолете. Меньше сказывались помехи; в частности, гораздо меньше влияли колебания температуры пламени. Поэтому точность количественного анализа в методе атомно-абсорбционной спектроскопии оказывалась на уровне лучших пламенно-эмиссионных методов. Вначале, как и в пламенной эмиссионной спектроскопии, использовали пламя ацетилен — воздух; уже в этом пламени можно было определять до 30 элементов. Затем было предложено пламя закись азота — ацетилен, дающее более высокую температуру. Стало возможным определять элементы, образующие устойчивые оксиды, например редкоземельные элементы или алюминий; общее число элементов, которые можно определять данным методом, возросло до 60! Отметим, что скорость горения и этого пламени была еще достаточно низкой, чтобы использовать стандартную горелку, которая переключалась в атомную абсорбцию из пламенно-эмиссионного метода. Важным достижением был предложенный А. Уолшем прием модуляции сигнала, который позволял устранить помехи, связанные с собственным излучением пламени.

Атомно-абсорбционный метод химического анализа быстро становился очень популярным. Имевшие место в начале 1960-х гг. дискуссии, что лучше — эмиссия или абсорбция, к середине 1960-х гг. стали затухать. В это же время начался выпуск серийных приборов; в числе первых компаний, организовавших такой выпуск, была американская компания «Perkin-Elmer». К 1969 г. было продано уже около 3 тыс. спектрометров. В 1966 г. Дж. Уиллис, оценив скорость роста этого производства, отметил, что если такой темп сохранится еще 20 лет, то вся поверхность Земли будет покрыта атомно-абсорбционными спектрометрами. Тем более что к этому времени произошло еще одно очень важное событие. В 1959 г. Б.В. Львов в Государственном институте



Борис Владимирович  
Львов  
(род. в 1931 г.)

прикладной химии в Ленинграде разработал электротермический атомизатор для атомно-абсорбционного анализа — графитовую кювету. В этом случае первичный пучок света проходит через небольшую трубку из графита, которая нагревается электрическим током. Анализируемое вещество, помещенное в трубку, испаряется и практически полностью атомизируется (рис. 4.4).

Уже из первых публикаций было видно, что этот «непламенный» метод намного более чувствителен, чем «пламенный» метод Уолша. Однако развивался он медленно — тематика работ Б. В. Львова не совпадала с профилем его института, помощников не было. К тому же кювета Львова была довольно сложной по конструкции. Как и после первых публикаций по плазменному варианту, имел место период «слабого реагирования». В 1968 г. Г. Массман описал более простую печь для атомизации, и ее использовали фирмы, решившие создать коммерческие приборы с электротермическим атомизатором. В числе первых снова была компания «Perkin-Elmer» (атомизаторы серии HGA). Электротермический вариант стал очень быстро распространяться по всему миру. Однако матричные эффекты, связанные с применением печи Массмана, были слишком велики, и через некоторое время Б. В. Львов сделал еще одно усовершенствование — он ввел в электротермический анализатор небольшую платформу, улучшившую условия проведения анализа, его точность и чувствительность. Платформа была использована очень широко под названием «платформа Львова».

Примерно в те же годы были созданы и теперь широко используются специальные «гидридные» приставки для определения элементов (сурьма, мышьяк, висмут и др.), образующих летучие гид-

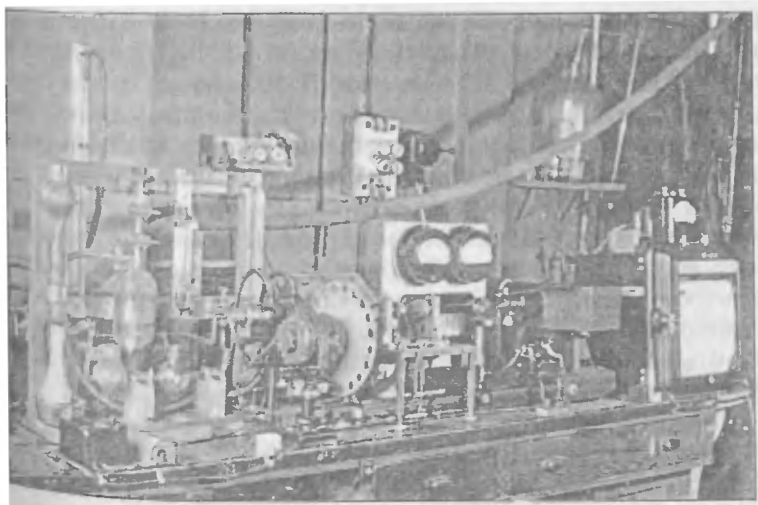


Рис. 4.4. Первое устройство Б. В. Львова с графитовой кюветой

риды. Для определения ртути был разработан так называемый метод «холодного пара», тоже нашедший повсеместное распространение\*. Совершенствовались системы коррекции фона, в частности был использован эффект Зеемана.

Заслуги Алана Уолша в 1970-е гг. были, наконец, признаны общественностью; он стал почетным членом многих академий, получил (совместно с Б. В. Львовым) золотую медаль журнала «*Talanta*» и даже был возведен в рыцарское достоинство. Отметим, что А. Уолш с самого начала приветствовал появление новых вариантов метода. Он писал, что наилучшим средством для расширения применения атомной абсорбции являются непламенные методы, в первую очередь — разработки Б. В. Львова.

Число фирм, выпускающих атомно-абсорбционные спектрометры, быстро увеличивалось (рис. 4.5). Метод стали повсеместно использовать в 1970—1980-е гг., в том числе в СССР. В Советском Союзе приборы делали в Донецке («Сатурн») и в Москве. Отечественные потребители покупали спектрометры серии AAS, выпускаемые предприятием «*Carl Zeiss*» в ГДР; организации побогаче приобретали спектрометры других зарубежных фирм, особенно «*Perkin-Elmer*» и «*Hitachi*». На глазах одного поколения атомно-абсорбционный метод стал одним из самых нужных и широко используемых. Первые книги появились в середине 1960-х гг.; одна из них принадлежала Б. В. Львову (1966), другая — У. Элвеллу и Дж. Гидли (W. Elwell, J. F. Gidley). На русском языке впоследствии выходили книги М. Э. Бришке (1982), переводы книг У. Славина (W. Slavin) и других авторов.

Атомно-абсорбционные спектрофотометры имели одно существенное ограничение — для каждого определяемого элемента необходим отдельный источник просвечивающего излучения. В 1970-е гг. в Институте геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) им. В. И. Вернадского АН СССР (И. С. Абрамсон, В. А. Славный и др.) был создан принципиально новый атомно-абсорбционный спектрофотометр с источником просвечивающего излучения со сплошным спектром — ксеноновой лампой. Прибор позволял измерять поглощение совокупности атомных линий и не ограничивал число одновременно определяемых элементов. В отличие от известных атомно-абсорбционных приборов этот спектрометр не нуждался в системе коррекции фона и неселективного поглощения, имел более широкий диапазон определяемых концентраций, позволял улучшить воспроизводимость и правильность анализа. К сожалению, серийно этот прибор не выпускался.

---

\* Считается, что этот метод разработан в Одессе Н. С. Полуэктовым, Ю. В. Зельюковой и Р. А. Виткун в 1963—1964 гг. (Журн. аналит. химии. — 1963. — Т. 18. — С. 435; 1964. — Т. 19. — С. 937). Значимость их разработок несомненна, но Б. В. Львов писал, что сам принцип метода был предложен раньше (*Woodson T. T. // Rev. Sc Instr.* — 1939. — V. 10. — P. 308).



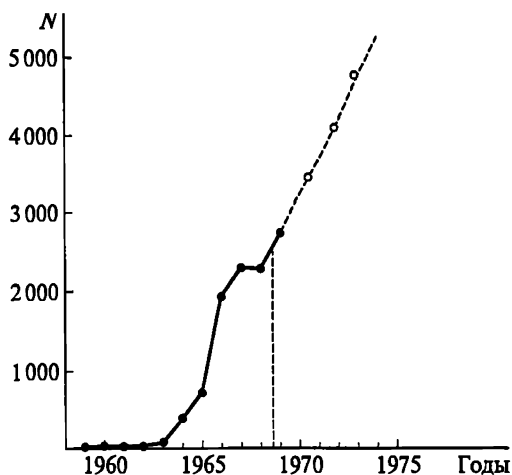


рис. 4.5. Число ( $N$ ) проданных атомно-абсорбционных спектрометров в 1960—1970-е гг. (по данным журнала «Analytical Chemistry», 1974). В 1968 г. лицензии на производство приборов получили многие фирмы

Для регистрации слабых линий поглощения на фоне интенсивного сплошного спектра был разработан метод периодического сканирования спектра в окрестности линии поглощения с помощью оптического дефлектора в сочетании с синхронным детектированием возникающего периодического сигнала. Этот метод позволял достичь исключительно высокой (теоретически возможной) чувствительности, определяемой только квантовым шумом интенсивности сплошного спектра. В настоящее время в Германии (фирма «Analytic Jena») выпускается многоэлементный спектрометр, использующий сплошной спектр и базирующийся на несколько иной конструкции. Однако подавляющее большинство спектрометров, применяемых в аналитических лабораториях, — это все еще одноэлементные приборы.

#### 4.7. Рентгеновские методы

Важными с практической точки зрения аналитическими методами являются рентгенофлуоресцентный метод (РФА) рентгеновский эмиссионный микроанализ (электронный зонд) и рентгенофотоэлектронная спектроскопия (ее варианты известны под названиями РФЭС и ЭСХА). Более строгая классификация включала бы и другие методы, например абсорбционные. основополагающими событиями для появления и развития этих методов были открытие рентгеновских лучей (В.К. Рёнтген, 1895) и работы Г.Мозли. В 1913 г. Г.Мозли установил закон, связывающий часто-

ту спектральных линий, соответствующих характеристическому излучению элемента, с порядковым номером этого элемента. В следующем году Г. Мозли показал, что порядковый номер элемента численно равен заряду ядра его атома. Именно Г. Мозли понял, что, используя характеристические линии «элементов-примесей» в спектре рентгеновского излучения пробы, можно проводить химический анализ. Он писал, что присутствие линий, обусловленных примесями, указывает, что может быть создан мощный метод химического анализа. Его преимущества перед обычными спектроскопическими методами заключаются в простоте спектра и невозможности одного вещества маскировать излучение другого. Он может даже привести к открытию пропущенных элементов, поскольку будет нетрудно предсказать положение их характеристических линий. Таким способом было установлено, что в Периодической системе элементов есть пробелы, а именно № 43, 61, 72, 75. В 1923 г. Д. Костер и Д. Хевеши пытались найти линии, ожидаемые для элемента № 72, и, найдя их, открыли гафний. В 1925 г. подобным образом был открыт рений.

Много позднее американский физик Л. С. Бёркс в статье об истории рентгеновских методов писал, что первая публикация Г. Мозли, имевшая целью показать рентгеновские спектры непрерывного ряда элементов, охватила почти все принципы, используемые ныне в рентгеновском анализе — простое соотношение между длиной волны и зарядом ядра, очевидное соотношение между интенсивностью и концентрацией и почти полная независимость длины волны от физического состояния или химической формы.

Генри Мозли родился в Уэймуте (Англия). В 1910 г. окончил Оксфордский университет, получив специальность физика. Начал работать в Манчестерском университете у Э. Резерфорда, занимаясь изучением радиоактивного распада. Однако он интересовался и другими направ-

лениями. Прочитав в 1912 г. статью В. Фридриха и П. Книппинга о дифракции рентгеновских лучей, прошедших через кристалл, Г. Мозли переключился на исследование этих лучей. С помощью математика Дж. Х. Дарвина он быстро пришел к важным выводам, касающимся, как бы мы теперь сказали, рентгеноструктурного анализа, однако опоздал — подобные выводы уже сделали отец и сын Брэгги. Тем не менее Г. Мозли не бросил заниматься рентгеновскими лучами. Летом 1913 г. во время визита Н. Бора к Э. Резерфорду он принимал участие в важной беседе (присутствовал также Д. Хевеши) о теории атома и рентгеновском излучении. А поздней осенью того же года Г. Мозли сделал



Генри Мозли  
(1887 — 1915)

свои фундаментальные открытия. Но началась Первая мировая война, Г. Мозли мобилизовали и 10 августа 1915 г., когда ему не было еще и 28 лет, он погиб в битве за Дарданеллы.

Суть метода Мозли в его первоначальном варианте (с использованием первичного излучения) состоит в следующем. Исследуемое вещество подвергают воздействию пучка электронов; за счет вызванных этим воздействием переходов электронов, расположенных на глубинных уровнях, испускаются рентгеновские лучи. Поскольку в спектре каждого элемента есть линии, характерные только для него, то по энергии (или частоте, или длине волны) соответствующих квантов можно судить о природе элемента, а по интенсивности излучения на соответствующей частоте — о содержании этого элемента.

**Применение рентгеноэмиссионных методов в анализе.** В 1914 г. Г. Мозли определил концентрацию отдельных редкоземельных элементов в их смеси. Но об этом надолго забыли. Лишь в 1922 г. А. Хаддинг (Швеция) опубликовал статью по рентгеновскому излучению, в названии которой были слова «количественный анализ», но соображения автора относительно перспективности метода были не слишком оптимистичными. Первой полноценной аналитической работой считают работу Т. Х. Эдди и К. Э. Лейби, выполненную в Австралии (1929—1930); они определяли содержание железа в индии ( $3 \cdot 10^{-4}\%$ ), а также свинца и некоторых других элементов. Оценивая перспективы метода, авторы отметили его большую пригодность для анализа сплавов, чем минералов.

В 1930-е гг. наиболее продвинутые работы выполнялись в СССР. К. И. Нарбутт детально рассмотрел эти работы в статье, опубликованной в 1967 г. в журнале «Заводская лаборатория». Он отмечал, что в Советском Союзе первые шаги по применению рентгеноспектрального анализа в промышленности были сделаны в начале 1930-х гг. Так, в 1932 г. на заводе «Редэлем» (А. И. Любимцев) был налажен качественный рентгеноспектральный анализ на редкоземельные металлы, тантал, ниобий, цирконий и др. Использовали импортные спектрографы Зигбана и Зеемана с первичным методом возбуждения. Важный шаг был сделан И. Б. Боровским и М. А. Блохиным, применившими для анализа минеральных объектов светосильные фокусирующие рентгеновские спектрографы (1935). Эти спектрографы открыли новые перспективы анализа. Были разработаны первые отечественные методики полуколичественного и количественного рентгеноспектрального анализа, получены результаты, имеющие важное значение для геохимии и минералогии.

В 1936 г. М. И. Корсунский опубликовал первую отечественную книгу по физике рентгеновских лучей, имевшую большое значение для подготовки кадров рентгеноспектроскопистов. Такая подготовка была начата на физическом факультете МГУ им. М. В. Ло-

моносова. В 1939 г. вышла из печати монография И. Б. Боровского и М. А. Блохина «Рентгеноспектральный анализ» (М.: ГОНТИ, 1939), в которой был собран и обобщен весь материал, накопившийся к этому времени.

В первые послевоенные годы родился метод электронного зонда; это эмиссионный вариант с фокусировкой пучка бомбардирующих электронов вплоть до диаметра 1 мкм. Он был разработан в начале 1950-х гг. во Франции Р. Кастеном и А. Гинье и независимо И. Б. Боровским и Н. П. Ильиным в Советском Союзе (независимость и одновременность признаны всеми специалистами). Метод основан на известных принципах рентгеноспектрального анализа по первичному спектру с той, однако, разницей, что спектр возбуждается не в порошкообразной пробе, нанесенной на анод, а в выбранной микроскопической области на поверхности образца-шлифа. Сфокусированный электронный пучок — зонд диаметром порядка 1 мкм, попадая на образец, возбуждает рентгеновский спектр в микрообъеме до  $10\text{ мкм}^3$ , тем самым позволяя выделить и проанализировать микропробу массой около  $10^{-11}$ — $10^{-10}$  г без разрушения образца и расходования самой пробы. Предел обнаружения составлял 0,01—0,1 %, что обеспечивало обнаружение  $10^{-15}$ — $10^{-14}$  г элемента. Исследуемый образец в виде металлографического или минералогического шлифа в процессе анализа наблюдали в оптический микроскоп с увеличением в 300—400 раз и перемещали с помощью микроподач так, что анализ проводили в точно фиксированной точке шлифа. Метод позволял определять практически все элементы, кроме самых легких, обычно от магния до урана. В некоторых приборах обеспечивалась возможность регистрации спектров, начиная от бора (рис. 4.6).

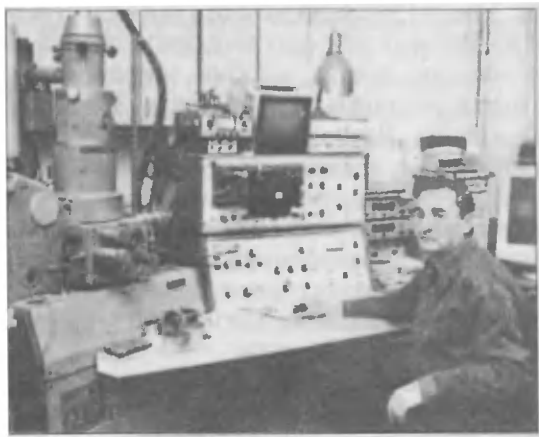


Рис. 4.6. Рентгеноэмиссионный микроанализатор (электронный зонд)

Первый опытный промышленный образец микроанализатора «РСАШ-2» был выпущен в СССР в 1957 г. — раньше, чем начались работы по созданию микроанализаторов в США, Англии и Японии. Позже советскими исследователями были разработаны более совершенные микроанализаторы и микрофокусные спектрометры с линейным перемещением кристалла.

В СССР в первые послевоенные годы продолжали развиваться методы, основанные на первичном возбуждении спектров и фоторегистрации. Книга Э.Е. Вайнштейна «Методы количественного рентгеноспектрального анализа» (М.: Изд-во АН СССР, 1956) подвела итог развитию рентгеноспектрального анализа на основе первичного возбуждения спектров и фотографической их регистрации. Существенный вклад в теорию рентгеновских спектрометров, используемых в микроанализаторах, внесен С.А. Дицманом. Были созданы опытные образцы более сложных растровых приборов, сочетающих растровый электронный микроскоп и микроанализатор. Рентгеновские спектры стали широко использовать на металлургических и машиностроительных предприятиях, в цементной промышленности, в исследовательских лабораториях. Широко метод стали применять металловеды, геохимики и петрографы. Были созданы портативные узкоцелевые анализаторы (Научно-производственное объединение «Буревестник» и др.). С 1963 г. промышленность выпускала микроанализаторы «МАР-1».

Большую роль в развитии рентгеноспектральных методов в СССР сыграли И.Б. Боровский и особенно М.А. Блохин, работавший в Ленинграде, в Москве, а потом долго в Ростове-на-Дону, где создал известную школу. Впоследствии его ученик Н.Ф. Лосев активно развивал рентгеновские методы в Иркутске. Большое распространение получил электродондовый метод; см., например, монографию «Электродондовый микроанализ», выпущенную под редакцией И.Б. Боровского (М.: Мир, 1974).

**Рентгенофлуоресцентный анализ.** Еще в 1914 г. французский физик Л. де Бройль наблюдал флуоресцентное, вторичное рентгеновское излучение и понял, что его можно использовать для целей анализа. Статья Л. де Бройля, по-видимому, осталась незамеченной. В 1925 и 1928 г. появляются две работы о флуоресценции. Это работы Д. Костера с соавторами и Г. Шрайбера. Интенсивности флуоресцентных линий были очень слабыми, и авторы их не рекомендовали для аналитического использования. Аналитические работы по этому направлению были начаты в 1930-е гг. Однако на практике рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) стали применять лишь после войны. Широкие возможности этого метода проявились в 1947—1948 гг. в результате работ Фридмана и Бёркса (США). Одновременно Кочаловска в Чехословакии использовала РФА для определения содержания элементов в сплавах и растворах на уровне  $10^{-4}$  % (металлы в сплавах, ионы железа в воде).

Для развития метода РФА в 1950—1960-е гг. огромное значение имело создание новых способов регистрации. От малопригодных фотопластинок перешли к разного рода счетчикам, особенно пропорциональным. В 1953 г. Американское общество испытания материалов (American Society for Testing Materials — ASTM) провело симпозиум, на котором было рассмотрено все, что делалось в США по применению метода. В 1960-е гг. метод РФА уже широко применяли в металлургии, геологии, геохимии и других областях. В эти годы и особенно в последующие было опубликовано довольно много книг, в том числе монографий, отражавших достигнутые результаты. Это, например, книги иркутских специалистов: В. П. Афонина и Т. Н. Гуничевой «Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов» (Новосибирск: Наука, 1977); Н. Ф. Лосева и А. Н. Смагуновой «Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа» (М.: Химия, 1982); В. П. Афонина, Т. Н. Гуничевой и Л. Ф. Пискуновой «Рентгенофлуоресцентный си-ликатный анализ» (Новосибирск: Наука, 1984).

**Рентгенофотоэлектронная спектроскопия.** Этот метод исследует распределение энергии электронов, испускаемых веществом, которое подвергается воздействию рентгеновских лучей. В конечном счете измеряемым параметром служит энергия связывания электрона в атоме. Принцип метода был известен довольно давно, но долго не было технических средств, чтобы обеспечить возможность использования его в химических исследованиях. Такую возможность обеспечили работы Кая Зигбана в Упсальском университете (Швеция) в 1940—1950-е гг. В 1981 г. Кай Зигбан был удостоен Нобелевской премии. Вместе с сотрудниками К. Зигбан создал магнитный спектрометр с двойной фокусировкой, не содержащий железа; концепция прибора была описана в 1946 г., сам прибор создан в 1956 г. Было установлено, что энергия связи электрона в атоме элемента различна в разных соединениях этого элемента, т. е. имеет место химический сдвиг. Это впервые было продемонстрировано на металлической меди и ее оксиде  $\text{CuO}$ . Наблюдение было воспринято группой К. Зигбана с большим энтузиазмом, химические сдвиги были изучены для многих элементов; на этой волне метод назвали громко и неточно — *электронная спектроскопия для химического анализа* (ЭСХА), в английском варианте — ESCA. В 1967 г. Кай Зигбан и его коллеги написали первую монографию об этом методе.

В дальнейшем техника метода довольно сильно изменялась, поскольку с магнитным спектрометром первого типа было много проблем; электростатическая фокусировка оказалась практичнее. В США в области ЭСХА стали работать несколько групп, в том числе группа Д. Хекьюлеса (D. Hercules) — в Массачусетском технологическом институте. Однако широкого размаха эти исследования не имели до 1970 г., пока не появились серийные приборы.

Первым был прибор ИЕЕ-15 фирмы «Varian». В следующем году еще две американские фирмы и две английские сделали прототипы своих приборов. Все приборы несколько отличались друг от друга. Довольно универсальный спектрометр сделала в 1973 г. фирма «Du Pont».

Уже первые эксперименты химического профиля показали, что ЭСХА — прежде всего метод исследования и анализа поверхности; «рабочим» является слой толщиной приблизительно 2 нм. Проводили и аналитические работы с выделением определяемых элементов из раствора на поверхности электрода или на иной матрице с последующим ее анализом, но этот вариант был сложным и развития не получил.

Параллельно развивался метод *фотоэлектронной спектроскопии* (ФЭС), основанный на выбивании внутренних электронов не рентгеновскими лучами, а фотонами в ультрафиолетовой области. Первая конференция по ЭСХА и ФЭС состоялась в Лондоне в 1969 г., следующая в Упсале через год. После этого разного рода встречи проходили почти ежегодно; в 1974 г. Д. Хекьюлес организовал Гордоновскую конференцию в Нью-Хемпшире; начиная с 1971 г. этим методам уделялось внимание на Питсбургских конференциях по аналитической химии и прикладной спектроскопии. В 1974 г. журнал «Analytical Chemistry» опубликовал обзор первых работ в этой области.

Интенсивность линии в фотоэлектронном спектре пропорциональна не только способности атома поглощать рентгеновские лучи («поперечному сечению» атома), но и числу атомов данного элемента в образце. Иначе говоря, ЭСХА годится для прямого химического анализа. Это демонстрировали К.Зигбан и его коллеги, анализируя, например, некоторые органические вещества на общее содержание углерода, хлора и серы или определяя медь и цинк в бронзе. Точность анализа оставляла желать лучшего, но главное, как уже сказано, в том, что анализируется лишь поверхностный слой. В настоящее время ЭСХА рассматривается преимущественно как метод исследования и анализа поверхности.

В СССР один из первых приборов ЭСХА приобрел Институт общей и неорганической химии (ИОНХ) им. Н. С. Курнакова АН СССР. С его помощью был исследован лунный грунт, доставленный на Землю советскими автоматическими станциями «Луна-16» и «Луна-20» в 1970-е гг. С помощью ЭСХА в лунном грунте были обнаружены и тщательно исследованы микрочастицы металлического железа и некоторых других элементов. Эти частицы не подвергались коррозии и представляли с этой точки зрения большой интерес. обстоятельные исследования, проведенные геохимиками и химиками при консультации с металлургами, позволили установить механизм образования таких частиц на Луне и приходу их химической устойчивости. Опираясь на данные ЭСХА,

будущий академик В. И. Нефедов выполнил большой цикл теоретических исследований природы химической связи; он написал несколько книг об этом методе, например: «Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений» (М.: Химия, 1984).

#### 4.8. Радиоспектроскопические методы

К группе радиоспектроскопических методов относят спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР). Эти методы применяют при исследовании химического строения соединений, характера связей в молекулах, а в ряде случаев — для непосредственного определения содержания тех или иных веществ.

**Спектроскопия ядерного магнитного резонанса.** В 1845 г. М. Фарадей констатировал, что между лучистой энергией и магнитным полем возможно взаимодействие. Через 20 лет Дж. Максвелл показал это теоретически. П. Зееман в 1896 г. описал расщепление эмиссионных линий атомов в магнитном поле, что указывало на наличие спина электрона. В 1922 г. О. Штерн и В. Герлах показали, что даже нейтральные атомы обладают «чистым» магнитным моментом, а магнитные моменты, приписываемые атомным ядрам, были постулированы В. Паули в 1924 г. Он предположил, что сверхтонкая структура атомных спектральных линий является результатом взаимодействия ядерного магнитного момента с магнитными моментами электронов атома. В 1927 г. Д. Деннисон открыл *орто*- и *пара*-водород, это открытие послужило подтверждением идеи о наличии спина атомного ядра. А в 1930 г. ядерные магнитные моменты были довольно точно измерены. Стало очевидно, что если ядра с магнитными моментами «вращаются», то статическое магнитное поле должно вызывать прецессию оси спина по отношению к линиям магнитного поля. Но если это предположение справедливо, то в определенных условиях должен наблюдаться резонансный эффект.

Первый спектр ЯМР наблюдал И. А. Раби с сотрудниками в 1934 г., они получили резонансные кривые поглощения для ядер  ${}^6\text{Li}$ ,  ${}^7\text{Li}$  и  ${}^{19}\text{F}$  в молекулярных пучках  $\text{LiCl}$  и  $\text{NaF}$ . Первое прямое наблюдение ЯМР в конденсированных фазах, жидких и твердых, сделали практически одновременно в 1945 г. Ф. Блох в Станфордском университете и Е. Пёселл в Гарвардском университете. Их собственно и считают создателями метода ЯМР, и именно им в 1952 г. была присуждена Нобелевская премия. Но это было лишь самое начало. Когда увеличили разрешающую способность аппаратуры, обнаружили так называемый химический сдвиг — резонансные линии для одного и того же изотопа в разном химиче-



ском окружении несколько отличались. Впервые химические сдвиги наблюдал в 1949 г. У. Д. Найт (W. D. Knight) в Брукхейвенской национальной лаборатории, он работал с соединениями меди ( $^{63}\text{Cu}$ ). Вскоре подобных наблюдений было сделано множество; стало ясно, что появился новый метод химического исследования. В 1951 г. Дж. Арнольд показал, что водород дает различные линии, находясь в разных фрагментах молекулы органического соединения. Так родился самый распространенный вариант ЯМР — протонный магнитный резонанс (ПМР).

Следующими этапами развития метода ЯМР было обнаружение спин-спинового взаимодействия, развитие техники «двойного резонанса» и др. Огромное значение имела разработка и серийный выпуск ЯМР-спектрометров. Передовые позиции в этой области быстро завоевала фирма «Varian», затем — «Bruker». Первые массовые приборы работали на частоте 60 МГц, затем — 100 МГц. В СССР развитие метода ЯМР проходило с отставанием, но он успешно применялся в целом ряде научных центров\*. Основным стало использование спектроскопии ЯМР для надежного и однозначного установления структуры органических молекул, особенно вновь синтезированных соединений. Новое направление привлекало немало способных ученых, выросших в дальнейшем в хороших специалистов. В первые 10—15 лет истории данного метода деятельность советских экспериментаторов и разработчиков аппаратуры ЯМР высокого разрешения вполне вписывалась в общий контекст развития метода.

Результаты работ по развитию ЯМР нашли отражение в ряде публикаций 1957—1966 гг. (Ю. С. Константинов, П. М. Бородин, Ю. Ю. Самитов, Л. Л. Декабрун, А. Н. Любимов и др.).

Для получения химически информативного спектра ЯМР необходимо было обеспечить стабильность и пространственную однородность поляризуемого поля, этого долго не удавалось добиться. Преграда была преодолена специалистами фирмы «Varian», а затем и советскими учеными благодаря сочетанию новых методов стабилизации поля магнита и его коррекции с помощью вспомогательных устройств. Однако недостаточная напряженность поляризуемого поля приводила к низкой чувствительности и малой естественной разрешающей способности в протонном резонансе для сложных органических соединений. И это удалось в значительной мере преодолеть. Увеличить чувствительность смогли с помощью электронных систем накопления сигналов и путем перехода от непрерывной регистрации сигнала при развертке частоты к импульсным методам\*\*. Расшифровка полученных сигналов

\* Кесених А. В. // 2-я Всерос. конф. по истории и методологии аналитической химии. Тез. докл. — М., 1999. — С. 69—74.

\*\* Farrar T. C. // Anal. Chem. — 1970. — V. 42. — P. 109A.

требовала применения сложных математических алгоритмов, прежде всего фурье-преобразования. Решающей работой по внедрению фурье-преобразования в технику регистрации ЯМР явилась выполненная на фирме «Varian» в 1965—1966 гг. работа В. Андерсона и Р. Эрнста. В это же время интересные приборы для ЯМР разрабатывались и в нашей стране. Так, по инициативе В. В. Воеводского в Чернооголовском отделении Института химической физики АН СССР был создан в 1971 г. уникальный спектрометр на 300 МГц для протонов. Однако развитию метода в СССР препятствовало отставание в развитии электронной техники. К середине 1970-х гг. попытки создать отечественное ЯМР-приборостроение были прекращены. Начатые с 1960 г. закупки импортных приборов в 1970—1980-х гг. стали массовыми.

Последующие этапы развития метода связаны с работами по ЯМР в твердом теле (ранее в основном работали с растворами), с развитием методов спиновой развязки, облегчающих расшифровку спектров ЯМР, а в 1990-е гг. — с созданием весьма сложного, но и очень информативного метода — двумерной спектроскопии ЯМР.

Особенность спектроскопии ЯМР по сравнению с другими физическими методами установления структуры органических соединений (например, масс-спектрометрия и ИК спектроскопия) состоит в том, что в этом случае каждый сигнал спектра обусловлен резонансом соответствующего ядра (атома, спина) в его индивидуальном окружении. Напротив, УФ, ИК и масс-спектры описывают поведение молекулы как единого целого. Но в этом и состоит огромное достоинство метода ЯМР — прозрачность и простота спектроструктурных корреляционных зависимостей. Наиболее широко в химической практике используют спектроскопию ЯМР на ядрах водорода  $^1\text{H}$  и углерода  $^{13}\text{C}$ . К 2000 г. были созданы компьютерные базы данных по спектрам ЯМР, в которых представлены сотни тысяч органических соединений. Однако опытный специалист в области спектроскопии ЯМР способен решить задачу установления строения некоторого соединения и без компьютера и базы данных, пользуясь несколькими сравнительно простыми правилами.

Спектроскопия ЯМР может быть и способом количественного анализа, причем соответствующие методики весьма селективны. Первое собственно аналитическое применение ЯМР относится к 1955 г., когда была опубликована статья Т. М. Шоу (Т. М. Shaw) и Р. Н. Элскина (R. N. Elskén) об определении общего числа атомов водорода в органических жидкостях. В 1956 г. группа ученых (C. F. Callis et al.) предложила способ количественного определения различных оксикислот фосфора в смесях.

Одной из первых групп, применивших ЯМР в химико-аналитических целях, была группа А. П. Степанова в Свердловске. В даль-

нейшем здесь эксперименты вели в области слабых магнитных полей. Разработки, направленные на исследование блочных полимеров и кристаллов, выполняли в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР, МГУ им. М. В. Ломоносова, Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова, в Институте физики Сибирского отделения АН СССР (Красноярск). Определенные достижения имелись в области ЯМР высокого разрешения в твердом теле (Э. Липпмаа и др.) и в области анализа промежуточных нестабильных и парамагнитных продуктов реакций (Ю. Н. Молин, Р. З. Сагдеев, А. Л. Бучаченко и др.). В Казани А. А. Попель развивал магнито-релаксационный метод анализа. Результаты исследований он отразил в монографиях «Применение ядерной магнитной релаксации в анализе неорганических соединений» (Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1975) и «Магнито-релаксационный метод анализа неорганических веществ» (М.: Химия, 1978).

**Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса.** Явление ЭПР открыто в 1944 г. Е. К. Завойским в Казани; используя излучение на частоте 133 МГц, он обнаружил резонансный пик от неспаренного электрона меди(II). Подобное явление затем наблюдали на марганце(II) (1945 г., Гуммеров и Хэллiday, США) и хrome(II) (1946 г., Бэгджули и Гриффитс, Англия). В следующее десятилетие метод ЭПР развивали физики Казанского университета, Кларэндонской лаборатории в Англии, а также ученые США. Исследователи работали с твердыми телами, даже преимущественно с монокристаллами. Однако в 1950-е гг. к методу стали проявлять интерес и химики. Этому в большой степени способствовало создание и серийный выпуск первого ЭПР-спектрометра фирмы «Varian» (конец 1950-х гг.). Сначала прибор пытались использовать для обнаружения свободных радикалов (в принципе, ЭПР — идеальный метод для достижения данной цели). Но это не всегда получалось из-за очень низкой концентрации нестабильных радикалов, прежде всего нейтральных. Лучше дело пошло с ион-радикалами, которые более устойчивы, и приборы фирмы «Varian» нашли здесь свою нишу. Однако в 1960-е гг. появились приемы обнаружения короткоживущих нейтральных свободных радикалов.

Обзоры в журнале «Analytical Chemistry» (1972, 1974) показали, что метод становится понятнее и ближе химикам, в том числе, конечно, и аналитикам. Последних более всего интересовали переходные металлы, ионы которых имеют неспаренный электрон: Cu(II), Cr(III), Mo(V) и др. Появились методы обнаружения и количественного определения парамагнитных элементов; исследовались их комплексы. Стабильными радикалами вплотную занялись физикохимики. Однако в начале 1980-х гг. в ГЕОХИ АН СССР (Ю. А. Золотов, О. М. Петрухин, В. Ю. Надь) была проведена серия чисто аналитических работ с использованием стабильных сво-

бодных радикалов. Стабильные нитроксильные радикалы включали в молекулы аналитических комплексообразующих реагентов, особенно экстрагентов. Образующиеся комплексы становились парамагнитными, и концентрацию связанного в комплексе металла (в том числе, конечно, и не парамагнитного!) можно было определять методом ЭПР. Проблема была в том, чтобы отделить избыток реагента, тоже дающего сигнал ЭПР, но эта задача решалась на базе ранее накопленного аналитиками опыта. Специально для аналитического применения метода были разработаны малогабаритные ЭПР-спектрометры, за создание которых группа исследователей из Минска, Москвы и Ленинграда в 1985 г. была удостоена Премии Совета Министров СССР (В. В. Шушкевич — будущий руководитель Белоруссии, Ю. А. Золотов, В. Ю. Надь и др.). Обзор результатов исследований по аналитическому применению ЭПР приведен в книге П. М. Соложенкина «Электронный парамагнитный резонанс в анализе веществ» (Душанбе: Дониш, 1986).

#### 4.9. Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия имеет дело с ионами — от простых ионов элементов (точнее, отдельных изотопов) до молекулярных ионов — ионизированных (однозарядных) молекул, в том числе с огромной молекулярной массой и сложной структурой; промежуточное положение занимают заряженные фрагменты молекул, ионные кластеры. Масс-спектрометрию можно было бы назвать ионной спектрометрией, или спектрометрией ионов\*.

Метод включает три основные операции: 1) ионизацию атомов или молекул; 2) разделение образовавшихся ионов в магнитном и электрическом полях в зависимости от соотношения массы и заряда иона; 3) регистрацию разделенных ионов на фотопластине или более современными электрофизическими методами. Поэтому любой масс-спектрометр включает три основных узла: устройство для ионизации веществ (ионный источник), устройство для разделения образовавшихся ионов (масс-анализатор) и регистрирующее устройство (приемник). Для обеспечения разделения ионов при их движении в приборе должен быть создан достаточно высокий вакуум.

В соответствии с аналитическим применением различают изотопную масс-спектрометрию, элементную (искровая, лазерная, масс-спектрометрия вторичных ионов, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, с тлеющим разрядом) и молекулярную, служащую для анализа смесей органических соединений

---

\* Один близкий к масс-спектрометрии метод называют спектрометрией ионной подвижности (Ion Mobility Spectrometry — IMS).

и расшифровки структур органических молекул. В последние десятилетия XX в. масс-спектрометрия приобрела огромное значение как аналитический метод в области наук о жизни; этому способствовало создание соответствующих способов ионизации. Очень широкое распространение масс-спектрометры получили в сочетании с хроматографией, выполняя в этом случае роль детекторов (хромато-масс-спектрометрия). Есть еще так называемая высокотемпературная масс-спектрометрия, имеющая физико-химическое значение, но практически не используемая в анализе.



Джозеф Томсон  
(1856—1940)

**Возникновение метода.** Вехами предыстории масс-спектрометрии являются открытие «положительных (каналовых) лучей» и обнаружение того факта, что эти лучи могут отклоняться электрическим или магнитным полем (В. Вин, 1898). «Положительными лучами» основательно занимался известный английский физик Дж. Томсон, открывший в 1897 г. электрон. Он создал прибор (1907) для изучения ионов, имеющих разные скорости, и получал на фотопластинке параболические кривые — следы этих ионов. Изучение таких кривых навело на мысль о существовании изотопов, речь шла об изотопах неона ( $^{20}\text{Ne}$  и  $^{22}\text{Ne}$ ). А. Демпстер, работавший в Чикаго, сконструировал (1918) прибор, обеспечивающий одинаковую энергию всех ионов, и получил на фотопластинке не параболические кривые, а как бы одну точку. Стало ясно, что пучком ионов можно управлять, а ионы ведут себя в соответствии с их массой ( $m$ ) и зарядом ( $z$ ), точнее — их отношением  $m/z$ . Разумеется, играет роль сила магнитного поля.

В 1919 г. студент Дж. Томсона Ф. Астон создал прибор, в котором ионы фокусировались на пластинке независимо от использованного поля; появилась возможность эффективно дифференцировать ионы, используя фотопластинку, чего нельзя было сделать на приборе Демпстера. Ф. Астон о приборе писал, что поскольку он является близким аналогом обычного спектрографа и дает «спектр» в зависимости от одной лишь массы (Ф. Астон, по-видимому, работал с ионами одного заряда), прибор назван «масс-спектрографом», а спектр, который он дает, — «масс-спектром».

Фрэнсис Уильям Астон — физик и химик, с 1921 г. член Лондонского королевского общества. Родился в Харборне около Бирмингема, учился в Масонском колледже в Бирмингеме, работал (1900—1903) химиком на пивоваренном заводе, в 1903—1908 гг. учился физике в Бирмингемском университете; в 1909 г. там же работал. С 1910 по 1919 г. — в Кембриджском университете (Кавендишская лаборатория) и в Королевском институте в Лондоне (у Дж. Томсона). Во время Первой мировой



**Фрэнсис Уильям  
Астон  
(1877—1945)**

войны был консультантом по химии авиационного завода в Фарнборо, с 1919 г. снова в Кембридже. Основные работы по изотопам химических элементов. В 1913 г. вместе с Дж. Томсоном предположил, что неон состоит из двух изотопов. Доказал это в 1919 г., когда создал масс-спектрограф. Впоследствии с помощью масс-спектрометрии открыл большое число стабильных изотопов элементов, определил их массу и относительную распространенность. Ввел (1927) кислородную шкалу атомных масс.

Нобелевскую премию по химии Ф. У. Астон получил в 1922 г. не за масс-спектрометрию как таковую, а «за открытие с помощью его масс-спектрографа изотопов большого числа

нерадиоактивных элементов и за формулирование правила целых чисел» (согласно этому правилу относительные массы изотопов есть целые числа — в пределах точности эксперимента).

На раннем этапе развития масс-спектрометрии мало думали о способности ионизирующих средств разрывать связи в молекулах. Первая работа по аналитическому применению масс-спектрометрии была выполнена, по-видимому, в 1927 г. и опубликована в 1931 г.; в этой работе определяли состав газов, образовавшихся в ходе реакции с участием органических соединений. Возможность расшифровки структур органических соединений по фрагментам молекул, образующимся при электронном ударе, была осознана и реализована лишь в середине 1950-х гг. Ф. Маклафферти, Дж. Бейноном (1956), К. Биманом и др. При этом возросли требования к разрешающей способности метода. Заметными шагами на пути формирования метода были теоретические работы 1930-х гг. по потенциалам ионизации, столкновениям электронов с молекулами в газовой фазе (бомбардировка потоком электронов долго была основным способом ионизации веществ), позднее — уже в 1950-е гг. — по так называемым ион-молекулярным реакциям. Эти реакции обнаружили и изучили В. Л. Тальрозе и А. Л. Любимова. Они оказались весьма важными для развития масс-спектрометрии органических соединений.

**Развитие техники метода и появление новых вариантов масс-спектрометрии.** В 1930-е гг. масс-спектрографы начала выпускать одна американская фирма (до этого их «строили» в научных лабораториях). Приборы стали использовать не только для изотопного анализа, с чего, собственно, и начиналась масс-спектрометрия, но и для анализа газовых смесей, особенно органических соединений. В годы Второй мировой войны, однако, задача изотопного анализа стала опять актуальна: нужно было определять состав урана.

В Окриджской национальной лаборатории (США) для этой цели использовали целую серию масс-спектрометров.

В стремлении увеличить разрешающую способность метода были разработаны две основные схемы («геометрии») компоновки масс-спектрометров высокого разрешения с двойной фокусировкой электрическим и магнитным полями, получившие названия по именам предложивших их исследователей: схема Маттауха — Герцога (1934) и схема Нира — Джонсона (1936). Первая схема с фокусировкой электрическим и магнитным полем позволяла одновременно фокусировать все разделенные ионы на одной пластинке, так что фотопластинка могла быть использована в качестве универсального детектора. Эта схема преимущественно стала применяться в искровой масс-спектрометрии. Схема Нира — Джонсона обеспечивала фокусировку на выходную щель потока ионов с каким-либо одним значением  $m/z$ . Для получения спектра требовалось электрометрическое детектирование и «развертка» масс-спектра за счет изменения магнитного поля. Первый свой прибор А. О. Нир сконструировал еще будучи аспирантом университета Миннесоты в 1936 г., а усовершенствовал, когда работал в Гарвардском университете с К. Т. Бейнбриджем. Схема Нира — Джонсона оказалась более удобной для органического анализа с высоким разрешением. Существенными новшествами были также технические решения по обеспечению необходимого вакуума и выбору конструкционных материалов.

Постепенно появлялись новые ионные источники. Хороший источник ионов должен обеспечивать высокую эффективность ионообразования изучаемого вещества, малый разброс образуемых ионов по их энергиям, высокую светосилу, приемлемое, а лучше очень высокое, отношение полезного сигнала к фоновому. Кроме электронного удара были опробованы и позднее использованы: бомбардировка поверхности образца пучком ионов, ионизация на накаливаемой металлической поверхности, фотоионизация, ионизация в газовом разряде, высоковольтное поле и др. Исследования высокомолекулярных и лабильных природных соединений вызвали к жизни источники мягкой ионизации (см. далее). Идея химической ионизации принадлежит Дж. Томсону, однако этот способ получил развитие и применение гораздо позже, в частности после упоминавшихся работ по ион-молекулярным реакциям.

Искровой источник и соответственно искровая масс-спектрометрия как метод элементного анализа создавались с середины 1930-х гг.: в 1935 г. А. Демпстер разработал свой источник ионов, основанный на искровом разряде в вакууме. Первый искровой масс-спектрометр был создан, однако, лишь в послевоенные годы (1947). Тогда же он был использован для количественного анализа (Дж. Горман и др.). Для определения следов элементов искровую масс-спектрометрию применили Н. Хэннай и А. Ахерн. В 1954 г. было

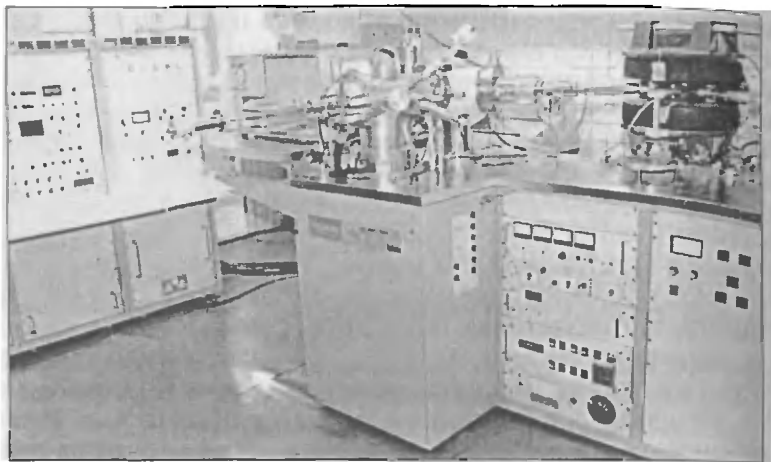


Рис. 4.7. Один из первых серийных хромато-масс-спектрометров

показано, что искровая масс-спектрометрия\* обеспечивает очень высокую абсолютную чувствительность определения элементов — до  $10^{-12}$  г.

Очень чувствительный метод анализа поверхности — масс-спектрометрия вторичных ионов — родился в середине 1960-х гг. В этом методе для ионизации веществ используют поток ионов.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой — мощнейший метод элементного и изотопного анализа — появилась в 1970-е гг. Первые работы принадлежат А. Л. Грэю; они были выполнены в начале 1970-х гг. в Англии (Applied Research Laboratories). Метод получил развитие в США, в университете штата Айова, основной вклад здесь был внесен В. Фасселом. Важную роль в становлении метода сыграли также исследования Дейта и Грэя в Институте геологических наук в Лондоне. Первый коммерческий прибор выпустила в 1980-е гг. канадская фирма «Sciex», вскоре к ней присоединилась компания «VG Isotopes» (Великобритания).

Параллельно развивались и масс-анализаторы\*\*. В 1948 г. А. Камерон и Д. Эггерс предложили времяпролетный масс-спектрометр, в 1950 г. принцип был реализован в виде прибора. Широко распространенные ныне масс-спектрометры с масс-анализаторами квадрупольного типа предложены в 1953 г. В. Паулем и др.

\* Первые работы по искровой масс-спектрометрии были обобщены в книге: *Trace Analysis by Mass Spectrometry* / ed. by A. J. Ahern. — N. Y.: Academic Press, 1972 (имеется русский перевод, выпущенный издательством «Мир» (Москва) в 1975 г.).

\*\* О типах масс-спектрометров, созданных в 1920—1960-е гг., см. книгу: *Рафальсон А. Э., Шерешевский А. М. Масс-спектрометрические приборы.* — М.: Атомиздат, 1968.



что касается третьего узла масс-спектрометра — узла регистрации, то на смену ранее применявшимся фотопластинкам пришла электрометрическая регистрация. С середины 1960-х гг. для обработки масс-спектрометрических данных стали использовать компьютеры (К. Биман, 1964). Для расшифровки структур органических соединений большое значение имело накопление данных о соответствии «спектр — структура». Встал вопрос о создании банков данных по масс-спектрам разных соединений, причем масс-спектры надо было получать в некоторых стандартных условиях. Базами данных теперь даже комплектуют продаваемые масс-спектрометры, причем пользователь может заказывать базу данных в соответствии с назначением прибора. Наиболее известные банки данных, опубликованные в виде справочных изданий, содержат десятки тысяч эталонных масс-спектров разнообразных органических соединений; эти масс-спектры, как правило, получают методом электронной ионизации.

Масс-спектрометр ныне широко используют в качестве мощного детектирующего устройства — в комбинации с газовым хроматографом, а в последние десятилетия — и с жидкостным. Первое сочленение масс-спектрометра с газовым хроматографом было осуществлено, по-видимому, в 1957 г. Р. Гольке (рис. 4.7).

Существенные усовершенствования были обеспечены работами Дж. Уотсона и К. Бимана. К. Биман — американец австрийского происхождения, работавший в Массачусетском технологическом институте, известен также тем, что был одним из создателей портативного масс-спектрометра для исследования Марса.

**Развитие масс-спектрометрии в СССР.** Интерес к масс-спектрометрии в нашей стране был проявлен в 1930-е гг., главным образом в аспекте изотопного анализа. Первые приборы делали прямо в лабораториях (будущий академик В. Н. Кондратьев в 1923 — 1926 гг.). Крупным, но далеко не единственным достижением отечественных ученых в развитии метода масс-спектрометрии были уже упоминавшиеся работы В. Л. Тальрозе по ион-молекулярным реакциям.

Б. А. Мамырин в ленинградском Физико-техническом институте АН СССР в 1960-е гг. разработал так называемый масс-рефлектрон (авторское свидетельство 1969 г., первая журнальная публикация 1973 г.). Это устройство для отражения ионов в электростатическом зеркале для времяпролетных масс-спектрометров. Устройство позволило резко (в 20 раз) увеличить разрешающую способность таких масс-спектрометров. Многие фирмы стали разрабатывать масс-рефлектроны, через десять лет разрешающую способность увеличили еще в 2 раза. В СССР были созданы специальные автоматизированные масс-рефлектронные установки для контроля металлургических процессов (серия ФТИАН). Приборы с устройством Мамырина, выпускавшиеся фирмой «Bruker», сыг-

рали решающую роль при расшифровке генома человека. Да и вообще масс-рефлектроны получили широкое распространение.

Искровой масс-спектрометрией в СССР первым начал заниматься сотрудник ГЕОХИ АН СССР М. С. Чупахин на базе прибора, купленного Государственным научно-исследовательским и проектным институтом редкометаллической промышленности (Гиредмет) в Великобритании. В ГЕОХИ АН СССР сформировалась группа, работавшая в области элементной масс-спектрометрии; уже в 1972 г. сотрудники группы опубликовали монографию\*. Впоследствии сотрудник этой группы Г. И. Рамендик, возглавлявший лабораторию ИОНХ им. Н. С. Курнакова АН СССР и занимавшийся теоретическими аспектами метода, выпустил новую книгу\*\*. В Московском инженерно-физическом институте сложилась группа, разрабатывающая лазерную масс-спектрометрию и другие варианты элементного анализа (Ю. А. Быковский, В. Н. Неволин, А. А. Сысоев). А. А. Сысоев — автор книг по элементной масс-спектрометрии.

Молекулярная аналитическая масс-спектрометрия получила в нашей стране широкое применение в нефтяной промышленности, прежде всего в научных исследованиях, имеющих отношение к нефтепереработке и нефтехимии. Одним из центров таких работ был Всесоюзный научно-исследовательский институт по переработке нефти (А. А. Полякова и др.). А. А. Полякова написала ряд книг на эту тему, например «Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений» (М.: Химия, 1983). Другая область — физиологически активные органические соединения, включая отравляющие вещества; И. А. Ревельский разработал варианты фотоионизации органических соединений.

Использование масс-спектрометрии для изучения биоорганических соединений с большой молекулярной массой стало возможным после создания оригинальных способов ионизации — электрораспыления при атмосферном давлении и так называемого метода MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation). За создание метода электрораспыления в 2002 г. была присуждена Нобелевская премия, ее получил американский ученый Джон Фенн. Вместе с Дж. Фенном Нобелевскую премию получил сотрудник японской фирмы «Shimadzu» Коичи Танака за разработку метода мягкой лазерной десорбции для изучения белков; условия были подобраны таким образом, что белки не разрушались, их молекулы становились свободными ионами. Однако метод электрораспыления был разработан в Ленинграде до Дж. Фенна или по меньшей мере одновременно с ним, во всяком случае незави-

\* Чупахин М. С., Крючкова О. И., Рамендик Г. И. Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии. — М.: Атомиздат, 1972.

\*\* Рамендик Г. И. Элементный масс-спектрометрический анализ твердых тел. Физические основы и аналитические характеристики. — М.: Химия, 1993.

симо, группой Л. Н. Галль. После объявления о Нобелевской премии один из авторов настоящей книги обратился к директору Института аналитического приборостроения РАН (именно в этом Институте и были выполнены работы по электрораспылению) с выражением досады и недоумения. В ответ была получена справка, подготовленная основными участниками тех работ и подтверждающая значимость работ ленинградцев. Приводим цитату из упомянутого в справке обзора Р. Д. Смита, опубликованного в 1990 г.: «Комбинация ионизации электрораспылением и масс-спектрометрии (ESI-MS) была предложена, по существу одновременно, двумя группами — Ямашиты и Фенна\* и Александрова с соавторами\*\*. Фенн и сотрудники показали также возможность использования ESI-MS в варианте с отрицательно заряженными ионами... Однако советские исследователи независимо показали такие дополнительные возможности, как on-line сочетание с жидкостной хроматографией, а через несколько лет — применение к анализу олигосахаридов, полипептидов с молекулярной массой до 1 500 с их последующим определением, основанным на химическом разложении».



Коичи Танака  
(род. в 1959 г.)

#### 4.10. Радиоаналитические методы

В группу радиоаналитических входят ядерно-физические и радиохимические методы: радиоактивационный анализ, метод радиоактивных индикаторов, изотопное разбавление, ушедшее в прошлое радиометрическое титрование, мёссбауэровская спектроскопия. Все они так или иначе связаны с явлениями радиоактивности; только в методе изотопного разбавления иногда применяют стабильные изотопы. Отправной точкой в развитии всех этих методов было, конечно, само открытие радиоактивности Антуаном-Анри Беккерелем (1896), изучавшим урансодержащую руду. Понимание природы радиоактивности пришло не вдруг, веками на этом пути были работы Пьера и Марии Кюри, Эрнеста Резерфорда и многих других. С самого начала химики участвовали в выделении и изучении характеристических свойств радиоизотопов, образующихся при радиоактивном распаде природных элементов (М. Кюри, А. Дебьерн, Ф. Содди, Ф. Гизель; позднее О. Хан, К. Фаянс, Ф. Панет, Д. Хевеши). К 1911 г. было известно уже до-

\* Yamashita M., Fenn J. B. // J. Phys. Chem. — 1984. — V. 88. — P. 4451.

\*\* Александров М. Л., Галль Л. Н., Краснов Н. В. и др. // Докл. АН СССР. — 1984. — Т. 277. — С. 379.

вольно много радиоэлементов, научились измерять периоды полураспада в десятые и даже сотые доли секунды. Еще до Первой мировой войны Д. Хевеши, Ф. Панет, а позднее К. Фаянс и О. Хан стали использовать радиоактивные элементы как метку при изучении химических свойств соединений, например растворимости. Существенное значение имели открытия и изобретения, позволявшие регистрировать радиоактивное излучение. Вначале использовали фотопластинки (А. Беккерель) или электроскопы; затем было замечено, что  $\alpha$ -частицы вызывают сцинтилляцию в сульфиде цинка (Ф. Гизель, У. Крукс), и были разработаны соответствующие приборы. Для измерения количества  $\alpha$ - и  $\beta$ -частиц Ханс Гейгер вместе с Эрнестом Резерфордом и позднее Отто Мюллер создали счетчик частиц, ставший известным как счетчик Гейгера — Мюллера. В 1911 г. К. Уилсон (Вильсон) разработал свою не менее знаменитую «камеру Вильсона», позволявшую наблюдать траекторию частиц, образующихся при радиоактивном распаде. При использовании магнитного поля камера Вильсона помогала определить энергии и массы частиц. Искусственную трансмутацию элементов первым наблюдал в 1919 г. Э. Резерфорд — реакция  $^{14}\text{N}(\alpha, p)^{17}\text{O}$ , а в 1934 г. Ирэн и Фредерик Жолио-Кюри впервые получили искусственный радиоэлемент — реакция  $^{27}\text{Al}(\alpha, n)^{30}\text{P}$ . После открытия нейтрона (предсказан Э. Резерфордом, обнаружен Дж. Чедвиком в 1932 г.) начались эксперименты по делению ядер (с 1934 г. — Э. Ферми). В 1939 г. О. Хан и Ф. Штрассман при участии Л. Мейтнер открыли деление ядер урана. Параллельно шли работы по созданию ускорителей заряженных частиц. Еще в 1930 г. Э. Лоуренс создал циклотрон, в 1932 г. Дж. Кокрофт и Э. Уолтон наблюдали трансформацию ядер на ускорителе протонов, в 1939 г. разработаны электростатические генераторы. Синхротрон изобрели В. Векслер в СССР и Э. Макмиллан в США (1945).

Это перечисление можно продолжать и продолжать, но наша задача проследить за развитием собственно аналитических методов. Правда, без перечисленных выше достижений физики разрабатывать радиоаналитические методы было бы невозможно. Наибольшее значение для химического анализа имеют нейтронно-активационный анализ, метод радиоактивных индикаторов («меченых атомов») и метод изотопного разбавления.

**Радиоактивационный анализ.** Это один из наиболее чувствительных методов определения ряда элементов. Этот метод (особенно один из его вариантов — нейтронно-активационный анализ (НАА)) сыграл значительную роль в анализе чистых веществ, геологических объектов и ряда других; он сохраняет определенные позиции и в настоящее время\*. Суть радиоактивационного анали-

\* История активационного анализа подробно описана в статье Б. Ф. Мясо-едова и В. П. Колотова, опубликованной к 70-летию метода (Журн. аналит. химии. — 1996. — Т. 51. — С. 1237). Материалы этой статьи использованы нами.

за заключается в облучении анализируемого объекта нейтронами (либо  $\gamma$ -лучами, протонами,  $\alpha$ -частицами) и регистрации образующейся дочерней радиоактивности. Эта радиоактивность является результатом захвата ядрами определяемых элементов нейтронов или других частиц с образованием радионуклидов тех же или других элементов. По характеру возникающей радиоактивности судят о природе элемента, а по интенсивности — о количестве определяемого элемента. Обычно работают с образцами сравнения, которые одновременно облучают в тех же условиях, хотя, в принципе, возможен и абсолютный анализ. Очевидно, что метод наиболее пригоден для определения элементов, лучше всего «поглощающих» первичный поток нейтронов или других частиц. Так, методом НАА можно определять золото, сурьму, кобальт, ряд лантанидов, при этом пределы обнаружения очень низкие (до  $10^{-10}\%$ ). Поскольку обычно образуется несколько дочерних радиоактивных элементов, существенное значение имеет система регистрации — излучение разных элементов надо регистрировать отдельно. С точки зрения профессионального аналитика, активационный анализ имеет ряд достоинств, прежде всего — высокую чувствительность. Кроме того, здесь относительно проста система градуирования, не нужны поправки на холостой опыт, возможен неdestructивный и дистанционный анализ, метод легко автоматизировать.

Первая работа по НАА была опубликована Дьёрдем Хевеши и Хильдой Леви в 1936 г.; эти исследователи анализировали смесь редкоземельных элементов. Через два года Г. Сиборг и Дж. Ливингуд использовали для активационного анализа циклотрон, определив  $\sim 6 \cdot 10^{-4}\%$  галлия в железе. Работы по радиоактивационному анализу получили импульс в ходе выполнения Манхэттенского проекта, этот метод помог определять очень малые содержания примесей в ядерных материалах; работы проводились главным образом в Чикагском университете. Применение активационного анализа в 1940—1950-е гг. способствовало разработке технологии получения чистого урана, графита, циркония, бериллия и других высокочистых материалов.

В 1950-е гг. основными объектами активационного анализа были особо чистые материалы для ядерной технологии. Позднее акцент сместился в сторону анализа полупроводниковых материалов (кремний, германий, арсенид галлия, теллур, теллурид кадмия и другие вещества).

Нейтронно-активационный метод стали широко применять и для анализа геологических материалов. В это время доступными стали новые источники активации (различные ускорители, мощные радиоизотопные источники нейтронов, генераторы быстрых нейтронов). В Институте физических проблем им. П.Л. Капицы в Москве были разработаны компактные ускорители — микротроны

(С. П. Капица), с их помощью определяли ряд элементов (кислород и др.), которые недоступны для НАА. В 1970-е гг. метод НАА начали использовать в анализе объектов окружающей среды и в медико-биологических исследованиях.

Работы по НАА проводились в США, Франции, Бельгии и ряде других стран. Регулярно созывались международные конференции, организатором которых был профессор Альбер из Франции. Были развиты теоретические основы метода; найдено понимание особенностей определения следовых количеств элементов. Развитию и распространению метода способствовали многочисленные изданные в разных странах монографии, руководства и справочники. Метод стал важным аналитическим инструментом в решении многих проблем геологии, геохимии, космохимии, особенно касающихся поведения и распределения редких и рассеянных элементов. В СССР работы по этому методу с использованием ядерного реактора были начаты в 1950-е гг. по инициативе А. П. Виноградова. Исследования проводились в ГЕОХИ АН СССР в лаборатории И. П. Алимарина (Ю. В. Яковлев и др.), а также в Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева (А. И. Кулак\*). Позднее крупный центр активационного анализа был создан в Ташкенте, точнее — в поселке Улугбек недалеко от Ташкента (Е. М. Лобанов, А. А. Кист). Метод использовали как для анализа очень малых проб, так и для определения сверхнизких концентраций элементов (до  $10^{-9}$ — $10^{-7}$  %), главным образом в биологических образцах. В медицинских исследованиях НАА применяли и как метод *in vivo*. Начиная с 1970-х гг. метод стали активно применять и для анализа больших образцов (каротаж скважин с использованием портативных нейтронных генераторов, добыча и переработка рудного сырья и др.). В некоторых из перечисленных областей метод НАА просто не имеет конкурентов.

Работы по активационному анализу внесли вклад в развитие направления, которое впоследствии получило название «хемотрика». Это связано с тем, что уже в первых многоканальных анализаторах импульсов для регистрации дочерней радиоактивности использовали цифровую систему регистрации сигнала и хранения спектров. Поэтому после появления в 1960-е гг. первых микрокомпьютеров (серия DEC) и полупроводниковых детекторов высокого разрешения началось интенсивное развитие методов компьютерной обработки достаточно сложных гамма-спектров. Разработанные алгоритмы обработки и полученный опыт впоследствии были использованы для компьютеризации других спектрометрических методов анализа.

---

\* Алексей Исидорович Кулак — интересная личность, Герой Советского Союза, участник войны. Впоследствии стало известно, что он был крупным советским разведчиком, работавшим в международных организациях уже после войны.

В 1990-е гг. применение активационных методов стало сокращаться. С одной стороны, развитие аналитической химии и аналитического приборостроения привело к появлению новых концентроспособных методов определения следовых количеств элементов. С другой стороны, негативные последствия развития ядерной технологии (ряд технологических аварий и особенно Чернобыльская катастрофа) привели к изменению общественного мнения о роли ядерной энергии и в определенной мере к кризису в развитии ядерной технологии и сопутствующих наук. Это выразилось в сокращении инвестиций в эту область, замедлении темпов развития атомной энергетики, «радиофобии», уменьшении числа действующих ядерных реакторов. Однако активационный анализ развивался и в этих условиях. Большое значение приобрело использование различных ускорителей (вместо реакторов). Так, гамма-активационный метод определения низких (до  $10^{-6}\%$ ) концентраций азота в силикатах позволил решить ряд геохимических задач. Один из путей дальнейшего развития активационного анализа — работа с новыми источниками облучения, которые способны заметно расширить возможности метода.

**Метод радиоактивных индикаторов («меченых атомов»).** Этот метод широко используется в аналитической практике. Метод радиоактивных индикаторов позволяет судить о поведении элементов в различных химических и биологических процессах, в том числе при их разделении и концентрировании в ходе анализа. Метод базируется на установленном Д. Хевеши, Ф. Панетом и К. Фаянсом факте, что радиоактивные элементы ведут себя точно так, как эти элементы в нерадиоактивном состоянии. Говоря современным научным языком, изотопные эффекты в большинстве химических и биологических процессов в первом приближении отсутствуют.

Дьёрдь (Георг) Хевеши — венгерский физикохимик, радиохимик. Родился в Будапеште, окончил в 1908 г. Будапештский университет. Затем учился в Германии, в Берлинском и Фрайбургском университетах. Впоследствии работал в Цюрихском университете, в Высшей технической школе в Карлсруэ с Ф. Габем, в Манчестерском университете с Э. Резерфордом, в Радиовом институте в Вене с Ф. Панетом. До 1920 г. работал в Будапештском университете, в 1918 г. стал там профессором. Впоследствии работал в Копенгагенском (1920 — 1926), Фрайбургском (1926 — 1940) и Стокгольмском (с 1943 г.) университетах.



Метод радиоактивных индикаторов был предложен Д. Хевеши и Ф. Панетом еще до

Дьёрдь Хевеши  
(1885 — 1966)

Первой мировой войны (1913); определяя растворимость солей свинца, они использовали радиоактивный изотоп этого элемента. В 1932 г. Д.Хевеши разработал метод изотопного разбавления и применил его для определения свинца в горных породах. Годом раньше Д.Хевеши обнаружил, что при облучении элементов рентгеновскими лучами возникает вторичное рентгеновское излучение — так был намечен путь к рентгенофлуоресцентному анализу (см. с. 145, 146). В 1936 г. Д.Хевеши (вместе с Х. Леви) разработал метод нейтронно-активационного анализа. Совместно с Д. Костером Д.Хевеши открыл гафний, объяснил особое положение иттрия в ряду редкоземельных элементов и т.д. В 1944 г. ученый был удостоен Нобелевской премии\*. Ее присудили за работу по использованию изотопов как индикаторов при изучении химических процессов.

Химики-аналитики широко использовали метод радиоактивных индикаторов, созданный Д.Хевеши, для разработки приемов разделения и концентрирования микропримесей. Метод позволял быстро и надежно контролировать степень извлечения элемента при экстракции, ионном обмене, соосаждении и в других случаях. Радиоактивные индикаторы применяли также при изучении механизма химических реакций. Исследования были обеспечены наличием большого числа долгоживущих радионуклидов, удобных для измерения их радиоактивности.

В декабре 1957 г. в Москве состоялась большая конференция по применению радиоактивных изотопов в аналитической химии. Проходила она в ГЕОХИ АН СССР, в ней участвовало 450 человек, в том числе крупные аналитики из других стран — И.М.Кольтгоф (США), Г.Ирвинг (Эрвинг) из Великобритании, Р.Пришбл из Чехословакии и другие. Это была первая после войны аналитическая конференция в СССР с участием иностранных ученых. На конференции было много докладов о применении меченых атомов при разработке и использовании методов анализа. Например, А.В.Николаев (будущий академик), А.А.Сорокина и А.С.Масленникова сообщили об использовании изотопов при разделении редкоземельных элементов. В докладе И.П.Алимарина и Г.Н.Билимовича сообщалось об использовании изотопов  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{182}\text{Ta}$  при разработке методов отделения тантала от титана, циркония от ниобия; определяли выделенные элементы методом изотопного разбавления.

Сродни методу радиоактивных индикаторов так называемый *радиоуглеродный метод*, который важен для датировки разного рода объектов. Напомним, что космические лучи, попадая в земную атмосферу, создают потоки вторичных частиц. В результате этого происходит превраще-

---

\* При рождении будущий нобелевский лауреат звался Дьёрдем Бишицем (György Bischoitz), но после получения отцом ребенка дворянского звания к фамилии было добавлено еще одно слово, указывающее на происхождение семьи из района Хевеш. Подписывая впоследствии свои статьи, крупнейший венгерский химик подчеркивал свое дворянское происхождение, так появилось немецкое «фон Хевеши» и французское «де Хевеши», указанное и в решении Нобелевского комитета.



ние нерадиоактивного азота-15 в радиоактивный углерод-14. В момент возникновения атомы  $^{14}\text{C}$ , имеющие очень высокую энергию, сразу же вступают в реакцию с кислородом, образуя углекислый газ. Последний усваивается растениями и от них переходит к животным. В целом в биосфере поддерживается постоянная концентрация углерода-14. Эти факты были установлены к 1946 г. группой исследователей, в которую входил и американский физик У. Ф. Либби. Он задался вопросом: что происходит с радиоактивным углеродом после смерти организма. Поскольку обмен веществ прекращается, изотоп  $^{14}\text{C}$  в организм более не поступает. А содержащийся в организме изотоп начинает распадаться: в соответствии с периодом полураспада его количество уменьшается вдвое за 5 600 лет. Значит, по относительному содержанию углерода-14 в ископаемых останках можно судить об их возрасте. Идея проста, но для создания точного и удобного метода датирования потребовались большие усилия. Метод радиоуглеродной геохронологии позволяет определять возраст археологических объектов в пределах 200—50 000 лет. Для изотопного анализа используют масс-спектрометр, поэтому требуется лишь несколько граммов исследуемого вещества.

Метод «меченых атомов» до сих пор не потерял значимости, он используется в медицине, биологии, экологии и других областях. Он необходим для диагностики ряда заболеваний, исследования механизма внутриклеточных биохимических процессов, изучения форм нахождения и транспортировки элементов.

**Метод изотопного разбавления.** Данный метод широко используют в различных методах анализа, при этом применяют как радиоактивные, так и стабильные изотопы. По-видимому, впервые изотопное разбавление использовал О. Хан, применивший  $^{231}\text{Pa}$  для определения радиохимического выхода  $^{234}\text{Pa}$ . В 1932 г. Д. Хевеши применил  $^{210}\text{Pb}$ , чтобы определить количество свинца, выделенного из минералов. В 1940 г. Риттенберг использовал изотопное разбавление при работе со сложными биопрепаратами. Однако широко использовать метод стали только после 1945 г., когда число доступных изотопов стало быстро расти. После работ Я. Ружички и И. Стары (Чехословакия, 1958), предложивших так называемое субстехиометрическое выделение, метод изотопного разбавления стал способом определения малых концентраций и малых количеств элементов. В 1972 г. была издана обобщающая монография по изотопному разбавлению, написанная Ю. Тёлдеши, Т. Брауном и М. Киршем\*.

**Мёссбауэровская спектроскопия.** В 1959 г. молодой физик Рудольф Мёссбауэр в Германии обнаружил резонансное рассеяние гамма-лучей — эффект, получивший имя открывателя. Родился новый вид спектроскопии. Для аналитических целей метод имел весьма ограниченное применение: его можно было использовать

\* Tölgyessy J., Braun T., Kyrš M. Isotope Dilution Analysis. — Oxford: Pergamon Press, 1972.

для непосредственного определения железа и олова, а также для оценки форм существования этих элементов в объектах\*. В последнее время в Санкт-Петербургском государственном университете установлено, что аналитические возможности метода могут быть расширены. Разновидность мёссбауэровской спектроскопии, основанная на использовании конверсионных электронов, позволила неразрушающим образом проникать в глубину образца. В этом случае исследуемый образец облучают потоком гамма-квантов под скользким углом к поверхности (В. Н. Гитцович, В. Г. Семенов).

**Другие радиоаналитические методы.** Были предложены и другие варианты радиоаналитических методов. Примером может быть  $\gamma$ -абсорбционный метод. В 1982 г. была издана книга «Новые методы радиоаналитической химии» под редакцией Г. Н. Билимович, в которой обобщены достижения того времени. Развиваются и чисто радиометрические методы анализа, основанные на измерении собственной радиоактивности определяемых элементов. В особенности эти методы применяют для контроля делящихся материалов\*\* по  $\alpha$ - и  $\beta$ -излучению, а также по собственному нейтронному излучению элементов.

#### 4.11. Хроматография

Создателем хроматографического метода является российский ботаник и биохимик Михаил Семенович Цвет. Впервые о своих результатах, полученных в 1901 — 1903 гг. в Петербурге и Варшаве, М. С. Цвет доложил 21 марта 1903 г. на заседании биологического отделения Варшавского общества испытателей природы. Доклад назывался «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу». Материалы были в том же году напечатаны на русском языке. В 1906 г. М. С. Цвет опубликовал несколько статей в известном немецком журнале.

У хроматографии была своя предыстория. Адсорбция, которая во многих вариантах хроматографического метода играет существенную роль, была обнаружена Т. Е. Ловицем в конце XVIII в. (сам термин «адсорбция» был введен позднее, в 1835 г.). В исследование адсорбционных явлений немалый вклад внесли в XIX в. Г. Фрейндлих, В. Оствальд и др. Во второй половине XIX в. Ф. Гёппельсрёдер (Базельский университет) разработал так называемый капиллярный анализ. Ученый опускал в анализируемый раствор полоски фильтровальной бумаги. Различные вещества, содержащиеся в растворе, поднимались по бумаге вместе с растворителем и через некоторое время занимали определенное положение на

\* Гамма-резонансные методы и приборы для фазового анализа минерального сырья. — М.: Атомиздат, 1974.

\*\* Фролов В. В. Ядерно-физические методы контроля делящихся материалов. — М.: Атомиздат, 1976.

полоске. В результате можно было судить о числе компонентов смеси. Л. Рид разделял неорганические и органические соли на колонке с каолином. Д. Т. Дэй в 1897 г. разделил компоненты нефти, используя фуллерову землю, но неверно интерпретировал механизм разделения. Однако ни в одном из этих случаев нельзя было говорить о разработке хроматографии, как мы сейчас ее понимаем. Это было сделано именно М. С. Цветом. Он, возможно, был знаком с работами предшественников, принимал их во внимание (прежде всего капиллярный анализ Гёппельсрёдера), но это никак не умаляет значения его открытия.

Михаил Семенович Цвет родился в городе Асти, в Италии. Учился ботанике в Женевском университете, получил там докторскую степень в 1896 г. Вскоре приехал в Россию, где встретился с проблемой признания его докторского диплома: фактически он должен был заново подготовить и защитить диссертацию, что через несколько лет и было сделано. С 1897 г. М. С. Цвет работал в Санкт-Петербургской биологической лаборатории П. Ф. Лесгафта (частное исследовательское учреждение, существовавшее с 1894 г.), с 1902 г. — в Варшавском университете, с 1908 г. — в Варшавском политехническом институте. После эвакуации института в Россию во время Первой мировой войны М. С. Цвет недолго работал в Юрьевском университете (бывш. Дерптский, ныне Тартуский), в Нижнем Новгороде и, наконец, в Воронежском университете (с 1918 г.). Умер и похоронен в Воронеже

В 1917 г. М. С. Цвет был выдвинут на Нобелевскую премию, но рецензенты не смогли должным образом оценить значение его работ.

Заслуга М. С. Цвета состоит в том, что он создал основы многоступенчатого сорбционного разделения сложных смесей, открыл проявительный метод хроматографии, существенно развил фронтальный вариант, установил возможность проведения процессов по вытеснительному способу, связал все разновидности хроматографии единым общим подходом. Интересны представления М. С. Цвета о физической природе адсорбции при хроматографическом разделении, об условиях, обеспечивающих высокую скорость установления адсорбционного равновесия, о расположении веществ в адсорбционные ряды и соответственно о закономерном порядке расположения их по длине колонки или выхода из колонки. Он отметил возможность адсорбции на поверхности, уже насыщенной другим адсорбированным веществом, четко показал сложность взаимодействий в системе сорбат — сорбент — растворитель. Автор хроматографического метода высказал мысль о целесообразности использования окислительно-восстановительных реакций и реакций гидролиза на поверхности адсорбентов и проведения химических реакций с веще-



Михаил Семенович  
Цвет  
(1872 — 1919)

ствами, чтобы облегчить разделение их в виде производных (реакционная хроматография). М. С. Цвет подробно изучил пригодность 126 адсорбентов, провел «модификацию» адсорбентов нагреванием. Он исследовал и сорбционные свойства воды, в какой-то мере наметив этим возникновение распределительной хроматографии. М. С. Цвет понимал возможность использования хроматографического метода для количественного анализа, он предусматривал возможность введения в смеси реперных компонентов, чтобы облегчить идентификацию, и применил хроматографию для разделения бесцветных веществ. Он же указал на возможность изменения свойств подвижной фазы в ходе хроматографического процесса (градиентное элюирование).

М. С. Цвет разработал аппаратуру для жидкостной хроматографии (рис. 4.8), осуществил хроматографические процессы при откачке и некотором избыточном давлении, предложил методы приготовления эффективных колонок, использовал как микронасадочные, так и препаративные колонки, применил обратный поток подвижной фазы в колонке, обратил внимание на необходимость учета одновременного протекания в колонке адсорбционных явлений и чисто диффузионных процессов. Разделение веществ он осуществлял по методу как частичного, так и полного вымывания из колонки. Ввел основные понятия и термины нового метода, включая название метода «хроматография», «проявление», «вытеснение», «хроматограмма» и др. В какой-то мере предвосхитил и появление хроматографии в тонком слое, отметив аналогию свойств полоски бумаги и слоя карбоната кальция, применяемого для хроматографирования растворов. Таким образом, М. С. Цвет вложил в хромато-

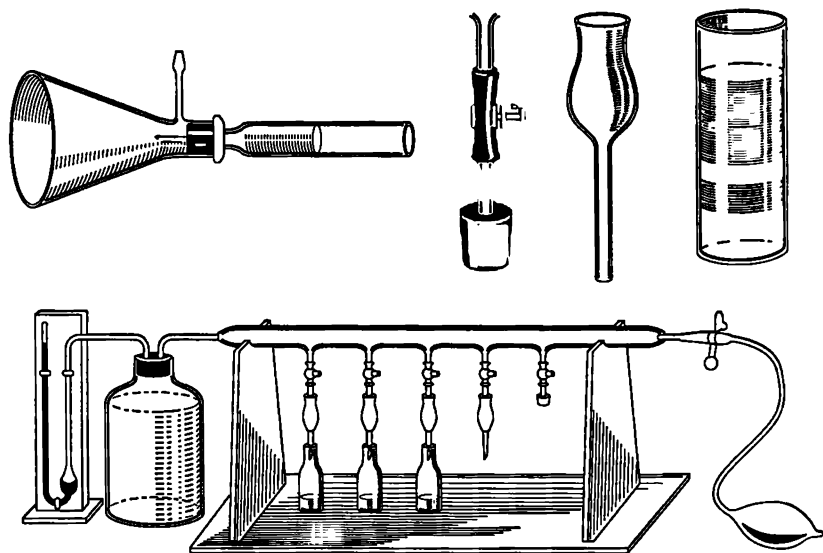


Рис. 4.8. Хроматографическое оборудование М. С. Цвета  
(из его оригинальной статьи)

графию огромное богатство вариантов и способов, что сделало этот метод столь эффективным и пригодным для решения многообразных задач разделения и анализа.

В течение 10—15 лет хроматография не привлекала большого внимания, хотя отдельные работы были опубликованы. Ситуация быстро изменилась, когда этот метод стали активно использовать немецкие и швейцарские ученые, занимавшиеся главным образом химией биологически активных веществ (Р. Кун, А. Винтерштайн, Е. Ледерер, 1931; П. Каррер). В 1933 г. А. Винтерштайн выпустил уже сводку публикаций по хроматографии, которая получила большую известность. При получении Нобелевской премии в 1937 г. известный химик-органик П. Каррер подчеркнул решающую роль, которую сыграл хроматографический метод в его исследованиях каротиноидов, флавинов и витаминов А и В<sub>2</sub>.

Первая книга о хроматографии была издана в 1938 г. венгерскими химиками Л. Цехмейстером и Л. Чолноки в Вене. В этой книге однозначно признавался приоритет М. С. Цвета (создатель хроматографии назван в этой книге «гениальным русским ботаником»). Хотя термин «хроматография» впервые появился в статье М. С. Цвета, опубликованной на немецком языке в 1906 г., он получил распространение именно благодаря книге Л. Цехмейстера и Л. Чолноки (этот термин вошел даже в название их книги).

После М. С. Цвета первыми достижениями отечественных специалистов в этой области стали работы М. М. Дубинина о разделении газов (1936), где по существу была реализована адсорбционная газовая хроматография в ее фронтальном варианте\*. Харьковские исследователи Н. А. Измайлов и М. С. Шрайбер в 1938 г. опубликовали первую статью о *тонкослойной хроматографии*\*\* . Их приоритет общепризнан, как и приоритет М. С. Цвета. Развитию и массовому применению тонкослойной хроматографии способствовали работы Э. Шталя, обобщенные в книге под его редакцией, вышедшей в 1956 г. (русское издание 1965 г.).

Хотя явление ионного обмена было известно давно, *ионообменная хроматография* стала оформляться в начале 1940-х гг. Ее развитию способствовало осуществлявшееся в рамках американского Манхэттенского проекта разделение редкоземельных элементов и отчасти продуктов деления урана. Ионообменная хроматография оказалась очень удобным методом для подобных целей, особенно при использовании синтетических полимерных ионообменников. Распространение метода началось после войны и расклевывания материалов атомного проекта\*\*\*. Однако особенно

\* Дубинин М., Хренова М. // Журн. прикл. химии. — 1936. — Т. 19. — С. 1204.

\*\* Измайлов Н. А., Шрайбер М. С. // Фармация. — 1938. — № 3. — С. 1.

\*\*\* Хроматографический метод разделения ионов / пер. с англ. под ред. Е. Н. Гапоня. — М.: Изд-во иностр. лит., 1949.

широкое распространение для решения аналитических задач ионо-обменной хроматографии получила после создания ионной хроматографии в 1975 г. (см. с. 175).

В 1952 г. английский биохимик и химик А. Мартин вместе с Р. Синджем получил Нобелевскую премию за разработку метода *распределительной хроматографии*. Имея опыт работы в области противоточной экстракции, А. Мартин применил этот принцип к колоночной хроматографии (практической целью было разделение смесей аминокислот). Неподвижной фазой служила вода на силикагеле как носителе, подвижной фазой — хлороформ. В ходе исследований А. Мартин и Р. Синдж обнаружили, что помимо силикагеля воду хорошо удерживает целлюлоза. Эта находка привела в 1944 г. к разработке метода *бумажной хроматографии*: в качестве носителя неподвижной фазы была использована фильтровальная бумага. Этот метод, родственный капиллярному анализу, быстро получил распространение и широко применялся в лабораториях, пока не был вытеснен тонкослойной хроматографией.

Еще более важным достижением А. Мартина было создание (в 1953 г.) совместно с Э.Т.Джеймсом метода *газожидкостной хроматографии* (ГЖХ). В этом случае подвижной фазой служит инертный газ, например аргон или гелий, а в качестве неподвижной фазы используется инертный носитель, на поверхность которого нанесена нелетучая жидкость (высокомолекулярные спирты и др.). Метод ГЖХ получил широчайшее распространение.

Арчер Джон Портер Мартин — английский химик и биохимик, лауреат Нобелевской премии по химии 1952 г. Окончил в 1932 г. Кембриджский университет, работал до 1938 г. там же, с 1938 г. — в Исследовательской ассоциации шерстяной промышленности в Лидсе, изучал там белки, содержащиеся в шерсти; с 1946 г. в компании «Boots Pure Drug» (Ноттингем). В 1948—1952 гг. был сотрудником Государственного медицинского исследовательского совета, следующие 4 года руководил отделом физической химии Национального отдела медицинских исследований в Лондоне, затем в течение 2 лет — консультант по химии в компании «Welcom Foundation». В 1959—1970 гг. А. Мартин был директором исследовательских лабораторий промышленной фирмы в г. Эбботсбери. В 1964—1974 гг. преподавал в Нидерландах (Эйндховенский технологический институт), а следующие 5 лет — в университете Хьюстона (Техас, США). В 1950 г. был избран членом Королевского общества.



Арчер Джон  
Портер Мартин  
(1910—2002)

В 1950—1960-е гг. было предложено еще несколько вариантов хроматографического

анализа. Идеи *аффинной* (биоспецифической) хроматографии предложены в 1951 г. Д. Кемпбелом. В 1956—1957 гг. М. Голеем создан метод капиллярной хроматографии (вариант ГЖХ). *Лигандообменную хроматографию* предложил в 1961 г. Ф. Хельферих. В 1959 г. Дж. Порат и Р. Флори разработали метод *гельпроникающей хроматографии* для разделения макромолекул. В тонкослойном варианте этот метод реализовали Б. Г. Бельский и Э. А. Ганкина в 1969 г. *Сверхкритическая флюидная хроматография\** была предложена в 1967 г. В качестве подвижной фазы в этом случае используют соединения, которые в условиях эксперимента (при соответствующих температурах и давлениях) находятся в сверхкритической области. Флюиды как бы обладают свойствами и газа, и жидкости. В этом случае можно использовать колонки и детекторы, предназначенные для газовой хроматографии. Плотность же и растворяющая способность приближается к соответствующим свойствам жидкостей.

К созданию *высокоэффективной жидкостной хроматографии* (ВЭЖХ) причастны несколько ученых, однако особая роль принадлежит Ш. Хорвату.

Шаба Хорват (1930—2004) — родился и учился в Венгрии, окончил Будапештский технический университет, но в 1956 г. покинул свою страну. Работал в течение нескольких лет в Германии, переехал в США, в Йельский университет, где и сделал все свои открытия. Ш. Хорват создал первый высокоэффективный жидкостной хроматограф. Предложил и развил ВЭЖХ с обращенной фазой.

Широчайшее использование хроматографии было бы невозможным без разработки и массового производства хроматографической аппаратуры. Первый серийный газовый хроматограф был выпущен в 1955 г. (фирма «Perkin-Elmer»), высокоэффективные жидкостные хроматографы появились в 1970-е гг.

Многое для развития аналитической хроматографии было сделано в Советском Союзе в 1970—1980-е гг. Можно выделить ряд достижений.

- Вакантохроматография, хроматистилляция, хроматография без газаносителя, ступенчатая хроматография, дифференциальная и терационная хроматография (А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, 1951—1975).

- Блочные полимерные сорбенты, монолитные колонки (Л. Н. Москвин, Б. Г. Бельский, Т. Б. Тенникова совместно с профессором Ф. Швцем (Чехия)).

- Лигандообменная хроматография оптических изомеров (В. А. Даванков, 1968).

- Жидкостно-газовая хроматография (Л. Н. Москвин, А. И. Горшков, М. Ф. Гумеров, О. В. Родинков, 1982—1983).

- Развитие парофазного анализа в газовой хроматографии (Б. В. Иоффе, А. Г. Витенберг, 1960—1970).

\* Sie S. T., Rijnders G. W. A. // Anal. Chim. Acta. — 1967. — V. 38. — P. 31.

• Хроматомембранный метод (Л. Н. Москвин и др., 1989—1994).

Несомненными достоинствами обладали и некоторые аппаратные разработки отечественных хроматографистов. Например, хроматограф «Сигма» для исследований Венеры, приборы серии «Цвет», микроколочные жидкостные хроматографы (М. А. Грачев, Г. И. Барам и др.).

Хроматография — прежде всего, конечно, аналитический метод, но она, начиная с работ М. С. Цвета, приобрела, кроме того, значение препаративного метода. Хроматография — весьма информативный метод физико-химического исследования. Иногда хроматографию используют даже как промышленную технологию разделения смесей. Однако аналитическое применение хроматографии существенно превалирует над другими областями ее использования. Решающую роль в таком развитии хроматографии сыграла не только ее уникальная разделяющая способность, но и удобство сочетания в режиме on-line с приборами для определения разделенных веществ — детекторами. Число детекторов для газовой и жидкостной хроматографии во второй половине XX в. быстро увеличивалось, для этой цели были использованы самые разные явления. Распространенными детекторами в газовой хроматографии стали пламенно-ионизационный (И. Г. Мак-Уильям и Р. А. Дьюар, 1958), фотоионизационный, детектор по теплопроводности (катарометр), электронно-захватный и ряд других, в жидкостной хроматографии — спектрофотометрический, флуоресцентный с лазерным возбуждением, амперометрический.

Близкий к хроматографическим, хотя и не хроматографический метод капиллярного электрофореза сформировался в конце 1970-х — начале 1980-х гг. Его истоки относят к 1960-м гг. (S. Hjerten), но основополагающими считают работы Ф. Эверертса и особенно Дж. Йоргенсона и К. Лукача\*. Исходная идея состояла в том, чтобы широко распространенный в биохимии метод гель-электрофореза превратить в экспрессный метод анализа («рабочую лошадь в скакуна»). К началу 1990-х гг. метод капиллярного электрофореза стал очень популярным, на него возлагали большие надежды (оправдавшиеся не полностью). Многие фирмы стали разрабатывать и выпускать приборы для капиллярного электрофореза. Уже к концу столетия бум стал ослабевать, хотя метод широко используется в аналитических лабораториях.

#### 4.12. Экстракция и ионный обмен

Из многочисленных методов разделения веществ для аналитической химии помимо хроматографии наибольшее значение имеют осаждение, соосаждение, экстракция, ионный обмен (имеет

\* Jorgenson J. W., Lukacs K. D. // Science. — 1981. — V. 222. — P. 266; Anal. Chem. — 1981. — V. 53. — P. 1298.



ся в виду статический режим), дистилляция, электрохимические методы. Некоторые из этих методов уже так или иначе упоминались ранее. Здесь мы кратко рассмотрим историю лишь двух методов — экстракции и ионного обмена.

**Жидкость-жидкостная экстракция.** Этот метод основан на распределении веществ между двумя несмешивающимися растворителями; известен, по крайней мере, с середины XIX в. и получил широчайшее распространение через 100 лет — в 50—60-е гг. XX в. В течение нескольких десятилетий он был одним из самых важных аналитических методов разделения и концентрирования, особенно микроэлементов и органических соединений; кроме того, играл и играет огромную роль в атомной технологии и гидрометаллургии цветных и редких металлов.

В 1845 г. К. Хайне (К. Гейне) для определения брома в минеральной воде разработал методику экстракционно-фотометрического анализа (см. с. 112). Экстракция тиоцианатов (роданидов) разных металлов диэтиловым эфиром была описана и применена для аналитических и препаративных целей в 60-е гг. XIX в. Например, так экстрагировали диэтиловым эфиром молибден(V). Была также показана возможность экстракционного разделения смесей ряда элементов (железо — кобальт, платиновые металлы). Экстракция железа(III) диэтиловым эфиром из растворов соляной кислоты предложена в 1892 г. Этот метод, как и извлечение тиоцианата молибдена, применяется до сих пор. Одно из первых сообщений об экстракции хелатов появилось в 1900 г.; экстрагировали хром раствором дифенилкарбогидразида в бензоле. О. Баудиш в 1917 г. изучал экстракцию купферонатов. Большое значение имели работы Г. Фишера в 1920-е гг. по экстракции комплексов с дитизоном. Исследования Г. Фишера выявили зависимость распределения элементов от концентрации реагента, металла и ионов водорода, подобные зависимости позднее были установлены и для других экстракционных систем. Работы по дитизону имели и большое прикладное значение.

Если не считать закона распределения, установленного экспериментально М. Бертло и Ж. Юнгфлейшем (1872) и теоретически В. Нернстом (1892), начало количественному описанию экстракции (с химических позиций) положили И. М. Кольтгоф и Е. Б. Сендел, которые опубликовали в 1941 г. уравнение, характеризующее экстракцию хелатов. Г. Ирвинг и Р. Уильямс развили эту теорию. Ряд исследователей (Я. Ридберг, В. В. Фомин, Д. Дирсен и др.) разработали экстракционные методы изучения комплексообразования в растворах. Советский физикохимик А. М. Розен в 1957 г. теоретически описал экстракцию металлов нейтральными экстрагентами типа трибутилфосфата.

Наибольшее практическое применение экстракция получила с середины 1950-х гг. Мощный толчок развитию экстракционно-

го метода дали работы по ядерной технологии. В частности, это привело к появлению и широкому использованию новых экстрагентов — фосфорилсодержащих, особенно трибутилфосфата, а также высокомолекулярных аминов. Позднее эти экстрагенты стали использовать в аналитической химии. Другие экстрагенты, наоборот, из аналитической химии перешли в промышленность, особенно хелатообразующие реагенты (гидроксиоксимы, 8-гидроксихинолин и др.) и частично соли четвертичных аммониевых оснований.

В 1950-е гг., когда экстракция уже довольно широко применялась, многие важнейшие вопросы ее химии были нерешенными; как теперь ясно, некоторые процессы тогда интерпретировали неправильно. Однако последующие исследования объяснили химизм большинства экстракционных процессов.

Существенный вклад в это направление внесли отечественные специалисты, в том числе школа химиков, созданная одним из авторов этой книги. Было обнаружено, объяснено и использовано на практике явление взаимного влияния элементов при экстракции (зарегистрировано как открытие), обоснован так называемый гидратно-сольватный механизм экстракции (Ю.А. Золотов, 1963), предложено много новых и эффективных экстрагентов. Написана серия монографий, посвященных экстракции, переведенных на иностранные языки.

**Ионный обмен.** Историю ионного обмена подробно осветил В.А. Шапошник\*. Он отметил, что первыми научными исследованиями в области ионного обмена были работы английских агрохимиков Г. Томпсона и Т. Уэя, выполненные независимо друг от друга, но опубликованные в одном и том же номере журнала в 1850 г. Г. Томпсон, исследуя поглотительную способность почвы по отношению к применявшемуся тогда удобрению — сульфату аммония, установил, что ионы аммония продолжительное время удерживались почвой. Было доказано, что при этом происходил обмен ионов аммония из раствора на ионы кальция из почвы, результатом чего в ряде случаев было образование малорастворимого сульфата кальция. Т. Уэй нашел, что обменная емкость глины выше обменной емкости других компонентов почвы, и положил начало многочисленным исследованиям ионного обмена природных минералов, среди которых наиболее высокая обменная емкость была обнаружена у цеолитов и монтмориллонита. Стехиометричность и обратимость ионного обмена доказаны геохимиком Й. Лембергом в 1870 г. Позднее были получены и синтетические неорганические ионообменники.

Особенно широкое распространение ионообменные методы получили после создания органических высокомолекулярных ионо-

---

\* Шапошник В.А. // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — С. 152.

обменников. Английские исследователи Б.Адамс и Е.Холмс в перерыве между измерениями обменной емкости разных материалов решили послушать граммофонную пластинку, нечаянно разбив ее и, по привычке измерив обменную емкость соответствующего материала, нашли ее более высокой, чем у других изученных материалов. Поскольку было известно, что пластинка сделана из фенолформальдегидной смолы, то в 1935 г. Б.Адамс и Е.Холмс опубликовали соответствующую статью, а также взяли патенты США и Англии. Уже в 1938 г. в Германии было организовано серийное производство полимерных ионитов. Первые ионообменники имели в качестве ионогенных групп фенольные оксигруппы, это были слабокислые катионообменники. Вскоре, однако, фенолформальдегидные смолы стали сульфировать, и группа  $-\text{SO}_3\text{H}$  обеспечила возможность работать практически при любом pH. Следующим важным шагом было открытие Г.Штаудингером полимеризации стирола и дивинилбензола (получение «сшитого» полистирола) и прививка к такому полимеру сульфогрупп (Г.Ф.Д'Алелио, США). Так появились массовые полимерные ионообменники (Дауэкс-50, КУ-2 и др.).

Термодинамическую теорию ионного обмена развил в 1930-е гг. Б.П.Никольский; он предложил уравнение, связывающее активности ионов в растворе и ионообменнике. В аналитической химии ионный обмен нашел применение сначала для концентрирования следовых количеств веществ и проведения отдельных реакций, затем в виде метода ионообменной хроматографии. Создателем ионообменной хроматографии является профессор Технологического университета Гётеборга Олаф (Улаф) Самуэльсон, который в серии публикаций, начиная с 1939 г., описал многочисленные применения этого метода для хроматографического разделения катионов или анионов в ходе качественного анализа.

Очень эффективным вариантом ионообменной хроматографии оказалась уже упоминавшаяся ионная хроматография, предложенная в 1975 г. в работе Г.Смолла, Т.Стивенса и В.Баумана. Этот вариант был основан не на объемном, а только на поверхностном ионном обмене и предусматривал автоматическое кондуктометрическое детектирование, обеспечивающее экспрессность. Ионная хроматография стала уникальным по информативности способом анализа смесей неорганических веществ, так как имеет решающую способность и экспрессность, превышающую возможности многих других методов.

## ИСТОРИЯ АНАЛИЗА ВАЖНЕЙШИХ ОБЪЕКТОВ И РЕШЕНИЯ КРУПНЫХ ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧ

### 5.1. Общие замечания

Как уже неоднократно подчеркивалось в этой книге, развитие аналитической химии в значительной степени определяется запросами практики. Например, в XVIII в. необходимость контролировать состав отбеливающих растворов в текстильной промышленности привела к созданию редокс-титриметрии. В XIX в. и особенно в XX в. возникали все новые и новые крупные прикладные задачи, нуждающиеся в химико-аналитическом обеспечении. Историю аналитической химии, во всяком случае в XX в., нельзя рассматривать изолированно от этих задач, ведь многие виды, методы и приемы анализа появились именно как средства их решения (рис. 5.1). Каждая задача приводила к необходимости создания множества методик анализа для некоторой группы объектов

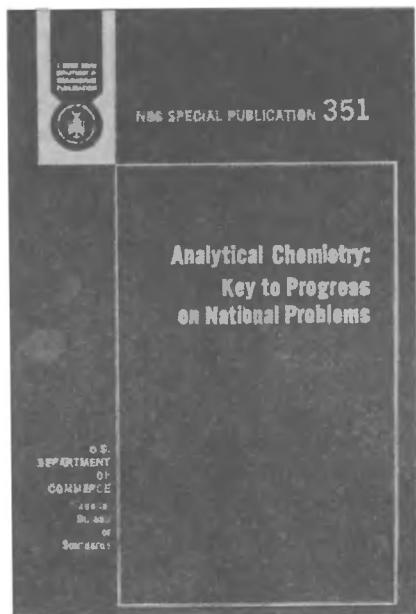


Рис. 5.1. В 1977 г. Национальное бюро стандартов США опубликовало материалы симпозиума под впечатляющим названием «Аналитическая химия: ключ к решению национальных проблем»

(геологических, технологических, медицинских и т.п.). По мере решения обществом очередных задач менялась относительная важность объектов. Менялось и внимание, которое уделяли им исследователи-аналитики.

Классификация объектов анализа — непростая задача. В качестве классификационных признаков могут выступать:

- химическая природа объекта (неорганические, органические, биообъекты);

- «ведомственная принадлежность» объекта (так, понятие «объекты металлургии» включает не только металлы и сплавы, но и шлаки, флюсы, футеровочные материалы, руды и концентраты, отходящие газы, сточные воды и др.);

- особенности объекта с точки зрения аналитика (например, выделяют группу «вещества особой чистоты» независимо от их природы и «ведомственной принадлежности»);

- наличие определенного компонента (например, золотосодержащие объекты — от горных пород до ювелирных изделий).

Возможны и другие способы классификации; спорить, какие лучше, бессмысленно: все зависит от реальной ситуации.

Понятие «важность» того или иного объекта также нуждается в пояснении. По-видимому, при изучении истории химического анализа следует учитывать разные критерии важности объектов. Свои критерии будут у государственного деятеля, в этом случае на первый план выйдут соображения обороны, безопасности, возможные социальные и политические последствия. Руководитель предприятия при оценке относительной важности объектов будет руководствоваться другими соображениями, прежде всего экономическими, в том числе и затратами на анализ соответствующих объектов (стоимость одного анализа, число таких анализов, закупка и эксплуатация приборов, оплата труда, создание необходимых условий в лабораториях и т.д.). Научный работник о важности объекта будет судить, скорее всего, по числу публикаций, посвященных объектам той или иной группы. Но число публикаций не связано с числом реально выполняемых анализов и практической значимостью их результатов. Если какое-то направление устоялось, методики отработаны, неплохо удовлетворяют практические нужды, число соответствующих научных публикаций уменьшается. А при этом число выполняемых анализов может расти, все больше людей и приборов вовлекается в эту область. В то же время объекты, которым уже посвящено много научных публикаций, могут еще не анализироваться в практических лабораториях.

Если для некоторой группы объектов построить график зависимости числа научных публикаций и реального числа анализов от времени, то получим принципиально разные кривые. «Научная» кривая будет иметь максимум, а «практическая» кривая, скорее всего, максимума иметь не будет. Ведь даже в начале XXI в. при

массовом интересе аналитиков к биологическим и медицинским объектам никуда не исчез «вышедший из моды» анализ минерального сырья. По-прежнему широко и повсеместно анализируют металлы и сплавы, нефтепродукты и катализаторы.

И все же не вызывает сомнений, что в XX в. приоритетные для общества объекты анализа последовательно сменяли друг друга. Смена приоритетов способствовала появлению новых видов и методов анализа (табл. 5.1). Так, в первой половине XX в. основными отраслями промышленности справедливо считали металлургию и тяжелое машиностроение. Об уровне технического развития разных стран судили по объему производства чугуна, стали, а также других сплавов. Важнейшей задачей для любого крупного государства стало развертывание массового производства автомобилей, самолетов, танков и другой техники. Естественно, что в то время приоритетными объектами анализа являлись минеральное сырье и продукты его переработки — металлы и сплавы. Основным видом анализа был элементный анализ неорганических веществ. Немалое значение имел и фазовый анализ. В середине XX в. на первый план неожиданно вышли материалы атомной техники, в том числе радиоактивные вещества. Великим державам надо было успеть раньше потенциального противника создать атомное оружие, запустить энергетические атомные реакторы. Позднее, когда атомная проблема была в основном решена, внимание общества сместилось в сторону полупроводников и других функциональных материалов. Это было связано с необходимостью быстрого развития микроэлектроники. Специально для «атомных» и «электронных» объектов были созданы новые виды анализа (например, локальный), но основным его видом по-прежнему оставался элементный. Заметим, что и при решении атомной проблемы, и при создании микроэлектроники приоритетными объектами анализа оставались неорганические вещества. К концу XX в. внимание общества сместилось в сторону экологических проблем. Растущее загрязнение окружающей среды поставило человечество перед выбором — либо контролировать и снижать уровень этого загрязнения, либо погибнуть. Соответственно приоритетными объектами анализа стали природные воды, почва, атмосферный воздух, а также пищевые продукты. На рубеже XX и XXI в. развитие биологии, биотехнологии и медицины добавило к этому перечню биологические и медицинские объекты. Определять теперь понадобилось не столько показатели элементного состава, сколько содержание индивидуальных органических веществ (молекулярный анализ), порядок расположения элементарных звеньев в структуре биологических макромолекул, а также суммарные показатели.

Последовательная смена приоритетных объектов и видов анализа во многом определила новую историю аналитической химии как науки, а также развитие и практическое применение отдель-

## Появление новых видов и методов анализа при решении глобальных прикладных задач

Задача	Период решения задачи	Приоритетные объекты анализа	Основные методы анализа	Новые виды анализа	Особые требования к методикам
Развертывание массового производства различных видов техники	1900—1950	Горные породы и минералы, руды, металлы и сплавы	Вначале гравиметрия и титриметрия, затем атомно-эмиссионный анализ и фотометрия	Фазовый анализ	Экспрессность, возможность автоматизации
Создание ядерного оружия и атомной энергетики	1940—1965	Урановые руды, ядерное горючее, конструкционные материалы для ядерных реакторов	Вначале фотометрия, затем радиоактивационные методы, масс-спектрометрия, кулонометрия и др.	Изотопный анализ, дистанционный анализ	Снижение пределов обнаружения до $10^{-5}$ — $10^{-3}\%$ , радиационная безопасность
Создание радиоэлектронной промышленности	1955—1980	Полупроводниковые и другие функциональные материалы особой чистоты	Экстракционно-фотометрический и химико-спектральный анализ, атомно-абсорбционный анализ, инверсионная вольтамперометрия, люминесцентный анализ, кинетические методы, искровая масс-спектрометрия, метод электронного зонда	Локальный анализ	Снижение пределов обнаружения до $10^{-8}$ — $10^{-6}\%$ , использование малых навесок

Задача	Период решения задачи	Приоритетные объекты анализа	Основные методы анализа	Новые виды анализа	Особые требования к методикам
Борьба с загрязнением окружающей среды техногенными выбросами	1970—2000	Природные воды, атмосферный воздух, почвы, пищевые продукты	Все виды хроматографии, хромато-масс-спектрометрия, люминесцентный анализ, атомно-абсорбционный анализ, инверсионная вольтамперометрия, спектрофотометрия, лазерная спектроскопия, ионометрия, проточно-инжекционные методы, тест-методы, сенсоры	Непрерывный динамический анализ, оценка интегральных показателей	Экспрессность, многокомпонентность, возможность автоматизации, внелабораторный характер анализа, надежная идентификация
Управление наследственностью, профилактика заболеваний, борьба с болезнями	Настоящее время	Биообъекты, лекарства, отдельные клетки, белки, гены	Жидкостная хроматография, электрофорез, иммуноанализ, резонансные методы, масс-спектрометрия, проточно-инжекционные методы, секвенирование, тест-методы	Структурный анализ биополимеров, хиральный и конформационный анализ	Производительность и неdestructивный характер методик, особо малые пробы, необходимость автоматизации



ных методов анализа. В данной главе будут кратко охарактеризованы исследования, относящиеся к некоторым приоритетным объектам. Акцент сделан на работах отечественных аналитиков.

## 5.2. Анализ минерального сырья

Оценка состава руд и минералов проводилась с глубокой древности, она была необходима для получения бронзы, железа, драгоценных металлов (см. гл. 1). В XIX в. химический анализ такого рода объектов (назовем их для краткости *геологическими*) приобрел особое значение. Это было связано с расширением разведывательных и горно-обогатительных работ, развитием металлургии, увеличением потребности в разного рода солях, в том числе для производства удобрений и строительных материалов. Как правило, геологические объекты весьма сложны по составу, анализ их — очень трудная задача. История показывает, что необходимость изучения состава минерального сырья не раз вызывала к жизни новые подходы, новые методы и средства анализа, т.е. способствовала развитию аналитической химии как науки.

В начале XX в. минеральное сырье (наряду с металлами и сплавами) было главным объектом исследований химиков-аналитиков. В этой области широко использовали гравиметрические, реже — титриметрические методы. Начиналось применение атомно-эмиссионного спектрального анализа. Его преимуществом при анализе минерального сырья было то, что пробы во многих случаях можно было не переводить в раствор, ведь растворение минералов зачастую — нелегкая и трудоемкая процедура. Основной целью анализа минерального сырья было количественное определение целевых элементов или их соединений (например, черных и цветных металлов в их рудах, фосфора в фосфоритах и т.п.). Во многих случаях требовалось также знать, есть ли в образцах другие ценные элементы помимо целевых. Так, в медных и никелевых рудах обнаруживали платиновые металлы, в золотых — серебро, в титаномагнетитах — ванадий. Необходимо было установить и общий состав образцов, ведь эффективность обогащения руд и последующей выплавки металла в значительной степени зависит от содержания тех или иных неметаллических компонентов. Отсюда проблема так называемого «силикатного анализа» — точного определения 10—12 пороодообразующих компонентов. Особенности геологических объектов во многом определяли развитие тех или иных методов, видов и приемов анализа. По мере истощения богатых руд приходилось анализировать пробы с очень низким содержанием элементов. Это стимулировало разработку и применение методов с большей чувствительностью. Необходимость оперативного нахождения месторождений требовала создания полевых

средств качественного и полуколичественного анализа (походные лаборатории; впоследствии поиск урана с самолетов по гамма-излучению и т.д.). Задача выявлять и анализировать отдельные включения в минералах и породах стимулировала появление средств фазового (локального) анализа (селективное растворение, а с 1950-х гг. — электронный зонд). Однако этот вид анализа вплоть до 1970-х гг. развивался медленно. Важным методом анализа минерального сырья в XX в. стал атомно-эмиссионный анализ. Потребность в массовых лабораторных анализах более или менее однотипных проб привела к созданию и широкому распространению полуколичественного, но производительного варианта этого метода — так называемого метода просыпки. Другим путем решения той же задачи стало внедрение высокопроизводительных атомно-эмиссионных, а потом и рентгеновских квантометров. В СССР «главным специалистом» по спектральному анализу минерального сырья был А. К. Русанов.

Анатолий Константинович Русанов — доктор технических наук, профессор, руководил спектральной лабораторией Всесоюзного института минерального сырья (ВИМС). Окончил (1929) химическое отделение физико-математического факультета Московского университета. Еще до окончания учебы был зачислен в ВИМС и в качестве преподавателя — в Московский горный институт. Работал в ВИМС до конца жизни, с 1934 г. — доцент, в 1938 г. защитил кандидатскую диссертацию, в 1942 г. — докторскую. Специалист по атомно-эмиссионному анализу геологических объектов, создал первую в СССР лабораторию количественного спектрального анализа руд и минералов, разработал для этого новые приемы и аппаратуру, готовил кадры. Автор, по-видимому, первой советской публикации по атомно-эмиссионной спектроскопии (1931) и одной из первых книг (1948) по спектральному анализу. Впоследствии опубликовал еще четыре книги. Его атлас дуговых спектров 78 элементов широко использовали в практике. Развил представления о последователь-



Анатолий  
Константинович  
Русанов  
(1905 — 1985)

ности поступления элементов различной летучести в плазму дугового разряда («ряды летучести Русанова»). Разработал простой и эффективный метод получения спектрально чистых электродов из графита, организовал их производство. Усовершенствовал и распространил предложенный В. В. Недлером метод вдувания порошковых проб непосредственно в горизонтальный дуговой разряд, что позволило в 5—10 раз сократить время анализа геологических образцов. Этот метод вдувания (просыпки) широко использовали в геологической службе для полуколичественных анализов. Под руководством А. К. Русанова была создана и аппаратура для реализации метода вдувания.

В последующие годы была сконструирована лазерная установка для анализа микрозерен минералов на шлифах. Еще в 1932 г. А. К. Русанов разработал методы количественного пламенного определения щелочных и щелочноземельных металлов, индия, галлия и таллия в растворах. Работал в бюро научных советов АН СССР по спектроскопии и аналитической химии, в составе Научного совета по аналитическим методам Министерства геологии СССР, был членом редколлегии «Журнала аналитической химии» и журнала «Заводская лаборатория». Способствовал созданию спектральных лабораторий в геологической службе страны, а также в Гиредмете, Всесоюзном научно-исследовательском геологическом институте (ВСЕГЕИ), Почвенном институте и других учреждениях.

В 1930—1950-е гг. внимание металлургов привлекли редкие и рассеянные элементы. Многие аналитики разрабатывали методы выделения и определения ниобия, тантала, циркония, рения, индия, редкоземельных элементов. В 1961 г. ГЕОХИ АН СССР выпустил сборник «Методы определения и анализа редких элементов», в ряде институтов были созданы лаборатории редких элементов. Еще один блок аналитических работ связан с определением в геологических объектах благородных металлов. Этот раздел анализа имеет большую историю, важными вехами было открытие платиновых металлов, в том числе в образцах российского происхождения, обнаружение платиновых металлов в медно-никелевых сульфидных рудах, создание и внедрение производительных и чувствительных атомно-абсорбционных и радиоактивационных методов определения золота. Непростые ситуации возникают в этой области и сегодня. Пример — проблема «углистых сланцев».

В конце XX в. в ряде стран, особенно в России, были обнаружены так называемые «углистые сланцы», содержащие золото. Содержание углерода в этих месторождениях довольно велико, но золота в них тоже немало; месторождения «Сухой Лог» в Иркутской области, «Наталка» в Магаданской области считаются одними из самых крупных в мире. Переработка углеродсодержащих пород — нелегкая технологическая проблема, но речь не об этом. Появились предположения, что наряду с золотом в этих месторождениях присутствуют платиновые металлы. Ценность месторождений в значительной степени зависела от того, подтвердятся эти предположения или нет. Однако разные аналитические лаборатории стали давать противоположные результаты — от полного отсутствия до обнаружения промышленных запасов платиновых металлов. Часто на одних и тех же образцах! Эта ситуация стала настоящим вызовом для аналитиков. Повторные проверочные эксперименты, споры, совещания на высоком уровне, а задача не решается. Было выдвинуто несколько предположений. Одно из них заключалось в следующем. Анализы большей частью проводились методом пробирной плавки (лабораторный вариант металлургического процесса, т.е. использовали очень высокие температуры) с последующим анализом концентратов. Платиновые металлы в присутствии больших количеств углеродсодержащих соединений могут,

в принципе, давать летучие соединения, например оксихлориды. Во время пробирной плавки эти металлы могут «улететь». Для проверки были использованы методы прямого определения платиновых металлов, в частности масс-спектрометрические. В тех образцах, где после пробирной плавки ничего не находили, масс-спектрометристы обнаруживали значительные количества платиновых металлов! Однако предположение об «улетучивании» платиновых металлов нашло своих оппонентов, у которых были веские аргументы. Другое предположение — платиновые металлы сорбируются на неразлагаемых частях углеродсодержащей матрицы и, таким образом, опять же выходят из игры. До настоящего времени проблема, кажется, так и не решена окончательно.

Для оценки руд и особенно для разработки технологии их обогащения важно не только валовое содержание элементов, но и формы их существования (вещественный анализ), в том числе наличие разных фаз (фазовый анализ). В СССР фазовый анализ руд и минералов ведет свое начало от работ В. Г. Агеенкова, предложившего в 1930-е гг. схему анализа медных руд. В послевоенные годы интерес к этому виду анализа особенно возрос, главным образом со стороны обогатителей и металлургов. Разрабатывались методы анализа промежуточных продуктов свинцово-цинкового производства, металлургических пылей и шлаков, медных и железных руд и др. Подбирали селективные растворители и органические реагенты — унитиол, тиомочевина. Эти работы развивались в лабораториях разных научно-исследовательских институтов — Государственного научно-исследовательского института цветных металлов, ленинградского Института механической обработки полезных ископаемых, Казахского института минерального сырья, Института физико-химических основ переработки минерального сырья (Н. А. Филиппова, В. В. Доливо-Добровольский, Б. С. Христофоров).

В сфере анализа минерального сырья выросло много крупных аналитиков, целая генерация опытейших специалистов. Например, в США исследования по анализу минерального сырья в значительной степени проводились и стимулировались федеральной геологической службой (U.S. Geological Survey). Там работали крупные специалисты-аналитики, в частности начинал свою научную карьеру В. Гиллебранд, известный в нашей стране по изданным на русском языке книгам.



В. Гиллебранд  
(1853 — 1925)

Особенно популярной стала книга В. Ф. Гиллебранда, Г. Е. Лендела, Г. А. Брайта и Д. И. Гофмана «Практическое руководство по неорганическому анализу» (М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1957). Позже В. Гиллебранд работал в Национальном бюро стандартов США.

В СССР важнейшие исследования в области анализа минерального сырья параллельно вели в Ленинграде группа Ю. В. Морачевского и Ю. Н. Книпович (ВСЕГЕИ), в Москве — группы И. П. Алимарина, В. И. Кузнецова, Ю. Ю. Лурье и др. (ВИМС).

И. П. Алимарин в 1950-е гг. — не только один из лидеров отечественной аналитической химии (о его роли как организатора нашей науки будет рассказано в гл. 8), но и ведущий советский специалист по анализу минерального сырья.

Иван Павлович Алимарин учился в Московской горной академии. С 1923 г. в течение 30 лет работал в крупнейшем научном учреждении — Институте прикладной минералогии (позднее — Всесоюзный институт минерального сырья). И. П. Алимарин прошел путь от научного сотрудника до заведующего химико-аналитической лабораторией, заместителя директора института. Во время работы в ВИМС его интересы были связаны с аналитической химией редких и рассеянных элементов, определением малых концентраций элементов в геологических объектах, анализом малых количеств минералов. В 1935 г. И. П. Алимарину была присвоена степень кандидата наук (без защиты диссертации); докторская диссертация (1950) посвящена аналитической химии ниобия и тантала. В 1953 г. И. П. Алимарин избран членом-корреспондентом АН СССР, в 1966 г. — действительным членом. В 1960—1980-е гг. И. П. Алимарин, работая в МГУ им. М. В. Ломоносова и ГЕОХИ АН СССР, занимался редкими элементами, в частности процессами их комплексобразования с реагентами разных классов, разделением и концентрированием (экстракция, хроматография, соосаждение), активно пропагандировал использование радиоактивных изотопов и излучений, ЭВМ, лазерной техники. При поддержке И. П. Алимарина начинались исследования по радиоактивационному анализу, инверсионной вольтамперометрии, лазерной спектроскопии и другим методам. Длительное время И. П. Алимарин возглавлял Научный совет АН СССР по аналитической химии, был главным редактором «Журнала аналитической химии», представлял аналитическую химию в Академии наук, имел широкие международные связи. И. П. Алимарин удостоен звания Героя Социалистического Труда, имел много других наград, в том числе международных. Его считали лидером советской аналитической химии.



Иван Павлович  
Алимарин  
(1903—1989)

Работы по анализу минерального сырья в СССР в научно-методическом плане координировал Научный совет по аналитическим методам (НСАМ), созданный в 1964 г. Министерством геологии на базе ВИМС. Конечно, этот совет занимался в первую очередь проблемами анализа в своем ведомстве — в геологической службе, но его влияние отчасти распространялось и на другие структуры (вузы, Академию наук). Советом

руководили В. Г. Сочеванов (1964—1975) и Г. В. Остроумов (1975—2005). Было издано много книг по анализу минерального сырья, особенно в 1940—1960-е гг. Помимо руководств по применению в этой области тех или иных методов анализа появились и обобщающие монографии, справочные издания. В качестве классических книг назовем «Анализ минерального сырья» под редакцией Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского (Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1956) и «Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов» под редакцией Г. В. Остроумова (М.: Недра, 1979).

### 5.3. Анализ металлов и сплавов

Анализ металлов и их сплавов — одна из интереснейших страниц истории химического анализа, особенно на ранних ее стадиях. В частности, это касается анализа изделий из драгоценных металлов. Предмет гордости аналитиков — определение Т. Бергманом в XVIII в. содержания углерода в сплавах на основе железа. Результаты его анализов дали научное обоснование черной металлургии. Получение чугуна, «мягкого» железа и стали оказалось возможным рассматривать как целенаправленное изменение содержания углерода в соответствующих материалах. В области химического анализа металлов можно вспомнить немало и других достижений.

**Виды и методы анализа металлов.** С точки зрения металлурга-производственника виды анализа подразделяют следующим образом: контроль сырьевых материалов; экспресс-контроль технологических процессов; маркировочный анализ продукции; арбитражный анализ (если возникает необходимость); экологический контроль. С точки зрения аналитика перечень видов анализа несколько иной. Следует прежде всего подчеркнуть, что в лабораториях металлургических и машиностроительных предприятий занимаются элементарным и фазовым анализом. Решают следующие аналитические задачи:

- контроль состава сырья (в основном содержания целевых элементов);
- определение легирующих добавок и примесей в металлах, причем примеси надо определять в широком диапазоне концентраций;
- определение газообразующих примесей (они рассматриваются отдельно, поскольку для их определения обычно используют особые методы и приборы);
- фазовый анализ, т.е. анализ неметаллических включений и интерметаллидов, образующих отдельные фазы;
- экспресс-контроль технологических процессов (оперативный анализ содержания, как правило, основных компонентов);
- анализ газовых выбросов, стоков, твердых отходов.

Для анализа металлов и сплавов последовательно брали на вооружение самые разные методы. Когда-то для этой цели использовали пробирный анализ, основанный на плавлении пробы с флюсами, позднее — гравиметрический, с середины XIX в. часто применяли титриметрические, в первой половине XX в. — электрохимические методы (особенно электрогравиметрию). Фотометрический анализ начали использовать еще в XIX в. (в варианте стандартной шкалы), в середине XX в. этот метод стал одним из основных. Об этом можно судить по методикам, рекомендованным в книгах ведущих отечественных специалистов по техническому анализу металлов (А. М. Дымов, Ю. А. Чернихов и др.). Метод атомно-эмиссионной спектроскопии в анализе металлов используют с 1920-х гг. Этот метод при анализе металлов применяли реже, чем при анализе минерального сырья, поскольку металлургам часто требовалась большая точность, чем геологам. Многие исследования аналитиков-спектроскопистов в области анализа металлов были направлены именно на повышение точности. Исследования по спектральному анализу металлов и сплавов интенсивно проводились в оптической лаборатории Института физики Московского государственного университета, где еще в 1930-е гг. под руководством Г. С. Ландсберга была создана сильная школа спектроскопистов. Здесь, например, был разработан экспрессный и высокоточный метод определения кремния в ковком чугуне.

В 1950-е и в начале 1960-х гг. в аналитические лаборатории металлургических и машиностроительных заводов пришло комплексонометрическое титрование. В 1967 г. аналитики с гордостью отмечали, что комплексонометрическими методами они определяют в сплавах уже 25 элементов. Многие из использовавшихся в то время методик были весьма трудоемкими, и это приводило к увеличению числа лаборантов, разрастанию лабораторий. Об их масштабах можно судить, например, по Центральной лаборатории Магнитогорского металлургического комбината: только в химико-аналитическом отделе там работало около 500 человек. В цветной металлургии СССР в 1960-е гг. работало 10 — 13 тыс. аналитиков. Поэтому энергично проводились исследования по автоматизации отдельных операций анализа, в том числе и процесса титрования. Над вопросами комплексной автоматизации работали конструкторские бюро и научные институты. Однако основным путем решения этой задачи стало применение новых методов анализа. В 1960 — 1970-е гг. в отрасли возник массовый интерес к атомно-абсорбционной спектрометрии. Для одновременного атомно-эмиссионного определения ряда элементов начали применять оптические квантометры. Еще позднее многие аналитические задачи стали решать рентгенофлуоресцентным методом, а также при помощи атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Наиболее крупные предприятия и научно-исследо-

вательские институты теперь имеют масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой, которые обслуживаются с помощью компьютеров. Конечно, по-прежнему применяют и фотометрические, и классические методы анализа, но они уже не играют решающей роли.

Аналитический контроль в металлургии развивался одновременно с созданием и расширением масштабов металлургического производства; то же можно сказать и об анализе металлов в машиностроении, электротехнике, авиационной технике и других отраслях, потребляющих металлы и сплавы. Так было во всех развитых странах. Перед Второй мировой войной особенно хорошо был поставлен химический анализ на металлургических и машиностроительных заводах Германии. Методы и опыт германских заводских лабораторий перенимали многие. На заводах Круппа или Тиссена в Эссене и других городах Рурской области часто бывали специалисты из СССР. В послевоенный период заводские лаборатории советских металлургических предприятий уже не уступали зарубежным.

Много интересных аналитических задач возникало при создании новых сплавов. Не случайно во Всесоюзном институте авиационных материалов (ВИАМ) работало большое число известных советских аналитиков — именно там рождались в послевоенные годы легкие и прочные материалы для военных и гражданских самолетов и космических аппаратов. В СССР обеспечением этой отрасли (в основном сплавами на основе алюминия) занимался Всесоюзный институт легких сплавов (ВИЛС). Разработанные методики позволили определять общий фазовый состав сплавов, распределение фаз (при послойном фазовом анализе), распределение легирующих элементов между фазами. Использование этого метода помогло металловедам внести много нового в теорию легирования, а также в теорию и практику механической, термической и термомеханической обработки сплавов. О создании замечательных сплавов для авиации и о роли контроля этих сплавов рассказал в своих мемуарах академик И. Н. Фридландер (2004). Успешное развитие фазового анализа сплавов было обусловлено работами Н. М. Поповой, Н. И. Блок, Ю. А. Клячко, Н. Ф. Лашко, М. М. Шапиро.

Если ВИЛС и ВИАМ были в нашей стране основными центрами исследований в области анализа легких сплавов, то для редких металлов ту же роль играл Гиредмет (Ю. А. Чернихов, позднее — Ю. А. Карпов). Методическим обеспечением черной металлургии занимались сразу несколько крупных научно-исследовательских институтов, в которых работали десятки высококвалифицированных специалистов. Здесь в первую очередь надо упомянуть имя крупного советского аналитика А. М. Дымова. Центрами исследований по аналитическому контролю производства стали и чугуна



являлись Москва, Свердловск, Днепропетровск. Рассмотрим некоторые аспекты аналитического контроля в металлургии, основываясь на практике работы отечественных лабораторий.

**Экспресс-контроль технологических процессов.** Одна из главных аналитических задач в металлургии — контроль основных процессов получения металлов: доменного, мартеновского, конвертерного, специальных процессов плавки, операций порошковой металлургии. Контроль по ходу плавки — очень непростая задача, особенно если плавка осуществляется достаточно быстро. Так, в выплавляемой стали необходимо контролировать содержание углерода, азота, серы, фосфора, легирующих металлов. Решать эту классическую задачу начали лишь в XX в. Возникали и другие подобные задачи; например, в 1970-е гг. появилась потребность определять водород в расплавленном алюминии (такую задачу решали в ГЕОХИ АН СССР). Переход к интенсивным методам выплавки стали, осуществлявшийся в 1930—1950-е гг., требовал резкого ускорения операций контроля технологических процессов.

Конечно, за последующие десятилетия почти все проблемы экспресс-анализа были решены. Для достижения необходимой экспрессности и высокой производительности в 1970-е гг. в металлургии стали создавать автоматизированные системы аналитического контроля производства. Одна из систем выглядела так: автоматизированное устройство для пробоотбора — пневмопочта для транспортировки пробы в экспресс-лабораторию — анализ с помощью атомно-эмиссионного или рентгеновского квантометра — ЭВМ для обработки результатов — сигнал технологам.

Металлурги неоднократно подчеркивали, что перевод проб в раствор обычно занимает 30—60 % общего времени анализа. Дальнейшее сокращение трудоемкости операций и усовершенствование экспресс-методов требовало резкого сокращения времени разложения навески анализируемого материала, а возможно, и полного отказа от перевода пробы в раствор, особенно в анализе высоколегированных сталей, специальных сплавов. Поэтому появились способы интенсифицировать разложение проб — автоклавы, воздействие микроволнового излучения и другие, а главное — были развиты и внедрены методы, не требующие разложения проб. Это, естественно, уменьшало и погрешности анализа. Уже к концу 1960-х гг. точность экспрессных методов анализа выросла настолько, что стала приближаться к точности маркировочных и арбитражных анализов тех же объектов. А позднее были созданы новые автоматизированные системы экспрессного контроля, позволяющие очень быстро получать данные о содержании микрокомпонентов в расплавленном металле фактически без пробоотбора и без растворения пробы. Такие системы были применены на ряде предприятий для контроля конвертерной выплавки стали.

**Анализ неметаллических включений.** В металлургии есть специфическая проблема — изучение неметаллических включений (оксидов, карбидов, нитридов, сульфидов, гидридов и др.). С одной стороны, нужно определять суммарное содержание «газообразующих элементов» (углерода, азота, водорода, кислорода, серы), с другой — вычленять и анализировать отдельные фазы (неметаллические включения). Соответственно развивались два направления исследований — определение «газов в металлах» и фазовый анализ металлов.

В СССР Н. П. Чижевский, П. С. Лебедев и Г. Я. Вейнберг создали оригинальную аппаратуру для определения содержания газов в черных металлах. Почти одновременно метод был применен для определения содержания газов в алюминии и его сплавах. Была создана и теория этого анализа (Ю. А. Клячко, Л. Л. Кунин). Обнаружено, что в определенных условиях значительную часть выделяющихся газов дает поверхностная реакция адсорбированных водяных паров с металлом. Определение газообразующих примесей часто бывало неточным из-за отсутствия соответствующих образцов сравнения, но проблему успешно решали. В 1970-е гг. в СССР лидером исследований в области определения газообразующих примесей стал Л. Л. Кунин, а позднее — Ю. А. Карпов. Большое развитие при определении газов получил метод вакуум-плавления. Для анализа газовых смесей, выделяющихся при плавлении, применяют масс-спектральный, атомно-эмиссионный, хроматографический, теплофизический методы. Был создан оригинальный спектрально-изотопный метод определения содержания водорода, азота и кислорода (А. Н. Зайдель, А. А. Петров и др.).

Одновременно с анализом газов в металлах развивался анализ неметаллических (или шлаковых) включений, цель которого — определение фазовообособленных примесей: оксидов, нитридов, силикатов, сульфидов, гидридов. Развитие фазового анализа было обусловлено, в частности, необходимостью создания высокопрочных и жаропрочных сплавов. Возникла потребность в определении карбидных, интерметаллидных и иных упрочняющих фаз. Особенно трудная задача — определение высокодисперсных включений. При разработке таких методик необходимо было учитывать достижения химии и физики твердого тела. Для отделения включений применяли электрохимическое растворение в сочетании с химическими методами обработки анодного осадка. Электрохимические методы получили научную основу в виде теории активного и пассивного состояния фаз, которые создаются и целенаправленно изменяются в ходе анодной поляризации. Подбор состава электролита и контроль потенциала позволили эффективно влиять на создание пассивного или активного состояния фаз и способствовать их селективному выделению или растворению в электролите. Для выделения малоустойчивых фаз были предложены неводные

электролиты. Химические методы определения фазового состава сочетали с рентгеноструктурным, микрорентгеноспектральным и другими физическими методами.

**Аналитическая химия драгоценных металлов.** Возвратимся к тому, с чего начали: к анализу драгоценных металлов и изделий из них. Существующая в течение тысячелетий, эта задача отнюдь не стала менее важной. Для ее решения используют и методы технического пробирного анализа (включающие отдельные приемы «пробирного искусства», разумеется — модернизированные), и самые современные физические методы. Большие успехи в области анализа драгоценных металлов достигнуты в Южной Африке, в США и других странах. В нашей стране благородными металлами занимались на Красноярском и Свердловском заводах цветных металлов, в Гиредмете, Гохране и инспекциях пробирного надзора Министерства финансов СССР. Особую роль на протяжении десятилетий играл Норильский горно-металлургический комбинат (НГМК), выпускающий не только медь и никель, но и благородные металлы. Этот комбинат — главный производитель платиновых металлов и наряду с нефтедобывающей отраслью — «валютный цех» России. Одной из крупнейших лабораторий, созданных в металлургической промышленности, была и остается лаборатория НГМК.

История норильской химико-аналитической лаборатории очень показательна. Считается, что аналитическая служба в Норильске родилась в 1935 г., когда было принято решение о строительстве комбината; во всяком случае, в 1936 г. химическая лаборатория уже работала. В конце 1950-х гг. лаборатории разных заводов и цехов объединили в Центральную заводскую лабораторию. Анализы на благородные металлы тогда выполняли долго. Во многих случаях применяли гравиметрический метод. Пробирно-спектральным методом (пробирная плавка и атомно-эмиссионный анализ королька) анализировали около 500 проб в месяц, определяя содержание платины, палладия, золота, родия. По мере развития комбината усложнялись задачи аналитической службы, но одновременно росли и ее возможности. В лаборатории анализировали сырье — медно-никелевые руды местных месторождений и соответствующие концентраты, контролировали многочисленные технологические процессы, устанавливали состав продукции — содержание меди, никеля, благородных металлов, а также побочных продуктов и отходов. В последние десятилетия много внимания уделяли и контролю за чистотой окружающей среды. В этом случае, как и при контроле технологических процессов, требуется высокая оперативность получения аналитической информации при достаточной достоверности и минимальных затратах. В конце XX в. аналитические задачи на комбинате решали в основном рентгенофлуоресцентным, атомно-эмиссионным и атомно-абсорбционным методами, на долю которых приходилось около 80 % всех определений. Для контроля окружающей среды с 1999 г. используют масс-спектрометр с

индуктивно-связанной плазмой, а до этого использовали нейтронно-активационный анализ. Об этом надо сказать особо. В 1960-е гг. комбинат посетил Председатель Совета Министров СССР А. Н. Косыгин. Ему указали на огромные трудности с аналитическим обеспечением комбината. Подчеркнули, что многое удалось бы решить, будь на комбинате возможности для внедрения нейтронно-активационного анализа. Однако это возможно лишь при наличии ядерного реактора. Принимая во внимание значение НГМК для страны, А. Н. Косыгин принял решение о строительстве ядерного реактора.

Хотя в конце XX в. аналитики-исследователи стали уделять меньше внимания анализу металлов и сплавов, практическое значение анализа и контроля в этой области остается весьма высоким. Рождаются новые сплавы, растут требования к их чистоте, совершенствуются технологические процессы, а это требует от аналитиков решения все новых и новых задач.

#### **5.4. Анализ материалов атомной техники и решение атомной проблемы**

Анализ материалов атомной техники, в том числе радиоактивных веществ, — гораздо более новое направление, чем анализ геологических объектов или металлов. В середине XX в. оно на какое-то время стало, вероятно, самым важным. Это было связано с созданием атомного оружия и атомной энергетики. Не потеряли свою актуальность исследования в этой области и сегодня, хотя теперь им уделяется гораздо меньше внимания.

С начала 1940-х гг. в США, СССР и Германии почти одновременно были развернуты работы по использованию атомной энергии (точнее, конечно, ядерной), в то время исключительно для военных целей. Практически сразу встала проблема материалов для создания ядерных реакторов и атомных бомб. Конструкционные материалы для реакторов должны были отвечать исключительным и ранее никогда не встречавшимся требованиям. Так, в цирконии практически не должен был содержаться гафний. Понадобился графит с очень низким (менее  $10^{-4}\%$ ) содержанием других элементов, сильно поглощающих нейтроны: бора, кадмия, некоторых редкоземельных элементов. Жестким требованиям (не только по элементному, но и по изотопному составу) должен был удовлетворять уран. Получение этих и других материалов с заданными характеристиками было невозможно без соответствующих методик анализа. Поэтому в рамках «урановых проектов» и в СССР, и в США были созданы специальные научные подразделения, отвечающие за обеспечение аналитического контроля и соответственно за научно-технические решения в этой области.

Конечно, и подбору специалистов, и всем исследованиям в данной области мешала абсолютная засекреченность «урановых проектов». В открытой печати одно время даже было запрещено упоминать само слово «уран». Даже сейчас, через полстолетия после успешного завершения проектов, многое остается неизвестным. О реализации «урановых проектов» в США и особенно в Советском Союзе, о химико-аналитических исследованиях, связанных с этими проектами, в научной печати опубликовано не слишком много материалов.

В США в рамках Манхэттенского проекта за химический анализ отвечал в основном Дж. Бойд. Аналитическая лаборатория, которую возглавлял Дж. Бойд, функционировала в Чикаго, она включала 90 специалистов. Были и другие лаборатории, работавшие на американский проект: в Принстонском университете (Н. Фурман), в Национальном бюро стандартов (К. Родден, Дж. Хоффман), в университете штата Айова (Ф. Спеддинг) и др. Им приходилось решать очень трудные задачи, готовых аналитических методов не было. Руководители лабораторий старались привлечь к работе наиболее подготовленных и творчески мыслящих аналитиков. В методических исследованиях активно участвовали Дж. Моррисон, впоследствии профессор Корнеллского университета и главный редактор журнала «Analytical Chemistry», У. Мейнке — будущий руководитель Аналитического отделения Национального бюро стандартов, а также другие крупные специалисты. При выполнении Манхэттенского проекта впервые довольно широко были использованы радиоактивационный метод анализа, ультрамикроскопический анализ на предметном столике микроскопа; было найдено много иных оригинальных методических решений.

В СССР за «химико-аналитическую» часть атомного проекта отвечал А. П. Виноградов (будущий академик, директор ГЕОХИ АН СССР). Многие крупные аналитики (П. Н. Палей, Д. И. Курбатов), принимавшие участие в советском проекте, тогда и потом работали в институтах Академии наук СССР. Частично методические работы проводили в научных учреждениях в Москве и других городах, частично непосредственно «на местах» — на комбинате 817 (будущий комбинат «Маяк» под Челябинском), на Уральском электрохимическом комбинате и т. д.

В атомной промышленности сложились серьезные группы аналитиков. Например, во Всесоюзном институте неорганических материалов им. А. А. Бочвара аналитиками работали будущие или уже тогдашние доктора наук Л. В. Липис, В. К. Марков, С. В. Елинсон, А. Е. Клыгин, И. В. Моисеев, А. В. Виноградов и др. (этот институт вначале называли НИИ-9 или попросту «девяткой»); во Всесоюзном институте химической технологии (НИИ-10) — В. А. Пчелкин, Ю. К. Кварацхели, В. К. Лукьянов, Р. С. Ридная; в Физико-техническом институте (Обнинск) — А. Г. Карабаш. В числе самых

первых аналитиков, занимавшихся плутонием и другими транс-урановыми элементами, был Борис Васильевич Курчатов, брат научного руководителя «уранового проекта» И. В. Курчатова.

На первой стадии выполнения «уранового проекта» в Советском Союзе был развернут поиск месторождений урана, потребовавший принципиально нового аналитического обеспечения. Так, в 1945 г. был налажен серийный выпуск гамма-радиометров. Подобные приборы устанавливали даже на самолеты. «Авиационный» метод поиска месторождений урана надо рассматривать как возникновение нового способа химического анализа — *дистанционного*. В его развитие важный вклад внес А. Л. Якубович. Почти одновременно были развернуты исследования по технологии получения и очистки урана, по разделению его изотопов (обогащению), по созданию особо чистых конструкционных материалов для строительства будущих атомных реакторов. Результаты анализов были нужны на всех этапах выполнения проекта, и химико-аналитические исследования проводились сразу в нескольких направлениях.

Вот выдержка из совершенно секретного документа\*, датированного 15 августа 1946 г. и направленного правительственному куратору атомного проекта — Л. П. Берия. Это отчет организаторов проекта Б. Л. Ванникова, И. В. Курчатова, М. Г. Первухина, И. И. Малышова, И. К. Кикоина о работе за полтора года (1945—1946). Напомним, что советская атомная бомба будет взорвана еще только через три года!

«На протяжении всей работы осуществления проекта уран-графитового котла разработка достаточно точных методов химического анализа явилась первостепенной, очень сложной и трудноразрешимой. Задача получения особо чистого металла оказалась очень сложной как потому, что технология получения химически чистого урана вообще очень мало разработана, так и потому, что необходимо определять некоторые примеси в количестве... одна двухсоттысячная [доля] процента, с каковыми в практике наши аналитические лаборатории и институты не встречались... За истекшее время в 1946 г. научно-исследовательские институты и лаборатории, привлеченные к разработке аналитического метода, нашли способ определения большинства наиболее опасных примесей для котла и в настоящее время эта сложная исследовательская работа подходит к завершению... по всем видам примесей. Химический анализ ряда партий металлического урана, выпускаемого заводом № 12, показал, что уран может быть получен достаточно чистым, и, таким образом, есть все основания ожидать, что к моменту постройки уран-графитового котла он будет обеспечен металлом».

Для определения элементного состава материалов атомной промышленности в то время применяли различные методы, в том числе фотометрические, полярографию, атомно-эмиссионный анализ.

---

\* Атомный проект СССР: Документы и материалы / под ред. Д. Д. Рябева. — Т. 2. Атомная бомба. 1945—1954. Кн. 2. — М.; Саров: Наука—Физматлит, 2000. — С. 552.

В 1962 г. вышла в свет книга «Аналитическая химия урана», подготовленная сотрудниками НИИ-9, систематизирующая и обобщающая разработанные к этому времени методы определения урана\*. В ней, в частности, отмечается: «Методы определения урана с неокрашенными реагентами в последние годы не всегда стали удовлетворять возросшим требованиям по чувствительности. Поэтому наметилась тенденция к использованию органических окрашенных реагентов, как правило, более чувствительных. Из них наибольшее применение, видимо, нашел реагент арсеназо I (или уранон), синтезированный и предложенный для определения урана в 1941 г. В. И. Кузнецовым».

Большой опыт анализа сырья для атомной промышленности, а также соединений урана, бериллия и других элементов накоплен во Всесоюзном институте химической технологии (рис. 5.2). Здесь, как и в других лабораториях, занимавшихся материалами атомной техники, роль химических методов (включая электрохимические и фотометрические) постепенно снижалась. Уменьшалась значимость методов разделения и концентрирования элементов (экстракция, сорбция, ионный обмен), которые вначале применялись очень широко. Зато постоянно росло применение мощных физических методов.

Разработка методов анализа урана на нейтронопоглощающие и другие примеси в сильной степени стимулировала создание и совершенствование методов определения очень низких содержаний любых элементов. Такого рода работы применительно к атомно-эмиссионному анализу были обобщены в книге «Спектральный анализ атомных материалов», написанной А. Н. Зайделем, Н. И. Калитеевским, Л. В. Липисом и М. П. Чайкой (1960). Возможности различных методов и особенности техники проведения операций при определении следов элементов в растворах были детально рассмотрены в книге И. М. Коренмана «Аналитическая химия малых концентраций» (М.: Химия, 1965).

**Радиохимический анализ.** Исследование продуктов деления урана выдвинуло задачу определения большого числа радиоактивных элементов в их сложных смесях (радиохимический анализ). Под радиохимическим анализом понимали идентификацию, оценку содержания, а иногда и определение каких-либо физических характеристик радионуклидов в их смеси. Этот вид анализа родился еще в начале XX в., задолго до «уранового проекта». Методические работы В. Г. Хлопина и Л. С. Коловрат-Червинского, посвященные определению радиоактивных элементов в разных природных объектах, еще до Первой мировой войны получили высокую оценку классиков науки — Марии Кюри и Эрнеста Резерфорда.

\* Марков В. К., Верный Е. А., Виноградов А. В. и др. Уран. Методы его определения. — 2-е изд-е, испр. и доп. — М.: Атомиздат, 1964.



Рис. 5.2. Здание Всероссийского института химической технологии.

С подобными же задачами позднее столкнулись физики при расшифровке состава продуктов, полученных при облучении каких-либо элементов или соединений на циклотронах и синхрофазотронах. Решением подобных задач занимались и занимаются в основном радиохимии, но и аналитики тоже. В рамках радиохимического анализа возникла совершенно новая проблема — создание аналитической химии трансурановых элементов; прежде всего плутония, затем нептуния, америция и др. Временами возникавшая идея создать ториевый реактор стимулировала интерес к протактинию.

Следует учесть, что анализ облученных материалов, сред с высокой радиоактивностью — нелегкая задача не только с научной точки зрения, но еще и с точки зрения безопасности работы: радиоактивность есть радиоактивность. Это как раз та область, где нужна максимальная автоматизация, где нужен дистанционный анализ. В этом направлении было многое сделано в разных странах. Еще в конце 1960-х гг. достигнутое было обобщено в книге Б. В. Шелемина «Автоматические анализаторы радиохимических сред» (М.: Атомиздат, 1971).

В 1940—1950-е гг. усилился интерес к микроанализу и ультрамикроанализу. Этими терминами называют совокупность методик, предполагающих операции с малыми и очень малыми количествами анализируемого вещества. В ультрамикроанализе работают с пробами массой порядка нескольких микрограммов, объемом —



около микролитра. Внимание к ультрамикроанализу было стимулировано задачами радиохимического анализа. Ведь количества трансурановых элементов в первые годы были ничтожными! Исследования по ультрамикроанализу успешно развивались в США (П. Кирк, А. Бенедетти-Пихлер\* и др.), а в послевоенные годы получили продолжение и в СССР (И. П. Алимарин, М. Н. Петрикова). Тогда в микроанализе применяли чисто химические методы. Но уже через несколько лет такого рода микроанализ потерял свое значение в связи с появлением более мощных физических методов.

**Изотопный анализ.** Существенным разделом аналитических исследований был (и остается) изотопный анализ. Его основоположником можно считать английского исследователя Ф. Астона, который для этой цели сконструировал масс-спектрометр. Изотопный анализ долгое время был лишь методом научного исследования. Его применяли физики, потом физикохимики, радиохимики, геологи (определение возраста горных пород), археологи (датировка углеродным методом). Однако при решении атомной проблемы с начала 1940-х гг. он фактически стал методом производственного контроля; особенно это относилось к определению изотопов урана  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ . Другая важная область изотопного анализа — контроль состава «тяжелой воды».

Разделять изотопы урана (точнее — обогащать уран его активным изотопом) необходимо было в больших масштабах. В СССР для этого использовали газодиффузионный метод, потом — ультрацентрифугирование. Степень разделения изотопов надлежало тщательно контролировать. В США такие работы вели в лаборатории, которая потом стала называться Окриджской (штат Теннесси), в СССР — на Уральском электрохимическом комбинате в г. Новоуральске Свердловской области. На этом комбинате (бывший комбинат № 813) масс-спектрометрическая лаборатория для изотопного анализа гексафторида урана существует с 1948 г. Эта лаборатория не только обслуживала производство, но и сама разрабатывала масс-спектрометры. Помимо масс-спектрометрии для изотопного анализа применяли характеристики изотопного распада, атомно-эмиссионный спектральный метод, впоследствии — ядерный магнитный резонанс. Однако масс-спектрометрия и сейчас остается основным методом изотопного анализа. Не случайно уже в начале XXI в. Министерство атомной энергетики Российской Федерации заказало Институту аналитического приборостроения РАН разработку изотопных масс-спектрометров нового поколения.

\* Бенедетти-Пихлер А. Техника неорганического микроанализа / пер. с англ. под ред. И. П. Алимарина. — М.: Изд-во иностр. лит., 1952; П. Кирк. Количественный ультрамикроанализ / пер. с англ. под ред. И. П. Алимарина. — М.: Изд-во иностр. лит., 1952.

В Ленинградском университете в 1948 г. в составе кафедры оптики была организована лаборатория спектрального анализа (А. Н. Зайдель), ее задачей была разработка и внедрение чувствительных методов элементного анализа высокочистых атомных материалов: эти работы были отражены в уже упомянутой монографии. Но в 1950-е гг. лаборатория занялась изотопным спектральным анализом и многого добилась в этом направлении (А. А. Петров, А. Г. Жиглинский, В. М. Немец и др.). На эту тему написано несколько книг; укажем монографию А. А. Петрова «Спектрально-изотопный метод исследования материалов» (Л.: Изд-во ЛГУ, 1974).

**Развитие исследований после завершения атомных проектов.** Атомные материалы гражданского назначения вышли на первый план в 1960-е гг. Это было, в частности, «ядерное топливо» для атомных электростанций. Государственные организации, отвечающие за атомную энергетику, с того времени выступают в роли заказчика и спонсора исследований в области аналитической химии. В США это Министерство энергетики, в России — Федеральное агентство по атомной энергии, в Японии, Великобритании, КНР, Франции и других странах — соответствующие органы. Для аналитической химии открылось новое поле исследований, возникли новые задачи, требующие нестандартных подходов, например контроль состава отработанного ядерного топлива. Интересные и сложные задачи возникали и в других направлениях (обнаружение сверхнизких количеств синтезируемых транскюриевых элементов, обнаружение следов ядерных взрывов в атмосфере). К чести аналитиков, соответствующие проблемы были успешно решены сначала в США и СССР, затем в Англии, Франции и других странах. Сформировались сообщества аналитиков, работающих в ядерной области, в каждой стране свое. Международное сотрудничество в ядерной области, включая аспекты химического анализа и контроля, началось после Первой Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, которая состоялась в Женеве в 1955 г. Позднее было создано Международное агентство по атомной энергии (МАГАТЭ) с центром в Вене. Агентство опекало и вопросы анализа, в частности выпуск и распространение стандартных образцов состава атомных материалов — оксидов урана и многих других.

Обеспечить решение задач атомной энергетики могли в основном физические методы анализа. Прямыми методами, обеспечившими необходимую чувствительность измерений, стали ядерно-физические, особенно нейтронно-активационный анализ (И. П. Алимарин, Ю. В. Яковлев) и масс-спектрометрия. Для определения следов легких элементов стали использовать ускорители протонов и других частиц. Еще одним новым направлением исследований, связанным с анализом материалов атомной промышленности, стала кулонометрия. Когда в ГЕОХИ АН СССР в 1970-е гг. был разрабо-

тан потенциостатический кулонометр, позволяющий определять относительно большие количества ряда элементов с очень высокой точностью, именно атомные предприятия проявили к нему наибольший интерес. Ведь плутоний и другие делящиеся элементы нужно определять с особой прецизионностью. Производство этих кулонометров было организовано на комбинате «Маяк».

В 1980—1990-е гг. негативные последствия развития ядерной технологии и прежде всего Чернобыльская катастрофа привели к изменению общественного мнения о роли ядерной энергии и в определенной мере к кризису в развитии ядерной технологии. Но для аналитиков объем работы не уменьшился. В частности, в связи с авариями на атомных предприятиях («Маяк», Тримайл-Айленд и особенно Чернобыльская катастрофа) потребовались экспрессные методики определения некоторых радиоактивных изотопов в почвах, воде и биообъектах. Это было необходимо для всесторонней оценки загрязнения окружающей среды. И соответствующие методики были быстро и успешно созданы отечественными аналитиками. Одним из активных исследователей радиоактивных изотопов в окружающей среде стал академик Б.Ф. Мясоедов, под его руководством были разработаны методы определения содержания и форм нахождения радионуклидов в объектах окружающей среды, проведены экспериментальные исследования, осуществлен расчет форм нахождения и миграции радионуклидов в зоне предприятия «Маяк».

### **5.5. Анализ полупроводников и других функциональных материалов, решение проблемы анализа высокочистых веществ**

В конце 1940-х гг. необходимость анализа урана, графита и других «атомных» материалов привела к существенному повышению чувствительности инструментальных методов. Вскоре были созданы и новые методы анализа «атомных» материалов, обеспечившие более низкие пределы обнаружения, чем ранее известные. Однако в 1950-е гг. еще более жесткие требования к чувствительности анализа предъявила аналитикам электроника. Точнее говоря, производство материалов для электронной техники, всего того, что у инженеров-«электронщиков» называется элементной базой. Чтобы выпускать телевизоры и магнитофоны, лазеры и самонаводящиеся ракеты, а со временем — персональные компьютеры и мобильные телефоны, понадобилось организовать производство высокочистых неорганических веществ. Соответственно потребовалось контролировать содержание множества микропримесей в этих веществах, причем на концентрационном уровне, который был на два-три порядка ниже, чем в случае материалов атомной техники. К тому же требовались более точные результаты.

Проблемы особенно обострились в 1960-е гг. Для многих специалистов эти годы прошли под знаком анализа веществ высокой чистоты, прежде всего полупроводников и химических реактивов. Безусловно, особенно много сделали в этой области аналитики СССР. К концу 1980-х гг. проблему анализа высокочистых веществ в основном удалось решить. О каких материалах шла речь? Прежде всего, это кремний, остающийся до сих пор основной «рабочей лошадкой» электроники. Сюда же примыкает германий. Это элементы, из которых состоят полупроводниковые соединения типа  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^V$ , а именно: алюминий, галлий, индий, цинк, кадмий, мышьяк, сурьма, селен. Затем анализировали сами полупроводниковые соединения, такие как, например, арсенид галлия или антимонид индия. Все перечисленные элементы и соединения должны были применяться в виде веществ высокой чистоты с определенным содержанием каждой примеси. К той же группе функциональных материалов, что и полупроводники, принадлежат сегнетоэлектрики, сцинтилляционные материалы, оптические и магнитные материалы и многие другие. Следует учесть, что получение полупроводниковых веществ и других функциональных материалов, да и сам их анализ, требовали еще более чистых исходных препаратов, например химических реактивов и растворителей (особо чистой воды). Состав этих веществ тоже нужно было контролировать, определяя микропримеси на уровне  $10^{-6}\%$  и ниже. Возможность промышленного производства ряда важнейших функциональных материалов во многом зависела от возможности точного определения содержания микропримесей в реактивах и растворителях.

**Требования к методикам анализа.** Для достижения столь низких пределов обнаружения нужны были оригинальные решения, принципиально новые методы и методики.

Основные требования к методикам следующие:

- многоэлементность (в одной пробе надо определять целый набор примесей);

- низкие (лучше очень низкие!) пределы обнаружения; ведь по мере развития электроники и близких к ней областей промышленности требования к чистоте материалов все время росли; если на начальном этапе приходилось определять микропримеси на уровне  $10^{-6}$ — $10^{-4}\%$ , то впоследствии речь шла о  $10^{-10}$ — $10^{-8}\%$ ;

- высокая воспроизводимость и правильность результатов; это требование ставится всегда, но выполнить его в данной области особенно сложно; на первых порах большие относительные погрешности определения низких концентраций считались делом обычным; какая разница, содержится ли примесь в концентрации  $2 \cdot 10^{-8}\%$  или  $3 \cdot 10^{-8}\%$  (а ведь ошибка здесь 50 %); со временем требования к относительным погрешностям были ужесточены, по-

скольку оказалось, что даже небольшие колебания в содержании «легирующей» примеси сильно влияют на свойства полупроводниковых и других функциональных материалов.

В ряде случаев возникали и дополнительные требования. Например, нередко надо было получать информацию не только о валовом, но и о локальном содержании соответствующих примесей, вплоть до карты их распределения по поверхности и по глубине исследуемой пробы. Желательна была также информация о форме существования микропримесей (результаты вещественного анализа), например о степени окисления элементов. Иногда аналитиков лимитировала масса и размер исследуемой пробы (например, монокристалла высокочистого вещества).

Анализ высокочистых веществ оказался особенно сложным делом по причине возможных загрязнений исследуемого материала и потерь определяемых компонентов в ходе анализа. Вещества-примеси, ничтожные содержания которых нужно было определять, могут присутствовать в используемой воде, реактивах, материалах посуды, в воздухе лаборатории. Даже сам аналитик может стать их источником. Академик И. П. Алимарин часто говорил, что при определении примеси никеля аналитики-женщины не должны красить губы: губная помада содержала диметилглиоксимат этого элемента. В лаборатории нужно создавать условия, исключающие или сводящие к минимуму возможные загрязнения. Нужна была ультрачистая вода, химические реактивы особой чистоты. Посуду выбирали сообразно решаемой задаче — кварцевую, из полиэтилена высокого давления, тефлона, платины и т. д.; ее следовало не просто мыть, а тщательно готовить к операциям. Во многих случаях требовались вытяжные шкафы с ламинарным потоком воздуха, который еще и очищали. Использование многих привычных для аналитиков операций (фильтрование, а иногда и выпаривание растворов) исключалось. Надо отдать должное аналитикам, которые мужественно преодолевали подобные технические трудности.

В 1967 г. академик Н. П. Сажин писал, что в развитии промышленности материалов высокой чистоты, кроме технологов, большую роль играли аналитики, разработавшие чувствительные методы определения микропримесей, и можно считать настоящим научным подвигом разработку технологических методов получения веществ с содержанием примесей ниже миллионных долей процента.

**Способы анализа высокочистых веществ.** Основную задачу — снижение пределов обнаружения — можно было решить, двигаясь в двух направлениях. Первое («в лоб») заключалось в разработке новых методов, непосредственно обеспечивающих низкие пределы обнаружения и по возможности многоэлементность анализа. Подходящими методами стали искровая масс-спектрометрия (пер-

вые приборы такого типа выпустила в 1980-е гг. английская фирма «Metro Vickers»), нейтронно-активационный анализ с использованием атомных реакторов и радиохимическим выделением образующихся радионуклидов, а также некоторые другие методы, не менее сложные и дорогие. При разработке технологии производства новых материалов указанные методы сыграли свою роль. Они были пригодны и для проверочных (или арбитражных) анализов, выполняемых в крупнейших научно-исследовательских институтах. Но эти методы в силу дороговизны и малой доступности оборудования не могли стать массовыми методами аналитического контроля на соответствующих предприятиях. Да и использовать такие методы могли лишь немногочисленные высококлассные специалисты. Широкого применения прямые методы определения микропримесей в функциональных материалах найти не смогли, по крайней мере, до конца XX в.

Оказалось, что практические задачи можно решить более успешно, если идти по другому пути. А именно, сочетать уже более или менее привычные инструментальные методы определения примесей с их предварительным концентрированием. Родились так называемые химико-спектральные методы — комбинация химического (или «физического») концентрирования с последующим атомно-эмиссионным анализом концентратов. Был дан толчок развитию экстракционно-фотометрического и экстракционно-люминесцентного методов, а также сочетанию разных методов концентрирования примесей с их последующим атомно-абсорбционным определением.

Развитие исследований проходило в разных странах по приблизительно одинаковым схемам и приводило к сходным результатам. В этом можно убедиться, если сравнить книги по анализу чистых веществ, изданные в США и Западной Европе в 1960—1970-е гг., с многочисленными книгами того времени, изданными в СССР, скажем, с монографией «Спектральный анализ чистых веществ» под редакцией Х. И. Зильберштейна (Л.: Химия, 1971). Конкуренция советских и западных специалистов, конечно, наблюдалась и в эти годы, но уже не было такой разобщенности усилий, которая была характерна для исследований, связанных с урановыми проектами. Обе стороны публиковали свои работы в открытой печати (естественно, не все), обсуждали их на международных конференциях, использовали идеи и достижения другой стороны. Например, достижения советских специалистов в области экстракционного концентрирования микропримесей были широко известны западным специалистам и применялись ими. Выдвигались даже проекты совместных исследований и технических разработок, в частности в области атомно-абсорбционного анализа (Б. В. Львов).

В СССР был накоплен огромный опыт по анализу высокочистых веществ, разработаны сотни хороших методик, решены мно-

гие практические задачи. В 1972 г. группа специалистов-аналитиков была удостоена за эти работы Государственной премии СССР (И. П. Алимарин, Ю. А. Золотов, М. С. Чупахин, Ю. В. Яковлев (ГЕОХИ АН СССР), В. Г. Горюшина, В. В. Недлер (Гиредмет), Е. А. Божевольнов (ИРЕА)).

**Работа исследовательских лабораторий.** Чтобы понять, чем именно в 1970—1980-е гг. занимались отечественные исследователи, посвятившие себя анализу высокочистых веществ, достаточно рассмотреть один «живой» пример, одну конкретную лабораторию.

В 1964 г. в Институте неорганической химии (ИНХ) Сибирского отделения АН СССР (г. Новосибирск) была создана лаборатория контроля чистоты полупроводниковых материалов. Ею много лет руководил доктор химических наук И. Г. Юделевич, признанный лидер сибирских аналитиков. Основной задачей лаборатории было обеспечение аналитического контроля высокочистых полупроводниковых материалов и исходных веществ для их синтеза, т. е. разработка соответствующих методов элементного анализа. В 1971 г. наряду с прежними встали новые задачи: разработка методов послыйного и фазового анализа полупроводниковых структур, анализ технологических сред и поверхностей полупроводниковых монокристаллов и пленок.

Лаборатория работала с разнообразными объектами:

- анализируемые вещества — высокочистые Sb, Ga, In, W, Mo, Re, Au, As, Ag, Fe, Tl, Sn, Ge, Al, Si, Pd, Te, Cd, Pb, Bi, AlSb, InAs, GaAs, InSb, GaSb, соли лития, рубидия, цезия, вода;
- определяемые примеси — Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, La, Mg, Mo, Mn, Ni, Pb, Pt, Rh, Ru, Sb, Te, Tl, Ti, Zn, Hf, Ir, Nb, P, Pd, Re, Se, Ta, V, W, Y, Zr;
- пределы обнаружения  $10^{-8}$ — $10^{-6}$  мас. %.

Для концентрирования примесей применяли экстракцию матрицы или самих примесей, дистилляцию, направленную кристаллизацию, ионный обмен, осаждение и электроосаждение. Основное место в работах лаборатории в те годы заняли атомно-эмиссионные и химико-спектральные методы анализа, использовали также методы атомно-абсорбционной спектроскопии, масс-спектрометрии и нейтронно-активационного анализа. Дело в том, что для аттестации высокочистых материалов, как правило, недостаточно одного метода. Кроме того, сочетание нескольких методов для анализа одного материала позволяет существенно расширить круг определяемых элементов и исключить систематические погрешности. В связи с этим в лаборатории были разработаны схемы оптимального сочетания разных методов при анализе различных материалов. Например, были разработаны атомно-абсорбционные методы анализа высокочистых металлов, а также воды и кислот. В таких материалах определяли 20—25 элементов с пределами обнаружения  $10^{-9}$ — $10^{-6}$  %. А масс-спектрометрические методы анализа кремния, германия, арсенида галлия и других веществ позволяли определять 70 примесей с пределами обнаружения  $10^{-8}$ — $10^{-6}$  %, для ультрачистой воды — даже  $10^{-12}$ — $10^{-9}$  %. Чтобы добиться подобных результатов, в лаборатории вели иссле-

дования по механизму процессов концентрирования, по спектроскопии плазмы и другим «фундаментальным» направлениям. В то же время были созданы и запатентованы новые приборы. Например, одноструйные и двухструйные дуговые плазмотроны для атомно-эмиссионного анализа. Особенно тяжело было создавать способы локального анализа высокочистых веществ. Для этого были разработаны прецизионные методы снятия тонких слоев кремния, германия, арсенида галлия, антимонида и арсенида индия (толщиной 0,01—1,0 мкм). Проводили также предварительное анодное окисление и химическое травление окисленных слоев или непосредственное химическое травление слоев толщиной 0,1 мкм и более. Для послойного анализа и получения профилей распределения легирующих примесей анализировали травильные растворы атомно-эмиссионным, атомно-абсорбционным, нейтронно-активационным, масс-спектрометрическим и электрохимическими методами.

**Теоретические аспекты исследований в области высокочистых веществ.** Развитие анализа высокочистых веществ в 1960—1970-е гг. прямо или косвенно привело к серьезным достижениям в аналитической химии в целом. В ходе этих исследований сформировалось представление о гибридных методах анализа (Ю. А. Золотов, 1975), включающих и разделение, и опознавание, и количественное определение компонентов исследуемой пробы (нередко — в едином приборном комплексе). Для локального и вещественного анализа твердых соединений высокой чистоты были развиты и успешно применены новые методы, например оже-спектрометрия, масс-спектрометрия вторичных ионов, инверсионная вольтамперометрия, переменноточковая вольтамперометрия. А в рамках ранее известных методов были обнаружены новые эффекты, выявлены новые закономерности. В каждом случае изучение механизма формирования аналитического сигнала позволяло целенаправленно выделять и усиливать сигнал определяемого компонента (микропримеси). Так, в люминесцентном анализе особо чистых веществ с этой целью стали применять кристаллофосфоры, вещества-активаторы, сверхнизкие температуры. Фактически были созданы теоретические основы разделения микропримесей в ходе их экстракционного, сорбционного и ионообменного концентрирования, развита общая методология аналитического концентрирования (Н. М. Кузьмин, Ю. А. Золотов). При этом обнаружены ранее неизвестные явления (например, соэкстракция), определены константы соответствующих фазовых и химических равновесий.

Серьезные достижения были связаны и с математическим обеспечением анализа. Именно 1960—1970-е гг. стали временем создания общих алгоритмов выделения, обработки и отнесения слабых аналитических сигналов. В это время возникли хемометрические методы обработки больших массивов информации. Хемометрические методы (например, метод главных компонент или распозна-



вание образов) оказались особенно важны там, где ставилась задача одновременного определения ряда микропримесей, а также распознавания их природы (рентгенофлуоресцентный анализ, масс-спектрометрия и др.). Анализ высокочистых веществ был, по-видимому, первым случаем широкого применения хемометрических алгоритмов (см. гл. 10), в дальнейшем они были в гораздо большем масштабе использованы для анализа сложных органических смесей (например, нефтепродуктов) и объектов окружающей среды.

## 5.6. Анализ объектов окружающей среды

Во второй половине 1970-х гг. вопросы, связанные с экологией, точнее — с состоянием окружающей среды, стали во всем мире предметом серьезного беспокойства. Все последующие десятилетия люди, не переставая, обсуждали ряд тревожных природных явлений, которые угрожают не отдельным странам, а человечеству в целом.

1. Повышение средней температуры атмосферы. Считается, что оно связано с парниковым эффектом, вызываемым в свою очередь ростом концентрации углекислого газа в атмосфере.

2. Опасное усиление воздействия ультрафиолетовых лучей на живые организмы. По-видимому, усиленное солнечное облучение поверхности Земли, как и накопление в природе канцерогенных веществ (например, полиароматических углеводородов (ПАУ) и т.п.), ведут к повышению вероятности онкологических заболеваний. Полагают, что усиление ультрафиолетового облучения объясняется уменьшением концентрации озона в верхних слоях атмосферы. А последний эффект («озоновые дыры») в свою очередь считается результатом техногенного выброса озоноразрушающих веществ (фреонов, оксидов азота и др.) в атмосферу.

3. Кислотные дожди. В данном случае, в отличие от предыдущих, речь уже не идет о вероятностях и предположениях. Опасные для здоровья людей кислотные дожди, несомненно, являются прямым следствием техногенного выброса в атмосферу «кислотных газов» (диоксида серы, оксидов азота) и других веществ.

4. Постепенное ухудшение качества природной (а значит, и питьевой) воды из-за сброса сточных вод в водоемы, а также из-за перехода в водоемы токсикантов из атмосферы. В природных водоемах растет содержание тяжелых металлов, фенолов и многих других токсикантов.

5. Радиоактивное загрязнение. Из-за возрастающего использования радиоактивных веществ и особенно из-за аварий на атомных электростанциях возрастает вероятность радиоактивного загрязнения.

Эти и другие острые проблемы экологического характера вызвали к жизни мощные общественные движения («Green Peace» и другие «зеленые» организации), подтолкнули правительства к заключению важных международных соглашений (Монреальский и Киотский протоколы). Произошли определенные изменения в массовом сознании. Приняты соответствующие изменения в законодательстве, открыты экологические специальности в высших учебных заведениях, появилось и множество «экологических» книг и фильмов (иногда наивных и нелепых, иногда спекулятивных).

Для объективного рассмотрения всех перечисленных опасностей нужны и исключительно важны результаты химического анализа. Как видно из приведенного перечня, нужны данные по содержанию углекислого газа, озона, канцерогенных органических соединений, оксидов серы и азота, радиоактивных изотопов и множества других микропримесей. Определять эти вещества нужно в широком концентрационном диапазоне.

Исследованием объектов окружающей среды аналитики начали заниматься довольно давно. Большой вклад в развитие соответствующих методов внесли отечественные аналитики: М. Т. Дмитриева, Е. А. Перегуд, Ю. Ю. Лурье и др. Однако в 1970-е гг. понадобилось определять множество ранее не определявшихся компонентов (прежде всего органических веществ). Наиболее опасные из них, так называемые супертоксианты (ПАУ, диоксины, некоторые пестициды), необходимо было определять на уровне  $10^{-8}$  —  $10^{-6}$  % и ниже. Этот уровень отвечает исследованию состава высокочистых веществ (полупроводниковых материалов). Но состав матрицы экологических объектов гораздо сложнее, и для определения супертоксиантов требуются более селективные и более сложные методики.

Совершенно новой проблемой стала необходимость регулярного (а лучше даже непрерывного) получения и переработки очень большого объема химико-аналитической информации, требуемой для всесторонней оценки загрязнения окружающей среды. Такие объекты анализа, как, например, «атомные» материалы или материалы электроники характеризовались гораздо меньшим числом показателей; исследовать надо было относительно небольшое число проб, состав которых был практически неизменным во времени. В случае же экологических объектов требуется анализировать громадное число проб (из разных точек), обеспечивая представительность данных по каждому из множества показателей. Чтобы данные по разным точкам можно было сопоставлять, нужно было получать их по надежным и однотипным (или даже унифицированным) методикам. Причем в каждой точке надо отбирать все новые и новые пробы — ведь состав объекта (например, атмосферного воздуха) непрерывно меняется. Поэтому потребовались автоматизированные аналитические системы, оценивающие за-

ряжение водной или воздушной среды по данным множества станций и постов, где стоят автоматизированные анализаторы. Здесь не только возможен, но и незаменим компьютерный анализ данных, накопленных за длительный срок: как меняется загрязнение, где источники выбросов, каковы объем и периодичность выбросов и т. п.

Таким образом, чтобы поднять на новую ступень организацию аналитического контроля объектов окружающей среды, требовались не только новые методы анализа (чувствительные, селективные, высокопроизводительные и экспрессные), но и новая методология эколого-аналитического контроля. Анализ объектов окружающей среды с конца 1970-х гг. стал, вероятно, самым популярным направлением нашей науки, полем деятельности многих тысяч аналитиков-исследователей и огромного числа работников контрольно-аналитических лабораторий. Статьи, посвященные анализу экологических объектов, стали занимать большое место в журналах по аналитической химии, вытесняя материалы по другим объектам. Были созданы и специальные журналы, например «International Journal of Environmental Analytical Chemistry». Частыми и многочисленными стали конференции по методам и результатам анализа экологических объектов, например регулярный Международный симпозиум по аналитической химии окружающей среды (International Symposium on Environmental Analytical Chemistry). В России с 1992 г. каждые два-три года проходят конференции «Эко-аналитика»\*, в 1991 г. под эгидой Научного совета РАН по аналитической химии была создана Эколого-аналитическая ассоциация под тем же сокращенным названием — «Экоаналитика».

Напомним, что к объектам окружающей среды обычно относят воздух, воду, донные отложения, отчасти почвы (только в аспекте загрязнения последних вредными веществами, в основном антропогенного происхождения). Воздух как объект анализа включает практически все его «виды»: чистый атмосферный воздух в заповедниках, воздух в населенных пунктах, воздух рабочей зоны (в заводском цехе, шахте и т. д.), который всегда чем-то загрязнен. Разве что выдыхаемый воздух — объект скорее медицинский. То же самое можно сказать и о воде: это атмосферные осадки, пресные поверхностные воды рек, озер, прудов, морские воды, подземные воды разной минерализации, сточные воды. Только городские питьевые воды и водные технологические растворы не считаются объектами окружающей среды.

В практическом анализе объектов окружающей среды первостепенное значение имело и имеет нормирование, установление предельных допустимых концентраций тех или иных компонен-

\* Две или три конференции на эту тему, но под другим названием прошли в ГЕОХИ АН СССР еще в 1970-е гг.

тов (или предельного объема выбросов). Другими словами, практический анализ воздуха или воды — это контроль, проверка соответствия реальных содержаний некоторым заданным нормам. Нормы задают не аналитики: устанавливают их (на основании исследований), например, врачи-гигиенисты, а утверждают, придают им силу закона уполномоченные на то государственные органы. В СССР это было Министерство здравоохранения (Санэпиднадзор) при участии Госкомгидромета, Госкомэкологии, в США — Агентство по охране окружающей среды (Environmental Protection Agency — EPA). В СССР действовали нормы — предельно допустимые концентрации (ПДК); их периодически пересматривали; отдельные нормы устанавливали для объектов разного типа, например для вод рыбохозяйственного назначения, для питьевых вод и т.д. Сводки таких норм не раз издавались в виде отдельных книг.

Ясно, однако, что и ненормируемые компоненты могут быть достаточно вредными, равно как и продукты химической трансформации нормируемых веществ. Поэтому аналитики-исследователи всегда старались создавать методы и средства обнаружения и количественного определения широкого круга веществ, в том числе и не нормируемых в данный момент. Кроме того, обращали внимание на интегральные показатели (например, общая токсичность воды), обобщенные показатели содержаний (общее содержание органического вещества, фенольный индекс, сумма тяжелых металлов и т.д.), на технику пробоотбора и методологию скрининга проб. Все это, разумеется, развивалось и создавалось не сразу, за этим стояла история, во всяком случае — история второй половины XX в.

**Анализ воздуха.** История анализа воздуха восходит к химикам-классикам XVIII в. — Дж. Пристли, К. Шееле, Г. Кавендишу, Дж. Блэку, А.Л. Лавуазье. Однако классики занимались основными, природными компонентами воздуха; этот этап завершился в конце XIX в. открытием лордом Дж. Рэлеем инертных газов\*. Когда же мы говорим о необходимости контроля состава воздуха, имеем в виду не природные, а техногенные компоненты, т.е. примеси, попавшие в воздух из дымовых труб и прочих источников. Тщательный контроль требуется лишь для одного из природных компонентов — для углекислого газа, его содержание в атмосфере, кажется, действительно увеличивается. Для человека это отнюдь не полезно. Основные же объекты определения — это привнесенные человеком вредные вещества (токсиканты): монооксид углерода, оксиды серы и азота, углеводороды и др. Как известно, ими загрязняют атмосферу промышленные предприятия, тепловые электростанции и автомобили. Существуют и природные источники этих веществ: действующие вулканы, разломы в земной коре. Подчас им не уделяют должного внимания.

Необходимость контролировать чистоту воздуха стала очевидной с конца XIX в. Об этом, в частности, говорили английские законы, так

---

\* В своей работе Дж. Рэлей повторил один из опытов Г. Кавендиша, как бы продолжил его спустя сто лет.

называемые Alkali Acts (1864). Содержание неорганических токсикантов ( $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , оксидов азота и др.) в воздухе стали более или менее регулярно определять начиная с 1920-х гг. Органические токсиканты тогда определяли лишь эпизодически. Основное внимание уделяли анализу воздуха на рабочих местах (например, во «вредных цехах» металлургических предприятий). Поскольку содержание токсичных неорганических компонентов в таком воздухе довольно высоко, для анализа можно было использовать сравнительно малочувствительные методы: фотометрический, линейно-колористический. Последний метод основан на пропускании пробы исследуемого воздуха через прозрачную трубку, содержащую сорбент и окрашенный реагент. Примером может быть фотометрическое или линейно-колористическое определение  $\text{SO}_2$  по реакции с фуксином. Точность получаемых результатов, как и селективность методики, оставляли желать лучшего. Санитарно-химическим анализом воздуха занимались врачи-гигиенисты, работавшие в многочисленных лабораториях Санэпиднадзора. Методическими центрами этой системы были отраслевые научно-исследовательские институты (НИИ), в частности в СССР — Научно-исследовательский институт гигиены им. Ф.Ф.Эрисмана (Москва). Более детально узнать о соответствующих химико-аналитических исследованиях можно, прочитав книгу Е.А.Перегуд и Е.В.Гернет «Химический анализ воздуха промышленных предприятий» (Л.: Химия, 1973).

Локальные экологические катастрофы в Бельгии в 1930 г., в Лондоне в 1952 г., а также неоднократные катастрофы в Лос-Анджелесе подтолкнули к тому, что было разработано множество методик для анализа воздуха жилой зоны. Содержание нормируемых токсикантов в воздухе жилой зоны, как правило, меньше, чем в воздухе на рабочих местах. Потребовались более чувствительные методики. Возможной альтернативой было использование проб большого объема (до  $10 \text{ м}^3$ ). Анализ заключался в пропускании пробы воздуха через жидкий поглотитель или сорбент. Завершающий этап анализа вели различными методами, например фотометрическим после поглощения жидким поглотителем или газохроматографическим после десорбции. Еще одним распространенным вариантом анализа было применение селективных и непрерывно работающих газоанализаторов, рассчитанных на определение лишь одного компонента и измеряющих различные характеристики воздуха — теплопроводность, оптические, электрохимические показатели и т.д. Один из самых известных примеров — анализаторы на метан для угольных шахт.

В 1960—1970-е гг. в воздухе стали определять содержание множества органических веществ, причем речь шла уже не об эпизодических исследованиях, не об определении единичного компонента (метана), а о серийных анализах, об определении целого ряда органических токсикантов, имеющих весьма низкие ПДК, на фоне других органических веществ. Например, начали определять индивидуальные ПАУ, обладающие свойствами сильных канцерогенов, на фоне больших количеств их сравнительно безопасных изомеров и гомологов. Возможность такого анализа была в принципе обеспечена созданием метода газожидкостной хроматографии (А.Мартин) еще в 1950-е гг., но реализовать ее удалось значи-

тельно позже. Недоставало особо чувствительных детекторов, ведь ПДК некоторых ПАУ в воздухе установлены на уровне  $10^{-9}$  г/м<sup>3</sup> и ниже. Поэтому в СССР, во Франции и некоторых других странах основным способом определения ПАУ стал уникальный по своей чувствительности и селективности люминесцентно-спектральный метод, использующий эффект Шпольского. Соответствующие методики в СССР были разработаны ученицами Шпольского — Т. А. Теплицкой и А. Я. Хесиной, а также В. И. Вершининым.

Масс-спектрометрические и другие высокочувствительные и селективные детекторы для хроматографии были созданы в 1970—1980-е гг. С этого времени хроматографические методы постепенно стали вытеснять все ранее применявшиеся, и в настоящее время газо-жидкостная хроматография, несомненно, является главным методом анализа воздуха даже на содержание супертоксикантов. Много ценной информации по этому вопросу есть в книгах А. А. Родина и Ю. С. Другова.

Немалые усилия были потрачены на создание дистанционной лазерной спектроскопии. Имеются в виду оптические системы с лучом, проходящим через «открытый» воздух на расстояния до нескольких сотен метров. Такие системы желательны для контроля воздуха над предприятиями, вплоть до непрерывного наблюдения за заводскими выбросами, на аэродромах или городских улицах, особенно вдоль магистралей. При зондировании атмосферы лучом лазера аналитический сигнал формируется благодаря избирательному поглощению света теми или иными молекулами. Соответствующие приборы, так называемые лидары, могут быть размещены на борту самолета. С их помощью можно отыскивать источник выброса того или иного токсиканта, изучать динамику его превращений. Этот подход уже использован для контроля содержания SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub>. Для определения сероводорода был применен прибор «Safeye-424», основанный на дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии в УФ области. Использование луча общей длиной от 30 до 100 м дает весьма низкий предел обнаружения. Однако практическая реализация таких методов встречает ряд трудностей: помехи из-за рассеяния света в результате действия атмосферных факторов, присутствия «неожиданных веществ»; кроме того, устройства нередко оказываются довольно сложными и дорогими. Точность результатов оказывается невысокой из-за проблемы градуировки приборов. Тем не менее исследования и испытания продолжаются.

Конечно, разный воздух требует разных подходов, различных методов анализа. Содержание метана в воздухе над льдами Арктики и в угольной шахте Кузбасса резко различается, как и, скажем, концентрация SO<sub>2</sub> в воздухе Норильского комбината и в г. Сочи. Проблема не только в необходимости использовать для этих случаев разные методики, но и в необходимости иметь разнообразное метрологическое обеспечение — поверочные газовые смеси. В СССР метрологией анализа газов много успешно занимался Всесоюзный научно-исследовательский институт (ВНИИ) метрологии им. Д. И. Менделеева (Ленинград).

**Анализ воды.** Анализом вод химии занимались, по крайней мере, с начала XIX в. В России, например, Г. И. Гесс анализировал воду р. Невы

Конечно, в то время не было речи о загрязнении поверхностных вод органическими веществами, определяли в основном естественный минеральный состав. Существенная часть исследований относилась к минеральным водам, пригодным для бальнеологического использования. В XIX в. начались работы и по оценке состава морской воды; так, в Черном море в конце XIX в. был обнаружен сероводородный слой на глубинах более 100—200 м. В XX в. постепенно формировались задачи контроля вод на наличие примесей антропогенного происхождения; к 1970—1980-м гг. эти задачи резко обострились. В некоторых случаях были обнаружены и очень серьезные загрязнения природного происхождения (мышьяк в колодцах Бангладеш, ртуть в бассейне р. Катунь). Все это требовало мобилизации сил аналитиков, развертывания исследований эколого-аналитической направленности, создания соответствующих методик и средств анализа и контроля. Очень многие аналитические лаборатории переориентировались на анализ объектов окружающей среды, в первую очередь именно на анализ вод. В отдельную проблему оформился анализ и контроль сточных вод, коммунальных и промышленных. Сложный и к тому же переменный состав таких вод делал задачу их анализа особенно трудной. В СССР разработкой аналитической химии сточных вод занимался Комплексный научно-исследовательский и конструкторско-технологический институт водоснабжения, канализации, гидротехнических сооружений и инженерной гидрогеологии (НИИ ВОДГЕО, Ю. Ю. Лурье) и другие учреждения коммунальной службы, а также промышленные министерства с их отраслевыми институтами.

Тематика, связанная с анализом вод, вошла в программы всех крупных конференций по аналитической химии и по водному хозяйству (конгресс «Экватэк» в Москве и др.). Появились и отдельные серийные международные конференции (International Symposium on Environmental Analytical Chemistry и др.) по анализу объектов окружающей среды, на которых анализ вод занимал ведущее место.

Необходимость определять тяжелые металлы в водах потребовала глубокого изучения форм существования элементов в этих системах, например с точки зрения комплексообразования с гуминовыми и фульвокислотами, с точки зрения окислительно-восстановительных условий и перехода металлов из одного состояния окисления в другое. Последнее оказалось весьма важным, например, для хрома, так как токсичность соединений хрома(VI) и хрома(III) очень сильно различается. Разные формы ртути тоже проявляют совершенно различный характер с точки зрения их вреда для человека; очень токсичными оказались ртутьорганические соединения. Однако особенно сложными оказались задачи определения загрязнений органической природы — нефтепродуктов, остатков пестицидов, поверхностно-активных веществ из моющих средств, фенолов, не говоря уже об органических супертоксикантах, таких как хлорбифенилы или диоксины. В развитых странах накопленный опыт анализа вод находил отражение в государственных стандартах, нередко обязательных для контрольных служб. Так, в США стали действовать методы, одобренные, например, Ассоциацией официальных химиков-аналитиков (Association of Official Analytical Chemists — AOAC) или Агент-

ством по охране окружающей среды или иными уполномоченными на то организациями\*. В СССР эту роль играли государственные общесоюзные стандарты (ГОСТ) на методы контроля вод, сохранившиеся и obowiązующие в Российской Федерации.

Хотя внимание аналитиков в начале XXI в. уже понемногу смещается к новым объектам (биологическим и медицинским, а также к объектам криминалистики), бум в области экологоаналитических исследований, характерный для 1980—1990-х гг., еще не закончился, далеко не все проблемы решены. Но предварительные итоги уже можно подвести. Оказалось, что в результате напряженного многолетнего исследования объектов окружающей среды получены не только результаты конкретных анализов, но и развиты новые средства и способы анализа. В качестве крупных достижений, значимых не только для анализа данных объектов, но и для аналитической химии в целом, можно назвать три метода: химические сенсоры, тест-методы анализа и методологию скрининга (см. гл. 6, 11).

### 5.7. Анализ медико-биологических объектов

Химия всегда была связана с медициной, а в XVI—XVII вв. практически целиком «работала» на нее (период ятрохимии). Многие химики тех времен, да и последующих, были по образованию, а иногда и по роду занятий, врачами — Парацельс, Я. Б. Ван Гельмонт, Г. Э. Шталь, К. Л. Бертолле, А. П. Бородин и др. В первую очередь химию использовали для получения лекарств, но химические подходы со временем все больше применяли и в целях диагностики, а это уже близко к химическому анализу. Постепенно сложились следующие направления анализа медицинских объектов: главные — *клинический анализ* (исследования состава крови, мочи и т. д.) и *фармацевтический анализ* (анализ лекарственных препаратов). К менее масштабным медицинским исследованиям, осуществляемым аналитическими методами, можно отнести поиск и определение новых маркеров заболеваний, фармакокинетику (изучение миграции и изменений лекарственных веществ в организме), допинг-контроль спортсменов, ДНК-анализы и др.

**Клинический анализ.** Аналитическая химия довольно длительный период не уделяла медицинским и биологическим объектам должного внимания, профессионалы-аналитики занимались более простыми объектами. Методический уровень медико-биологических исследований, которыми занимались врачи или биологи,

---

\* См., например: Official Methods of AOAC. — Washington: Association of Official Analytical Chemists, 2000.



с точки зрения профессионала-аналитика был (а иногда и остается) довольно низким. Однако в конце XX в. в исследования медицинского назначения включается все большее число аналитических лабораторий, все больше высококвалифицированных профессионалов-аналитиков приходит в эту область. Этот процесс особенно характерен для США, где на биомедицинские исследования выделяются огромные средства. Однако и в других странах эта тенденция проявляется совершенно четко. Например, на кафедре аналитической химии МГУ им. М. В. Ломоносова разрабатывали ионометрические методы определения катехоламинов и органических кислот в биологических жидкостях. Совместно с Институтом педиатрии АМН СССР создавали тест-методы определения нитратов (индикатор некоторых детских болезней) в биологических жидкостях. Была разработана удачная новая методика определения сахара в крови. Отработан способ анализа волос на ряд органических веществ.

Для анализа биологических и медицинских объектов во второй половине XX в. были разработаны новые методы, прежде всего следует назвать метод иммуноанализа. В журналах по аналитической химии постоянно растет число публикаций, посвященных исследованию медицинских объектов.

Приведем один пример. В США создан иммунологический метод определения в крови белка PSA и соответствующее недорогое устройство для данной цели. Появление в крови этого белка, продуцируемого раковыми клетками, свидетельствует о начальной стадии рака простаты. Любопытен принцип устройства: основная деталь его — это крошечный рычажок длиной в несколько микронов, на котором помещены молекулы белка-антитела, реагирующего на белок PSA. Когда последний присоединяется к антителу, рычажок отклоняется; чем больше белка PSA в крови, тем сильнее отклонение.

В медико-биологических исследованиях методы локального анализа не менее важны, чем определение валовых показателей химического состава. Так, в США и в СССР опубликованы десятки работ по методикам и результатам локального анализа эмали зубов, в частности с применением метода электронного зонда или послойного растворения. Оказалось, что содержание ряда элементов в поверхностных и внутренних слоях эмали существенно отличается. Выявленные в 1970-е гг. закономерности локального распределения элементов в эмали (В. К. Леонтьев, Е. В. Боровский, О. И. Вершинина и др.) послужили основой для общепринятой в настоящее время теории возникновения кариеса. Возрастающая абсолютная чувствительность методов позволяет анализировать даже содержимое отдельных клеток. Значение pH внутри отдельной клетки измеряют начиная с 1970-х гг., теперь так можно определять множество компонентов, используя, например, ка-

пиллярный электрофорез или масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой. Примером использования высокой чувствительности последнего метода может также служить определение кадмия и цинка в микронавесках ткани, извлекаемой биопсией из простаты (изменение содержания этих элементов позволяет лучше понять механизм канцерогенеза). Абсолютные количества кадмия и цинка в извлеченной пробе, конечно, ничтожно малы.

Отдельное направление — токсикологические исследования. В области обнаружения ядов эти исследования смыкаются с криминалистическими. Необходимость обнаружения ядов (например, соединений мышьяка и ртути) с древних времен способствовала развитию аналитических методов. Крупными достижениями стали, например, методики обнаружения следов мышьяка, связанные с образованием и разложением арсина (реакция Марша). В руководствах по токсикологии и судебной химии всегда приводились (обычно без теоретического обоснования) методики обнаружения ядовитых веществ. Еще больше писалось об этом в детективных романах и в газетных репортажах. Иногда вполне профессионально (Агата Кристи в молодости работала в лаборатории фармацевтического профиля), иногда по-дилетантски сенсационно. Сколько писали о нейтронно-активационном анализе сохранившихся волос Наполеона и обнаружении в них мышьяка, которым, как предполагали журналисты, отравили Наполеона на острове Святой Елены!

Обнаружение и определение веществ, являющихся маркерами заболеваний или индикаторами состояния органов человека, создание для этого новых приемов и устройств — очень интересная для аналитиков область (а значение ее всем очевидно). На определении химических маркеров (точнее сказать — показателей, характеризующих химический состав) в значительной степени и основывается клинический анализ. Исследования здесь осуществляют в двух направлениях: первое — отыскание новых маркеров и создание методов их регистрации, второе — разработка новых методик обнаружения и определения веществ, биологическая роль которых уже известна. Аналитики, конечно, больше занимаются работами по второму направлению. Биологические и биомедицинские исследования, да и медицинская практика требуют нестандартных аналитических решений. Это, в частности, диагностика заболеваний путем обнаружения и определения их биомаркеров в крови, моче, потовых выделениях, в тканях. Так, немало очень эффективных инструментальных методов разработано для определения глюкозы в крови диабетиков. Эти анализы теперь делают вовсе не в лаборатории, а где угодно (один академик-химик делает себе такие анализы, даже сидя на заседаниях ученого совета). Созданы превосходные средства для этой цели, требующие лишь несколько микролитров крови. Однако повышение концентрации

глюкозы может быть выявлено и косвенно, по повышенному содержанию ацетона в выдыхаемом воздухе.

Клиническим анализом заняты тысячи сотрудников различных контрольно-аналитических лабораторий медицинского профиля. Так, в каждой крупной клинической лаборатории ежедневно анализируют несколько десятков (а то и сотен) однотипных проб крови и мочи на сахар. Обычно они выполняются строго по стандартной методике, предусматривающей введение в пробу ряда реагентов и измерение оптической плотности полученного раствора (спектрофотометрия). Проводить сотни подобных анализов вручную — утомительный, нетворческий труд, да и не всегда лаборант, работая вручную, может обеспечить нужную точность результатов. А ведь промах при выполнении клинического анализа может привести к тяжелейшим последствиям для больного. В последние десятилетия появились автоматические устройства для ускорения и повышения точности массовых лабораторных анализов. Об этих устройствах, использующих, в частности, схему проточно-инжекционного анализа, мы расскажем в гл. 6. Основными областями применения автоматических анализаторов являются клинический анализ, а также анализ объектов окружающей среды.

**Фармацевтический анализ.** Анализ лекарственных веществ в ходе их производства, хранения, распространения — это, строго говоря, не собственно медицинский, а либо способ контроля технологических процессов, либо сертификационный анализ. Но все-таки лекарства — средства лечения, поэтому если руководствоваться «ведомственной принадлежностью», мы можем отнести лекарства к объектам медицины. История анализа лекарственных веществ, сначала природного происхождения, затем и синтетических, начинается много веков назад. В аптеках работали К. Шееле, К. М. Клапрот, Т. Е. Ловиц, Ю. Либих, Ф. Мор и многие другие крупные химики. Любой провизор наряду с изготовлением лекарственных препаратов занимался проведением анализов (исследовал состав лекарственного сырья, проверял качество готовых лекарств и т. п.). Для этой цели в аптеках использовали всевозможные химические, а затем и инструментальные методы. Позднее крупнейшие фармацевтические фирмы «Novartis» (Швейцария), «Bayer», «Merck» (Германия), «Gedeon Richter» (Венгрия) и многие другие создали мощную аналитическую базу. В их лабораториях работало большое число опытных аналитиков. Например, известный венгерский аналитик, автор ряда книг, особенно по определению стероидов, профессор С. Гёрег работал на фирме «Gedeon Richter». Из фирмы «Ciba-Geigy» (Швейцария) вышли выдающиеся аналитики М. Видмер, создавший в свое время журнал «Analytical Methods», и А. Манц, ныне директор Института аналитических наук в Дортмунде (Германия). В США многочисленные лаборатории, имеющие дело с анализом лекарств, были

созданы при фармацевтических предприятиях штата Нью-Джерси и ряда других. Регулярно, раз в два года, организуемый на восточном побережье США Eastern Analytical Symposium отражает все новое, что появляется в этой области. Наиболее распространенным методом в анализе лекарств сегодня стала высокоэффективная жидкостная (отчасти — тонкослойная) хроматография.

Многие лекарственные вещества (а также пищевые добавки, пестициды и т.п.) используют в форме рацематов, между тем разные их составляющие (энантиомеры) могут проявлять различные полезные или вредные свойства. Уже давно встал вопрос использовать, по возможности, наиболее действенную форму, что вызвало к жизни разработку способов стереоселективного синтеза (обычно с катализаторами), эффективных приемов разделения рацемических смесей и, что уже непосредственно касается аналитиков, методов определения отдельных энантиомеров. Успехи здесь очень велики, в США в 2001 г. 36 % лекарств были моноэнантиомерными.

Классическим методом обнаружения и определения оптических изомеров является поляриметрия. Удобна фарадеевская поляриметрия, когда «анализатор» в поляриметре вращается не механически, а электрическим полем. На этой основе созданы поляриметрические детекторы для анализа в потоке. В Техасском техническом университете разработан микрополяриметр, позволяющий измерять оптическое вращение в объемах порядка  $10^{-9}$  л; на основе этого прибора тоже изготовлен детектор.

Главным методом разделения смесей и определения энантиомеров, или, как обычно говорят, хиральных разделений, является хроматография, особенно жидкостная. Разделение в этом случае основано на использовании энантиоспецифичных (хиральных) неподвижных фаз. Так, циклодекстрины применяют для данной цели и в жидкостной, и в газовой хроматографии. Мицеллярная электрокинетическая хроматография с использованием 3-циклодекстринов и флуоресцентного детектора с лазерным возбуждением позволила определять D- и L-формы аминокислот (после дериватизации) в одной единственной клетке, выделенной из организма. Жидкостная хроматография ультравысокого давления с капиллярной колонкой, наполненной силикагелем C6 или C14 с размером частиц 1,0—1,5 мкм, обеспечивает до 200 тыс. теоретических тарелок на 1 м и позволяет разделять за 3 мин смеси энантиомеров ряда лекарственных веществ. Методы разделения и определения оптических изомеров в настоящее время интенсивно развиваются.

В СССР сложились крупные фармацевтические центры, где анализ лекарств занимал значительное место. Одним из таких центров был Всесоюзный научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. С.Орджоникидзе (Москва). Еще до Ве-

Отечественной войны там работали опытные аналитики А. К. Руженцева, О. Ю. Магидсон и др. В конце XX в. на базе этого института был создан специализированный центр по исследованию лекарств (Е. В. Дегтярев и др.). Серьезные исследования в области фармацевтического анализа с применением спектрофотометрии выполнялись на Украине (А. И. Гризодуб, М. Г. Левин, В. П. Георгиевский) и на Северном Кавказе, в Пятигорской государственной фармацевтической академии.

**Гены и белки как новые объекты анализа.** Последние два десятилетия страницы научных журналов стали заполнять сенсационные статьи, содержащие информацию о совершенно новых объектах анализа. Речь шла об исследованиях в области структуры гена (*геномика*) и об установлении детального белкового состава живого организма (*протеомика*). Здесь решаются своеобразные химико-аналитические задачи, здесь переплетаются биохимия, молекулярная биология, цитология и другие области современной биологии. Очевидны перспективы использования результатов этих исследований в генной инженерии и биотехнологии. С 1990-х гг. многие аналитики вовлечены в международные программы в области геномики и протеомики, например разрабатываются аналитические устройства на микрочипах. Именно эти направления стали самыми трудо- и ресурсоемкими и, если угодно, самыми престижными для многих аналитиков-профессионалов, особенно в США. «Биоаналитика» стала там чуть ли не равноправным партнером аналитики, хотя на самом деле биоаналитика — просто часть аналитики. Один из наиболее важных журналов по аналитической химии теперь называется «Analytical and Bioanalytical Chemistry», а Федерацию европейских химических обществ переименовали в Европейскую ассоциацию химических и молекулярных наук (EuCheMS), подразумевая, по-видимому, под «молекулярными науками» исследования в области нуклеиновых кислот и белков.

Целый ряд Нобелевских премий был присужден, по сути, за аналитические работы в области молекулярной биологии и смежных с ней дисциплин, начиная с Нобелевской премии 1980 г., которой были удостоены У. Гилберт и Ф. Сенгер за разработку аналитического метода секвенирования (определения тонкой структуры) ДНК. Эпохальный международный проект 1990-х гг. по расшифровке состава и структуры человеческой ДНК (изучение генома человека) тоже, в сущности, заключался в выполнении фантастического объема чисто аналитической работы.

Задачами протеомики считают создание списка всех белков человеческого организма, выяснение их состава (речь идет не об элементном составе, а об установлении последовательности всех аминокислотных остатков) и изучение свойств и функций каждого белка. В значительной мере эта задача — чисто аналитическая.

Не следует думать, что новая область химико-аналитических исследований важна лишь в фундаментальном отношении. Анализ генов имеет практическую значимость, например для маркировки генетически модифицированной (трансгенной) продукции. В Европе в отличие от США трансгенные продукты полагается помечать; потребитель должен знать, какие продукты он приобретает! Соответственно должны быть созданы и узаконены методы и средства генетической идентификации растений и особенно сельскохозяйственной и промышленной продукции на их основе. Контроль, в принципе, можно осуществлять обнаружением новых соединений, синтезируемых только трансформированными растениями. Это могут быть относительно простые соединения, например жирные кислоты. Другой подход — это обнаружение новых белков или нуклеиновых кислот (ДНК и РНК). При этом используют ЯМР, хромато-масс-спектрометрию, жидкостную хроматографию, а также иммунологические методы. Если стоит задача найти трансгенный белок, то можно использовать газовую хроматографию в сочетании с масс-спектрометрией, капиллярный электрофорез или жидкостную хроматографию. Ограничением является невысокое содержание трансгенных белков. В этой области есть и весьма удачные решения. Например, скоростная жидкостная хроматография была применена для обнаружения пимозина, продуцируемого генетически модифицированными организмами. Этот метод рекомендован Европейским Союзом. Самым же распространенным способом контроля трансгенных продуктов является метод, основанный на полимеразной цепной реакции (polymerase chain reaction — PCR). Однако этот метод фактически не работает в присутствии полисахаридов, метод дорог и довольно сложен. А ведь в идеале для выявления трансгенных продуктов нужны простые и экспрессные методы, которые можно применить непосредственно в магазине или на рынке.

## **5.8. Анализ объектов иного происхождения**

**Объекты химической и нефтехимической промышленности.** В химической промышленности, как и в других отраслях, аналитический контроль необходим как в самом процессе производства, так и при оценке качества готовой продукции. Соответственно возникали и развивались методы цехового экспресс-контроля (корректирующий анализ) и лабораторные методы более основательного анализа состава продуктов (констатирующий анализ). В СССР было два «взлета» химической промышленности: первый — перед войной (третья пятилетка была объявлена пятилеткой химии) второй — после 1958 г., когда был проведен майский пленум ЦК

КПСС, взявший курс на химизацию страны. В 1960—1970-е гг. было создано много очень крупных химических предприятий. Постепенно, правда, возобладала тенденция покупать целые технологии за рубежом вместе с технологическим оборудованием, контрольно-измерительными приборами и методиками анализа. Это не способствовало рождению оригинальных отечественных разработок (а у Министерства химической промышленности СССР было около 40 собственных НИИ и во многих из них занимались методическим обеспечением заводских лабораторий).

В производстве серной и азотной кислот, аммиака, соды, а также в других многотоннажных неорганических производствах проблемы аналитического контроля никогда не были очень острыми и сложными\*. Основные методики были разработаны еще в начале XX в. и вполне устраивали соответствующие предприятия. В электрохимических производствах (получение хлора и других веществ), где в больших количествах применяли ртуть, методики анализа были сложнее\*\*. В еще большей степени это относилось к органическим производствам (органические кислоты, спирты и др.), хотя бы из-за разнообразия участвующих в процессе химических соединений. Глубокая переработка нефти и получение полимерных материалов также нуждались в эффективном аналитическом контроле, причем объекты анализа (например, бензин) в этих отраслях были значительно сложнее по своему составу, чем в других отраслях химической промышленности. Поэтому в лабораториях нефтехимических предприятий довольно редко определяли отдельные соединения — гораздо важнее было определить суммарные показатели. Например, суммарное содержание ароматических соединений, фенолов или смол, а также условные характеристики состава (кислотное число и т. п.).

Для развития органических производств огромное значение имело внедрение хроматографических методов анализа, в частности появление в 1960-е гг. промышленных газовых хроматографов. Хроматография стала основным методом контроля производства не только в нефтехимии, но и в производстве мономеров и полимеров, в лесотехнической и даже в пищевой промышленности. В соответствующих НИИ использовали, конечно, и другие, еще более сложные и информативные методы, например масс-спектрометрию и хромато-масс-спектрометрию. Не случайно в 1970-е гг. одним из центров отечественных исследований в области масс-спектрометрии стал Всесоюзный научно-исследовательский институт по переработке нефти (Москва). В этом направле-

\* См.: Аналитический контроль в основной химической промышленности. — М.: Химия, 1992.

\*\* См., например, учебное пособие: Бородулина Е. К., Шрайбман С. С. Технический анализ и контроль электрохимических производств неорганических веществ. — М.: Химия, 1973.

нии успешно работали А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий и другие аналитики.

Однако самые сложные аналитические задачи возникали и возникают при организации малотоннажных химических и нефтехимических производств; речь идет о производстве красителей, моющих средств, химических реактивов и ряда других веществ. Не случайно в соответствующих отраслях складывались серьезные химико-аналитические центры и исследовательские лаборатории. В СССР это, например, Научный институт органических продуктов и красителей (НИОПиК), Всесоюзный институт химических реактивов и особо чистых химических веществ (ИРЕА), Всесоюзный научно-исследовательский химико-фармацевтический институт (ВНИХФИ) им. С. Орджоникидзе. В Германии — аналитические лаборатории фирм «Merck» и «Farbenindustrie» (после войны последняя была разделена на фирмы «Höchst», «BASF» и «Bayer»). В США весьма известны лаборатории концерна «Du Pont». Перечисленные лаборатории стали крупными центрами химико-аналитических исследований.

**Сельскохозяйственные объекты.** Традиционным, да по-видимому, и главным направлением в этой сфере является анализ почв. Со времен Ю. Либиха, который был одним из первых агрохимиков (если не самым первым), стало понятно, что нужно оценивать содержание в почве жизненно необходимых для развития растений (essential) элементов, проверять кислотность почв. Ю. Либих выдвинул идею использования минеральных удобрений, чтобы пополнять содержание недостающих в почве элементов (фосфора, азота, калия). Позднее выяснилось, что для растений необходимы также микроэлементы; это дополнило список аналитических задач. Для земледелия важно к тому же не общее, валовое содержание элементов, а содержание их форм, усваиваемых растениями; обычно это растворимые формы. Плодородие почв определяется, как известно, количеством гумуса в них. Определение содержания гумуса лежит чуть-чуть за пределами привычных аналитических задач, хотя в сущности тоже является задачей аналитической. Присутствие гуминовых веществ важно и с точки зрения связывания микроэлементов в комплексы с гуминовыми кислотами и фульвокислотами. Анализ почв, действительно, устоявшаяся область с богатой историей. Особенность ее в том, что на относительно небольшое число компонентов, содержание которых вовсе не чрезвычайно низкое, нужно анализировать огромное число проб. Поэтому проблема производительности, относительной простоты, невысокой стоимости анализов всегда стояла здесь довольно остро. Было два пути решения проблемы: автоматизация массовых лабораторных анализов и проведение анализа на месте, в «поле». Успехи достигнуты в обоих направлениях, но до конца проблема не решена до сих пор (впрочем, какая проблема решается до конца!).



В сельском хозяйстве занимаются также анализом кормов, правда, не в таком массовом порядке, как анализом почв. На элеваторах оценивают качество зерна, определяя содержание белка, влажность и ряд других показателей. Для этой цели несколько фирм («Foss», Швеция; «Люмэкс», Россия) выпускали специальные приборы, например прибор «БИК» (ближняя инфракрасная область) фирмы «Люмэкс».

**Пищевые продукты.** В течение долгого времени продукты питания отнюдь не были серьезным объектом массового химического анализа. Разумеется, их химический состав изучали на предмет оценки пищевой ценности, но это были в основном научно-исследовательские работы. Контроль пищевых продуктов на стадиях их изготовления, хранения, распространения и тем более потребления, если и проводился, то эпизодически и на небольшое число показателей. Лишь во второй половине XX в., ближе к его концу, анализ и контроль пищи приобрели большое значение. Это было обусловлено несколькими причинами. Ассортимент продуктов расширялся, росли объемы производства новых товаров и изделий, менялись сырьевые источники, углублялись знания о влиянии тех или иных ингредиентов пищи на здоровье человека (сахар, холестерин, соли и т.д.). Использование удобрений и особенно пестицидов в сельском хозяйстве поставило задачу контролировать их остатки или метаболиты в пище. Появление трансгенных сельскохозяйственных культур и включение соответствующих продуктов в изделия пищевой промышленности потребовало найти способы обнаруживать такие продукты. Появилась необходимость обнаруживать фальсификаты продуктов, подделки.

Если на начальных этапах анализа пищевых продуктов оценивали прежде всего их пищевую ценность, т.е. определяли содержание белков (в том числе наличие разных аминокислот), жиров, различных типов углеводов, разных витаминов, ряда химических элементов, то впоследствии решали также задачи оценки безопасности. Нитраты в арбузах, ДДТ в молоке, гамма-радиоактивные загрязнения ягод из чернойбыльской зоны — это только самые известные примеры.

В США федеральное ведомство Food and Drug Administration давно уже устанавливает жесткие требования по контролю за пищевыми продуктами и способствует разработке, оценке и распространению методов и средств контроля. В СССР и ныне в России такие нормы устанавливали при участии службы санитарно-эпидемиологического контроля.

Одним из самых важных продуктов является питьевая вода, контроль ее жизненно необходим. Помимо «обычных» компонентов (солевой состав, гуминовые кислоты, значение pH) в этой воде, если она хлорируется, определяют остаточный хлор и оценивают возможность образования хлорорганических соединений

(изменение состава наблюдается и при озонировании воды). Питьевую воду контролируют и на ряд других показателей (тяжелые металлы, поверхностно-активные вещества и др.). Контроль совершенствуется на протяжении десятилетий, если не столетий; он начинался с оценки органолептических показателей, а в настоящее время позволяет проводить сложнейшие, например газохроматографические, определения десятков веществ. Созданное в Москве при участии французских фирм предприятие «Роса» — прекрасно оснащенный центр с большим опытом и квалифицированными кадрами; примерно то же можно сказать о петербургском «Центре анализа воды».

**Военные и криминалистические объекты.** Вероятно, первым примером использования аналитического метода в сфере, которую сейчас называют криминалистикой, было определение доли золота в короне, проведенное Архимедом. Еще в 1844 г. К. Р. Фрезениус написал статью о роли аналитика в судебных решениях, о том, что юрист может ожидать от аналитика. С тех пор и число криминалистических задач, которые необходимо решать, и перечень методов, обладающих многообразными возможностями для этого, возросли неимоверно. На конференциях по аналитической химии в начале XXI в. большой интерес вызывают доклады об оперативном обнаружении взрывчатых веществ (ВВ). Не меньше докладов по обнаружению отравляющих веществ (ОВ) и наркотиков. Это естественная реакция на рост преступности и особенно на террористические акты. Однако и прежде, до массовых проявлений терроризма, объекты подобного рода были предметом исследований аналитиков.

Работы по обнаружению ОВ были начаты во время Первой мировой войны, когда ОВ были впервые использованы как средство поражения противника. Первой задачей было, конечно, создание способов защиты (противогазы), но вскоре была поставлена и задача обнаружения и идентификации отравляющих веществ, тем более, что их число стало быстро расти. После хлора, иприта и люизита были созданы фосфорорганические ОВ — зарин, зоман, табун, а затем и бинарные ОВ. Военные химики ряда стран (Германия, СССР, США и др.) разрабатывали средства обнаружения этих веществ. Особенностью методик было то, что обнаружение ОВ следовало осуществлять быстро и в полевых условиях. Слоганы конца XX — начала XXI вв., отражающие движение в пользу вне-лабораторного анализа (*Lab moves to the Field, Lab goes to the Sample* и т. д.), для рассматриваемой области сильно опоздали. Ведь вся «аналитика» здесь с самого начала создавалась как внелабораторная (кроме, конечно, контроля производства ОВ; но это уже сфера химической промышленности). В СССР разработкой методов и средств обнаружения ОВ занимались в московской Военной академии химической защиты (где была особая кафедра индика-

ции), в Государственном научно-исследовательском химико-аналитическом институте (ГосНИИХиманалит, Ленинград), Государственном научном институте органической химии и технологии (ГосНИОХТ, Москва). Эти институты входили в специальный главк Министерства химической промышленности СССР. Результаты разработок, богатейший накопленный опыт были не только аккумулярованы в сейфах секретных отделов, но в ряде стран публиковались — в виде монографий, практических руководств. После заключения международного договора о запрете химического оружия во многих странах, в том числе и в России, были созданы лаборатории для контроля процессов уничтожения ОВ. Контролируют и оборот тех веществ, которые можно использовать для производства химического оружия. В этой области решаются сложнейшие методические проблемы, налажено международное сотрудничество.

Что касается оперативного обнаружения ВВ, то, во-первых, до массовых террористических актов конца XX в. эта задача, хотя и существовала, но не была такой острой, а во-вторых, ее успешно решали служебные собаки. Они и сейчас это делают, но давно осознанная необходимость перехода к инструментальному обнаружению ВВ послужила мощным стимулирующим фактором для аналитиков-исследователей. Практические задачи здесь различны: обнаружение противопехотных и противотанковых мин в земле, контроль пассажиров и багажа в аэропортах, проверка участников массовых мероприятий, обнаружение и изучение следов ВВ после терактов, проверка помещений после информации о «бомбах», контроль транспортных средств и др. Замена служебных собак, широко используемых в большинстве этих направлений, аналитическими приборами — важная научная и прикладная задача. Наибольший успех достигнут на пути использования относительно нового метода — спектрометрии ионной подвижности. Фирмы «Beringer Research», затем «Smith Detection» выпустили десятки тысяч приборов, в том числе ручных массой не более 2 кг, для обнаружения ВВ («SABRE 200» и последующие модификации). На вооружение армии США было принято порядка 50 тыс. приборов типа «IONSCAN» (несколько более тяжелого). Для контроля багажа пассажиров пригодны также методы ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), масс-спектрометрии и специфический вариант радиоактивационного анализа. Для оперативного обнаружения и идентификации наркотиков в СССР и других странах были созданы карманные тест-наборы.

В течение многих десятилетий аналитики участвовали в проведении криминалистических исследований. В этой связи можно вспомнить, например, что известный литературный герой Шерлок Холмс в самом начале своей карьеры «открыл» специфическую и высокочувствительную методику обнаружения гемогло-

бина, столь важную для исследования следов крови на одежде подозреваемых. Правда, демонстрация методики в рассказе почему-то закончилась страшным взрывом. На самом деле подобные методики во времена Конан Дойля еще не были созданы, но теперь продолжатели дела Холмса могут (с помощью современных методов анализа) не только обнаруживать замывные следы крови, но и точно определять, принадлежит ли эта кровь подозреваемому. Криминалистические лаборатории были созданы в XX в. практически во всех странах мира, в их состав обычно входят хорошо оснащенные отделы химического анализа (наряду с многими другими). Аналитики-криминалисты изучают образцы стекол, красок, тканей, почв и т. п., исследуют биологические материалы, выявляют фальсифицированные товары и т. д. Существенную роль играют здесь методы микроанализа. Химический анализ вещественных доказательств, как правило, должен проводиться без разрушения исследуемого образца. В ходе криминалистической экспертизы используют специальную методологию сличения состава материалов. В СССР головным центром таких исследований был Всесоюзный научно-исследовательский институт МВД (Москва); в течение десяти лет отдел физико-химических исследований в этом институте возглавлял известный аналитик, доктор химических наук подполковник милиции Н. М. Кузьмин (1936 — 1998).

Примерами сложности и важности криминалистических анализов могут служить эпизоды с выяснением происхождения нефти, либо контрабандно вывозимой (из Ирака в период действия блокады), либо разлитой в океане в результате аварий на танкерах. Такие анализы проводили не один раз, привлекая внимание широкой мировой общественности; их результатов с нетерпением ждали газеты, выводы исследований этого рода имели подчас военно-политическое значение. Постоянно растет оснащенность военных лабораторий, лабораторий служб безопасности, даже обычных криминалистических лабораторий. Соответственно возрастают их возможности. К сожалению, статистика преступности неутешительна, и количество всевозможных анализов, которые ежедневно приходится выполнять аналитикам-криминалистам, неуклонно возрастает.

## 6.1. Приборы

Становление каждого метода анализа сопровождается конструированием соответствующих приборов. Иногда даже трудно определить, «где курица, а где яйцо», — настолько неразрывно рождение метода связано с созданием приборов. Речь идет не только об измерительных приборах, хотя они, безусловно, являются самыми важными. Нужны и другие — для пробоотбора, разложения пробы, разделения и концентрирования ее компонентов, а также вспомогательные приборы, например дуговые и искровые генераторы в атомно-эмиссионном анализе.

Для обеспечения химического анализа в XX в. сложилась особая отрасль промышленности и инженерной науки — *аналитическое приборостроение*. Его история неразрывно связана с историей аналитической химии, а потому должна быть отражена в этой книге. Появление и совершенствование технических средств, применяемых в отдельных методах анализа, мы рассматривали одновременно с историей самих методов. Однако в развитии аналитического приборостроения есть вехи, которые существенны для многих методов анализа и имеют общее значение. Это появление первых электронных приборов, создание полупроводниковой микроэлектроники, использование лазеров, распространение компьютеров и начало выпуска полностью «компьютеризированных» аналитических приборов. Немалое значение имело и создание новых способов измерения и преобразования сигналов, особенно хеометрических алгоритмов. Их разработка тоже вела к появлению приборов нового типа, например фурье-спектрометров.

Первыми аналитическими измерительными приборами были весы, известные с глубокой древности, а также, может быть, ареометр, изобретенный в античные времена. В XIX в. немалые достижения связаны с оптическими приборами; были разработаны компараторы, колориметры, спектроскопы и спектрографы. В первые десятилетия XX в. быстро развивались новые аналитические методы и соответствующие им технические средства. Появились первые масс-спектрометры (1910—1920-е гг.), полярографы (1920—1930-е гг.), рН-метры (1930-е гг.), УФ- и ИК-спектрометры (1940-е гг.), приборы для радиометрических измерений, для рентгеновской спектроскопии и многие другие. В послевоенные годы

процесс создания приборов получил новое развитие. В это время начался массовый выпуск автоматизированных приборов, в частности газоанализаторов. Автоматизация коснулась даже классических методов анализа (титраторы, электронные весы, дериватографы). Дальнейшие этапы автоматизации связаны с использованием микропроцессоров и компьютеров.

Развитие электроники привело к появлению приборов нового типа или радикальным образом изменило возможности известных приборов. Регистрация и усиление аналитического сигнала вначале осуществлялись с помощью аналоговых схем, ключевым элементом которых были электронные лампы. Первое использование электронной техники в аналитическом приборостроении некоторые авторы датируют 1930 г., когда в Массачусетском технологическом институте (США) А. Херди разработал регистрирующий ламповый спектрофотометр. Производство этих приборов затем освоила фирма «General Electric». В 1940—1941 гг. были выпущены снабженные электронными устройствами (на лампах, конечно) два новых спектрофотометра. Один из них — широко известный спектрофотометр Бекмана, охватывающий УФ область. Этот прибор распространялся по всему миру под маркой DU и послужил прототипом для аналогичных приборов фирмы «A. Hilger», а также для отечественного прибора СФ-4, который выпускало Ленинградское оптико-механическое объединение (ЛОМО). Ламповые приборы для электрохимических методов появились в середине 1930-х гг. Первым, очевидно, был рН-метр Бекмана (1935), оказавшийся очень удачным. Большое значение для аналитического приборостроения — с точки зрения эффективного использования электронной техники — имела деятельность Р. Х. Мюллера в США, который в 1942 г. выпустил учебник «Experimental Electronics».

Второй этап внедрения электроники в аналитическое приборостроение начинается примерно в 1960 г., когда стали получать распространение полупроводниковые приборы. Твердофазные элементы, конечно, во всех отношениях эффективнее вакуумных ламповых устройств; как минимум, они потребляли меньше энергии и были намного компактнее. Замена ламп на транзисторы вначале даже не требовала создания новых схем. Потом, разумеется, стали создавать и принципиально иные схемы.

Постепенно происходило разделение аналитических приборов на две большие группы. Приборы первой группы предназначались для определения одного вещества в более или менее однотипных объектах. Например, специализированные титраторы для определения воды по методу Фишера или устройства для определения какого-либо одного газа в смеси. Впоследствии такие приборы стали называть *анализаторами*, по крайней мере в СССР. Приборы второй группы задумывались как *универсальные*, пригодные для определения множества компонентов в объектах разного типа, приме-

ром могут быть спектрофотометры. Электронные устройства использовали в приборах обеих групп, и в анализаторах они были порой сложнее.

Развитие инструментальной базы химического анализа должно было обеспечить обработку аналитического сигнала в ходе его регистрации и после нее. Речь идет о самых разных процедурах, осуществляемых для увеличения выхода практически важной информации. Это могут быть сглаживание, свертка, усиление сигнала, повышение отношения сигнал/шум и вообще улучшение сигнала в соответствии с решаемой задачей. Например, вместо кривой титрования можно регистрировать ее первую производную, это позволяет точнее определить положение точки эквивалентности. Аналогичные процедуры возможны и целесообразны при обработке вольтамперных или спектральных кривых. По мере развития математических алгоритмов и технических средств подобные преобразования стали осуществляться в автоматическом режиме. В частности, в полярографах и спектрофотометрах появились устройства для получения первой и второй производных. Сглаживание, отсеивание, усреднение результатов измерений основывались на алгоритмах математической статистики, но выполнялись с помощью относительно простых электронных схем, включавших емкости и сопротивления (аналоговый метод).

Широкое внедрение методов и устройств для обработки сигналов произошло после Второй мировой войны. Немалую роль сыграло рассекречивание достижений военного времени, использование их в гражданских целях. Так, устройства для выделения слабых сигналов на фоне многочисленных помех — достижение техники радиолокации. Приемы накопления слабых сигналов также были заимствованы из других областей, они позволили существенно увеличить чувствительность ряда аналитических методов, особенно спектроскопии ЯМР. Аналоговые системы совершенствовались: в 1956 г. появились операционные умножители, их стали использовать в контрольно-аналитических системах. Большое значение имела разработка систем модуляции сигнала, трансдюсеров. В 1970-е гг. начался переход от аналоговых к цифровым системам, что полностью изменило приборную базу аналитической химии, обеспечивая компьютеризацию измерений. Однако переход к цифровым приборам к началу XXI в. еще не завершился.

На второй Всероссийской конференции «Аналитические приборы» (Санкт-Петербург, 2005) Л.Н.Москвин и один из авторов этой книги характеризовали ситуацию с аналитическими приборами следующим образом: «Аналитическое приборостроение — своеобразный индикатор научно-технологического развития страны. В аналитическом приборостроении проходят первичную апробацию многие открытия не только в химии, но и в физике и технике. Можно вспомнить, что еще в «неторопливом» XIX в. разрыв между открытием А.Вольтой гальванического эле-

мента (1800) и первым его аналитическим применением для открытия мышьяка Фишером в 1812 г. составил всего 12 лет. В XX в. от открытий до их практических приложений для решения задач аналитической химии временная дистанция еще сокращается. Между открытием в сравнительно недавнем прошлом лазеров и появлением спектральных приборов с лазерным возбуждением трудно вообще найти временной разрыв. Другим примером может быть появление микропроцессоров и включение их практически во все типы аналитических приборов от автоматитраторов, реализующих классические методы титриметрии, до сложных спектральных комплексов, включающих базы данных для обработки результатов аналитических измерений. Единственным исключением в плане практической реализации научной идеи явилось открытие хроматографии. В этом случае от открытия метода до появления аналитического прибора — хроматографа прошло более пятидесяти лет. Тем не менее на уровне развития отдельных направлений хроматографии можно найти подтверждение общего правила. Так, первые публикации по ионной хроматографии (1975—1978) появились практически одновременно с ионными хроматографами, созданными фирмой «Dionex».

Возможности быстрой адаптации достижений естественных наук в аналитическом приборостроении в значительной степени определяются технологической базой страны, в особенности состоянием точной механики и электроники, включая элементную базу последней. Кроме того, важнейшим фактором является наличие квалифицированных кадров инженеров-конструкторов и рабочих. Если с обозначенных позиций взглянуть на состояние аналитического приборостроения в Советском Союзе, приходится констатировать, что этот индикатор свидетельствовал о слабой конкурентоспособности нашего народного хозяйства. В то же время нельзя не отметить, что в СССР существовал дисбаланс между уровнем оригинальных научных идей (их всегда было много) и возможностями их практической реализации».

**Производители аналитических приборов.** По мере развития инструментальных методов анализа, а главное — по мере расширения их практического использования, росла потребность в приборах заводского изготовления. Поэтому еще в XIX в. стали возникать компании, выпускающие серийные аналитические приборы. В основном же формирование сети таких фирм шло в XX в. преимущественно в наиболее развитых странах. Так, в США в 1930-е гг. были образованы широко известные ныне компании «Applied Research Laboratories» (ARL), «Baird», «Perkin-Elmer», в 1940-е гг. — «Jandel-Ash», «NACH», «Varian», в 1950-е гг. — «Hamilton», «Bio-Rad», «Waters», в 1960-е гг. — «Orion Research», «CEM», в 1970-е гг. —



Арнольд Бекман  
(1900—2004)



«Dionex», «Nicolet». В Японии выросли крупные компании «Shimadzu» (с XIX в.), «Hitachi», «JEOL»; во Франции — «Alkatel», «Jobin Yvon»; в Голландии — «Radiometer», «Philips»; в Германии — «Siemens» и «Carl Zeiss»; в Швейцарии — «Mettler». В настоящее время появились новые фирмы: «Thermo Electron» и «Agilent» (США), «Analytik Jena» (Германия), «Methrom» (Швейцария) и др.

Некоторые фирмы были основаны изобретателями аналитических приборов. Так, американский ученый и предприниматель Арнольд Бекман основал известную фирму «Beckman Instruments» (в настоящее время «Beckman Coulter»). Хороший химик, получивший прекрасное образование, выдающийся изобретатель-конструктор, создатель первого рН-метра и первого серийного спектрофотометра, удачливый предприниматель и известный филантроп — это все А. Бекман. Он скончался в 2004 г., когда ему было 104 года.

В нашей стране аналитическое приборостроение начало формироваться в 1930-е гг. В 1933 г. были организованы несколько конструкторских бюро и Центральная лаборатория для разработки новых приборов. Мощным производителем целого ряда аналитических приборов в 1950—1960-е гг. стало Ленинградское оптико-механическое объединение. Со временем химии-аналитики получили (правда, в недостаточном количестве) хорошие отечественные рН-метры, полярографы, хроматографы, спектрофотометры, рефрактометры и др. Однако государственное аналитическое приборостроение удовлетворяло заявки ученых (да и заводских лабораторий) довольно плохо. Некоторые приборы в СССР вообще не выпускались. После 1991 г. в России возникли частные предприятия по разработке и изготовлению приборов для химического анализа, начался выпуск ряда приборов достаточно высокого класса, не уступающих западным образцам. Разработчиками и производителями аналитических приборов в настоящее время являются фирмы «Буревестник», «Спектрон», «Люмэкс», «Меттек», «Ленхром» (Санкт-Петербург), «Кортэк», «Химавтоматика», «Аквилон» (Москва), Институт аналитического приборостроения (Санкт-Петербург), Конструкторско-технологический институт геофизического и экологического приборостроения (Новосибирск) и др.

**Основные тенденции в развитии аналитических приборов.** История приборов — это в значительной степени история соответствующих методов анализа; за рождением идеи, принципа метода обычно следует и его аппаратное оформление: сначала в виде макета, потом опытного образца, а затем серийного, продаваемого прибора. Однако аналитическая техника совершенствуется и в рамках известного метода, причем иногда очень радикально. Сформировались некоторые общие тенденции таких изменений: реализация блочно-модульного принципа, автоматизация измерений, миниатюризация, гибридизация (реализация разных методов в

одной установке), создание приборов для внелабораторного анализа.

Многие приборы разного назначения имели сходные, а подчас и просто одинаковые узлы — усилители, насосы и т.д. Поэтому естественной была мысль собирать приборы по принципу детского конструктора, из отдельных унифицированных элементов. Причем не обязательно на заводе, можно и непосредственно в аналитической лаборатории. Четкую формулировку этой идеи и дальнейшую ее реализацию приписывают американцам Мальмштадт, и Энке (конец 1950-х гг.). Сейчас *блочно-модульный принцип* общепризнан, по крайней мере при выпуске массовых приборов.

Важной тенденцией является *автоматизация* многократных измерений и других рутинных операций. Постепенно приборы стали выполнять такие операции, которые аналитики ранее осуществляли вручную. Уже простая запись изменений сигнала с помощью самописца или на экране катодно-лучевого осциллографа была большим шагом вперед. В 1920-е гг. появились самописцы, встроенные в регистрирующий прибор (полярограф Гейровского) или автономные, которые можно было использовать в сочетании с разными приборами. В 1930-е гг. появились автоматические титраторы (титрометры, титриметры, титрографы)\*. Электронные устройства позволили еще в 1951 г. создать опередивший свое время автоматизированный сканирующий спектрофотометр, позволявший снимать спектр в видимой области 60 раз в секунду и отображать результаты на катодно-лучевом осциллографическом экране («American Optical Co.»). Однако тогдашняя электроника была довольно плохой, прибор не обеспечивал нужной точности; надежные приборы того же типа появились лишь 20 лет спустя.

Для второй половины XX в. характерна *гибридизация* методов анализа и соответственно выпуск «гибридных» приборов. Здесь можно выделить несколько направлений. Первое — сочетание разделения смесей с количественным определением разделенных компонентов; это направление реализовано в виде хроматографов (практически для всех вариантов хроматографии), а также в виде приборов для капиллярного электрофореза. Второе — объединение в одном устройстве пробоподготовки и собственно определения; этот подход воплощен в приборах для проточно-инжекционного анализа. Третье — соединение в одном приборе (комбайне) нескольких разных методов определения. Примером могут быть установки для анализа поверхности или приборы для кондуктометрических и потенциометрических измерений. Все три направления сложились в последней трети XX в.

---

\* Казаков А. В., Кантере В. М., Галкин Л. Г. Титрометры. — М.: Машиностроение, 1973.

Следующей тенденцией в развитии аналитического приборостроения, как и в развитии самого химического анализа, является *миниатюризация*. На протяжении столетий уменьшались навески анализируемых веществ, объемы исследуемых растворов и т. п. Еще в первой половине XIX в. Й. Я. Берцелиус и другие химики стали работать с навесками массой не более 1 г. Шагом в сторону миниатюризации был и перевод качественного химического анализа в небольшие пробирки. В начале XX в. были созданы микрометоды органического элементного анализа. В середине века разрабатывались ультрамикрометоды, осуществляемые на предметном столике микроскопа.

На наших глазах та же тенденция проявилась и по отношению к аналитическим приборам. От громоздких напольных приборов (первые жидкостные хроматографы и ИК-спектрометры) мы перешли к более компактным настольным, и их сейчас абсолютное большинство. Некоторые приборы этого типа к тому же транспортабельны. Затем появились приборы второго поколения, которые можно назвать *мини-приборами* (рис. 6.1). Речь идет об анализаторах небольшого размера (до 15 см в длину), массы (до 1 кг) и стоимости (до 500 долл.). Это приборы для определения газов, растворенного в воде кислорода, а также рН-метры и другие приборы для анализа жидкостей.

С начала 90-х гг. XX в. целью стало создание аналитических приборов третьего поколения, которые можно именовать *микронприборами*. Имеются в виду измерительные приборы на микрочипах, размер которых составляет несколько квадратных сантиметров. Вначале становилась задача создать более или менее универсальные, многоцелевые приборы: для капиллярного электрофореза, хроматографии, проточно-инжекционного анализа. Правда, столкнувшись с трудностями в решении задач универсализации, исследователи обычно сужают предназначение создаваемых ими устройств, двигаясь в сторону решения отдельных проблем, особенно биологических и медицинских. Работа на этом уровне сулит



Рис. 6.1. Мини-прибор для определения сероводорода в воздушной среде

ряд существенных выгод. Помимо очевидных достоинств микроприборов (меньший расход реактивов, электроэнергии, анализируемых веществ, площади и т. д.) переход к малым объемам обеспечивает ускорение химических взаимодействий. В качестве «микро реакторов» можно использовать каналы глубиной порядка 50 мкм и такой же или несколько большей ширины. Направление, которое мы здесь обсуждаем, в мировой литературе фигурирует под разными названиями:  $\mu$ -TAS (MicroTotal Analysis Systems), Lab-on-a-Chip, Microfluidic Systems. Ему посвящается огромное число публикаций, много научных конференций, создан журнал «Lab-on-a-Chip». Некоторые фирмы («Shimadzu», «Agilent») уже выпускают приборы с микрочипами, преимущественно для капиллярного электрофореза. Разрабатывают микрочиповые флюидные системы аналитического и биомедицинского назначения и российские организации.

Еще одной тенденцией в развитии аналитического приборостроения стало создание устройств для *анализа вне лаборатории*. Вероятно, первыми техническими средствами такого типа были полевые военные приборы для обнаружения отравляющих веществ. Прогресс в создании приборов для внелабораторного анализа определялся, с одной стороны, быстрым ростом потребности, а с другой — техническими достижениями, которые позволяли создавать подобные приборы. Что касается потребностей, то они очевидны и довольно остры. Анализ автомобильных выхлопов, определение содержания азота, фосфора, калия в почве непосредственно в поле, определение глюкозы в крови диабетика в домашних условиях, проверка водителей на пары алкоголя в выдыхаемом воздухе, быстрая оценка характера и степени загрязненности водоема прямо на месте — таких задач существует множество (см. гл. 11, с. 421, 422). Решение подобных проблем определяется возможностью создавать мобильные лаборатории, портативные, в том числе переносные, приборы, простые в использовании, но селективные и высокочувствительные тест-средства. Достижения здесь очень существенны. Практически все они относятся ко второй половине XX в. и к началу XXI в.

**Компьютеры.** Многие из того, что говорилось выше о приборах, автоматизации, гибридизации и миниатюризации, непосредственно связано с использованием компьютеров. Первые цифровые ЭВМ, которые можно было использовать для химического анализа, появились в конце 1950-х гг. Относительно компактный и недорогой по тем временам компьютер PDP-1 был создан фирмой «Digital Equipment» в 1959 г.; он получил довольно широкое распространение. Компьютер PDP-1 был пригоден для соединения (через соответствующий интерфейс) с аналитическими приборами, работающими в режиме on-line. Компьютер не только обрабатывал массивы данных (результаты измерений), но и мог управлять приборами.

Первые работы по применению компьютеров в анализе имели общеметодологическое значение: были выявлены пути взаимодействия человека и ЭВМ в режиме реального времени.

Компьютерные технологии и возможности аналитических приборов резко выросли с появлением интегральных схем на кремниевой основе. Компьютеры стали меньше по размеру и гораздо дешевле. Выпущенный компанией «Digital Equipment» компьютер PDP-8 (1964) был в 10 раз дешевле PDP-1. Возможности для аналитиков существенно увеличились, но одновременно возникла проблема создания алгоритмов и специализированных программ. В 1968 г. был разработан алгоритм быстрого фурье-преобразования; этот алгоритм можно было за несколько секунд ввести в миникомпьютер, имеющий память 8 килобайт. Использование преобразования Фурье имело важнейшее значение для развития прецизионной и высокочувствительной ИК спектроскопии. В конце 1960-х гг. компьютеры стали довольно широко применять в ведущих научно-исследовательских лабораториях. А еще не было персональных компьютеров!

Первый доступный микропроцессор («Intel Co.»), появившийся в 1971 г., открыл дорогу небольшим по размеру и относительно дешевым компьютерам — компьютерам для миллионов людей. Очень скоро аналитические приборы: хроматографы, хромато-масс-спектрометры, рентгеновские, ИК- и ЯМР-спектрометры — стали оснащаться микропроцессорами, а к концу века обычным приемом стало подключение прибора к персональному компьютеру и управление прибором с помощью клавиатуры или «электронной мыши».

Компьютеризированные приборы могут выдавать пользователю-аналитику не только величину аналитического сигнала, но и конечный результат количественного анализа — содержание определяемого компонента в исследуемой пробе. Расчет содержания компонента проводится автоматически — по полученному с помощью набора эталонов уравнению связи, которое хранится в памяти компьютера. Не менее эффективно применение компьютеров в качественном анализе, например в хроматографическом. Теперь пользователь может даже не смотреть на хроматограмму пробы: система компьютерной идентификации (СКИ) выдаст на печать готовую таблицу, содержащую перечень опознанных компонентов. Расшифровка хроматограммы ведется в автоматическом режиме с помощью ранее созданной базы данных по характеристикам удерживания (насколько будут безошибочны результаты работы СКИ в каждом отдельном случае — это уже другой вопрос)\*.

Компьютеризация химического анализа не сводится к появлению компьютеризированных приборов. В 1980—1990-е гг. в Европе

---

\* Вершинин В. И., Дерендяев Б. Г., Лебедев К. С. Компьютерная идентификация органических веществ. — М.: Академкнига, 2002.

стали говорить и писать об «аналитической химии, основанной на компьютерах» (Computer Based Analytical Chemistry — СОВАС). Этим подчеркивалось появление методов, приемов, целых направлений аналитической химии, которые без компьютеров просто не могли бы родиться. Например, фурье-спектрометрия, компьютерное моделирование химико-аналитических процессов и методик анализа, разработка и применение информационно-поисковых систем. Были разработаны экспертные системы (вначале их называли системами искусственного интеллекта), предназначенные, в частности, для расшифровки структур органических соединений. Появились системы распознавания образов, в том числе мультисенсорные системы.

В широком плане распознавание образов — это особая математическая дисциплина, нацеленная на изучение совокупности объектов как целого на базе характеристик объектов, составляющих совокупность. В приложении к аналитической химии — это получение обобщенного образа изучаемой пробы на основе измерения каких-то характеристик компонентов этой пробы и последующей математической обработки полученных сигналов. Эта несколько расплывчатая формулировка может быть уточнена: при распознавании общего образа объекта мы не делаем покомпонентный анализ, не определяем каждый компонент отдельно. Если надо идентифицировать какие-либо образцы, то не важно, каким именно путем это сделает эксперт. Вовсе не обязательно количественно определять какие-либо ингредиенты вина, чтобы определить, подлинное это вино или фальшивка. С помощью развитого в 1990-е гг. подхода, называемого «электронным», или искусственным, «языком», можно решить задачу иначе. Используется совокупность ионселективных индикаторных электродов, скажем 20—25 электродов. Их сигналы обрабатывают на основе применения искусственных нейронных сетей. Реализация алгоритмов распознавания образов (метод главных компонент, кластерный анализ и др.) приводит к некоторому набору данных, характеризующему жидкую пробу (вино, чай или кофе) в целом, подобно тому, как точку можно охарактеризовать набором ее декартовых координат. Затем данные по разным пробам, в том числе эталонным образцам, сопоставляют между собой.

**Химические сенсоры.** В конце XX в. определилось новое направление в развитии средств химического анализа — создание химических и биохимических сенсоров. Правда, задним числом к химическим сенсорам причислили стеклянный электрод для определения pH и другие ионселективные электроды, которые были известны и ранее; однако это дела не меняет. Особое значение имело и имеет использование сенсоров в анализе объектов окружающей среды.

Что же такое химический сенсор? Поскольку существует различное понимание этого термина, приведем одно определение.

*Химический сенсор* — это устройство для обратимого и, как правило, непрерывного, в режиме реального времени (или с небольшим временем отклика) определения концентрации вещества (обычно одного) в той среде, где оно находится, обычно без отбора проб\*. При этом методика определения «защита» в это устройство и не меняется, пробоподготовка чаще всего не требуется. В идеале, но не всегда, устройство портативно и может тиражироваться в относительно больших масштабах. Аналогами химического сенсора могут служить «сенсоры» физические — обычный висящий на стене термометр или музейный гигрометр, непрерывно измеряющий относительную влажность в помещении.

Ю. Г. Власов составил хронологическую таблицу, включающую основные вехи истории электрохимических сенсоров (табл. 6.1). Сюда же можно добавить разработку в 1990-е гг. уже упоминавшихся мультисенсорных систем («электронного языка» и «электронного носа»).

Одним из самых важных аналитических параметров, которым должны обладать химические сенсоры, является селективность. Вообще говоря, сенсоры должны откликаться только на нужный компонент. Однако если в контролируемой среде ничего, кроме одного известного вещества, появиться не может, или эти другие вещества заведомо не детектируются, указанное требование фактически снимается. Диапазон определяемых концентраций задается конкретной ситуацией; вовсе не обязательно, чтобы химические сенсоры всегда обладали высокой чувствительностью. Но требование стабильности показаний, устойчивости работы весьма существенно, особенно принимая во внимание ожидаемый часто большой срок службы сенсоров.

Области применения химических сенсоров могут быть разнообразными. Это контроль за газо- и нефтепроводами, крупными химическими агрегатами, ядерными реакторами, за выхлопными и отходящими газами заводов, технологическими растворами на многих производствах, контроль износа деталей двигателей, за атмосферным воздухом и воздухом рабочей зоны, природными водами, за содержанием глюкозы или инсулина в крови и других физиологических жидкостях.

С помощью набора малоселективных сенсоров можно формировать обобщенный образ объекта, в частности для выявления некоторого источника загрязнения. Обработку сигналов ведет компьютер. Так, применяя математические алгоритмы распознавания образов и соответствующее программное обеспечение, «электронный язык» выявляет тип разлитой нефти. В развитии «электронного языка» существенную роль сыграли исследователи из Санкт-Петербургского государственного университета (Ю. Г. Власов и др.).

\* Золотов Ю. А. // Журн. аналит. химия. — 2005. — Т. 60. — С. 1013.

## Основные этапы истории создания электрохимических сенсоров

Год	Исследователи	Научный результат
1906	М. Кремер	Обнаружение зависимости ЭДС стеклянной мембраны от pH
1908	Ф. Габер	Измерение потенциалов на границе раздела осадок/раствор
1909	Ф. Габер, З. Клеменцевич	Создание стеклянного электрода
1936	А. Бекман	Промышленный выпуск pH-метров
1937	Б. П. Никольский	Уравнение Никольского и основы ионообменной теории стеклянного электрода
1937	И. М. Кольтгоф	Кристаллический «электрод»
1937	Б. П. Никольский	Ионочувствительные кристаллические мембраны
1961	Э. Пунгор	Гетерогенные твердые ионселективные электроды
1962	Т. Сайяма, Н. Тагучи (независимо)	Полупроводниковый газовый сенсор
1966	М. Франт, Дж. Росс	Лантанфторидный электрод
1967	Дж. Росс	Ионообменные мембраны
1969	Дж. Гильбо, Ж. Монтальво	Биосенсоры
1969	К. Бэкер, Дж. Трахтенберг	Халькогенидные стеклянные мембраны
1970	П. Бергвельд	Ионселективный полевой транзистор
1972	А. Шонс	Пьезоэлектрический биосенсор
1975	Д. Люберс, Н. Опиц	Оптоды (оптроды)
1975	Л. Лунгстрем	Газочувствительный полевой транзистор
1976	Дж. Шенк	Иммунополевой транзистор
1986	Фирма «Tori EMI»	Первые сообщения о промышленном выпуске опытных образцов ионселективных полевых транзисторов



Аналогичные мультисенсорные системы могут быть использованы и для анализа газов («электронный нос»). Система формирует обобщенный образ газовой среды, загрязненной промышленными выбросами разного типа (например, выбросами автомобильного транспорта, тепловых электростанций, мелких котельных). Такие системы в начале 2000-х гг. стали выпускаться серийно.

## 6.2. Автоматизация анализа

Автоматизация приборов является только частью более сложной проблемы автоматизации химического анализа. Эту проблему нужно рассмотреть более основательно, причем не столько в историческом, сколько в общеметодическом плане.

Необходимость автоматизации анализа связана с целым рядом причин. Прежде всего, автоматизация позволяет получить более точный результат анализа (устраняются персональные и уменьшаются оперативные погрешности), причем этот результат будет получен гораздо быстрее. Автоматизация важна по соображениям техники безопасности, особенно при работе с токсичными или радиоактивными объектами. Автоматизация позволяет уменьшить численность персонала аналитических лабораторий и, что важнее, изменить характер работы этого персонала. Появляется возможность исключить монотонное повторение рутинных операций (на такой труд находится все меньше и меньше желающих, и это правильно!). Автоматизация возможна, а иногда и абсолютно необходима на всех стадиях анализа — не только при измерении аналитического сигнала, но и на стадии отбора пробы, и при подготовке пробы к измерению сигнала, и при расчете результата. Однако с самого начала было ясно (увы, не для всех!), что *автоматизация анализа целесообразна далеко не всегда*. Она весьма желательна при массовом анализе более или менее однотипных проб и едва ли оправданна при изучении постоянно меняющихся малосерийных образцов, как это, например, нередко бывает в научно-исследовательских институтах. Нередко автоматизацию считают нецелесообразной и по экономическим соображениям.

Опыт автоматизации лабораторного химического анализа, прежде всего в США, отражен в многочисленных публикациях, в том числе в книгах, посвященных аналитической технике вообще\*. Комплексная автоматизация анализа, по-видимому, началась с газообразных объектов\*\*. Множество автоматических газоанализа-

\* Instrumentation in Analytical Chemistry: Articles from v. 41—44 of «Analytical Chemistry» / coll. A.J. Senzel. — Washington: ACS, 1973; Made to Measure. Comb. Issue of Today's Chemist a Work and Analytical Chemistry. March, 1999.

\*\* Тхоржевский В. П. Автоматический анализ газов и жидкостей на химических предприятиях. — М.: Химия, 1976.

торов непрерывно контролируют состав воздуха в шахтах, регистрируя содержание метана. В системе контроля производственных процессов первое место занимают, по-видимому, промышленные хроматографы, особенно в химической и нефтехимической промышленности.

Камнем преткновения на пути полной автоматизации анализа твердых и жидких проб на протяжении довольно длительного времени была стадия пробоподготовки. Успех был обеспечен созданием автоматизированных электронных весов, автосемплеров и приборов для непрерывного проточного анализа. Такими приборами управляют микропроцессоры или компьютеры.

*Автосемплеры* (англ. *sample* — проба) — это устройства, которые многократно повторяют одну и ту же операцию пробоотбора и ввода отобранной пробы в непрерывно работающий аналитический прибор, например в хроматограф или спектрометр. Автосемплеры снабжены насосами, дозаторами, регуляторами и т.п. Устройства эти недешевы, но при массовых анализах быстро окупаются. Автосемплеры могут использоваться автономно или входить в состав еще более сложных приборных комплексов — *автоматических анализаторов*, которые особенно широко применяют в клиническом анализе. Если поставить вечером на лабораторном столе поднос с сотней пробирок (каждая в своем пронумерованном гнезде, в каждой — проба от определенного больного), за ночь анализатор в заданном порядке обработает все пробы по заданной программе. Например, с помощью автосемплера отберет из каждой пробирки ровно по 1 мл исследуемого раствора, добавит к этой аликвоте в определенной последовательности заданные объемы всех реагентов. Выждав необходимое время, прибор измерит оптическую плотность, преобразует сигнал в цифровую форму, рассчитает по заранее заданной формуле концентрацию сахара, запишет ее в специальную таблицу и особо выделит записи о пробах с аномально высоким содержанием сахара. Все операции проводятся не только без прямого участия человека, но и в его отсутствие, по программе, записанной в память компьютера (он входит в состав анализатора). Утром таблицу результатов распечатают и отправят данные заинтересованным лицам.

Началом полной автоматизации лабораторного анализа жидких проб нередко считают появление прибора фирмы «Текникон» (1957)\*, одного из первых приборов для проточного анализа. Пробы исследуемого раствора и реагенты подавали в смеситель и далее к детектору периодически, а в промежутках туда поступал воздух. В 1975 г. Я. Ружичка и И. Хансен предложили другую схему работы автоматических анализаторов, она привела к созданию

---

\* Формэн Дж., Стокуэлл П. Автоматический химический анализ; пер. с англ. — М.: Мир, 1978.

нового метода — *проточно-инжекционного анализа* (ПИА). Детектором в ПИА может быть любое измерительное устройство — спектрофотометр, флуориметр, потенциометр, кондуктометр. Подача раствора к детектору идет непрерывно, а в этот раствор периодически впрыскивают порции исследуемого раствора и необходимые реагенты. Производительность автоматических анализаторов обычно составляет несколько десятков проб в час. Анализ становится существенно более точным и надежным. Автоматический анализатор легко перенастроить с одной методики на другую. Достаточно отметить другую позицию в меню соответствующей компьютерной программы, и анализатор вместо глюкозы начнет определять какой-либо фермент или гормон.

Такие анализаторы используют и в контроле загрязнения окружающей среды (рис. 6.2). В нашей стране в развитие этого метода большой вклад внесли Л. К. Шпигун, Л. Н. Москвин, В. В. Кузнецов.

Возможен и другой путь автоматизации лабораторного анализа — использование роботов — многофункциональных, перепрограммируемых устройств для выполнения разнообразных операций. Первые лабораторные роботы появились в 1982 г. Несмотря на высокую стоимость таких устройств, они довольно быстро окупались и эффективно работали. Широкого распространения лабораторные роботы пока не получили.

Несколько иным путем развивалась автоматизация производственного аналитического контроля. Примером может быть автоматизация контроля в черной металлургии, разработанная в начале 1980-х гг.

В промышленности сложилась целая система периодического или непрерывного контроля технологических процессов. Возможны разные варианты контроля (off-line, on-line, in-line и др.), отличающиеся по степени автоматизации. Общепринятых русско-



Рис. 6.2. Один из первых серийных проточно-инжекционных анализаторов (фирма «Tecator», Швеция)

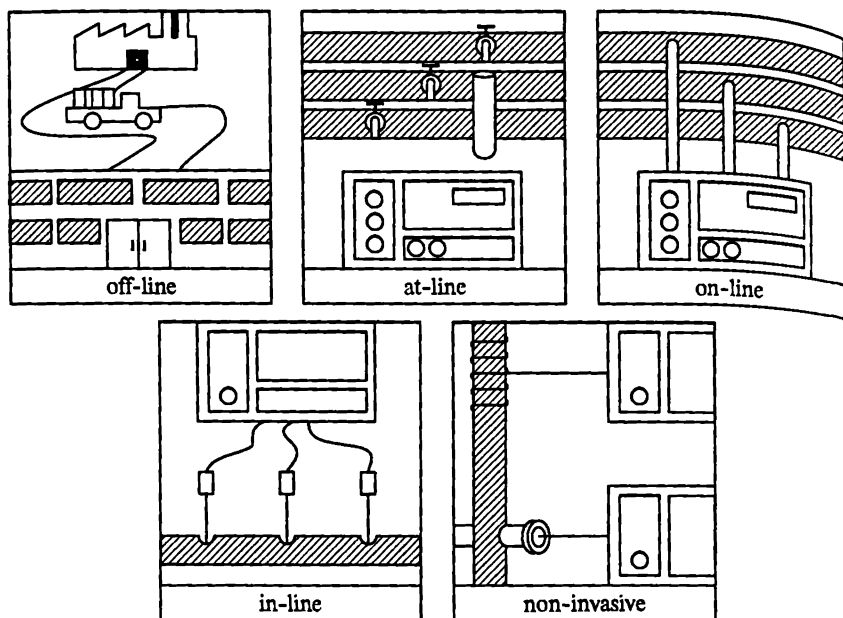


Рис. 6.3. Способы осуществления технологического контроля

язычных терминов для наименования этих способов контроля пока не существует. Варианты контроля технологических процессов показаны на рис. 6.3. В традиционном варианте off-line пробы периодически отбирают, доставляют в лабораторию и анализируют там подходящим методом. Вариант at-line отличается только тем, что анализ периодически отбираемых проб проводится прямо в цехе. Близок к нему и вариант on-line, при котором пробы отводятся в автоматический анализатор с помощью байпасных устройств, причем анализы проводят часто или даже непрерывно. Лучший вариант — система in-line, в этом случае пробы вообще не отбирают, а датчик (например, ионселективный электрод) введен прямо в технологический поток. Возможен и бесконтактный вариант контроля (non-invasive process control), в этом случае датчик находится вне потока. Метод высокочастотной кондуктометрии позволяет располагать электроды на наружной поверхности трубы, по которой идет технологический раствор. При уменьшении кислотности раствора электропроводность отклоняется от ранее заданного значения и автоматически включается подача дополнительного реагента.

### 6.3. Метрологическое обеспечение анализа

Объекты различного типа анализируют разными методами. Требования к методикам анализа отличаются. Высокая чувствитель-

ность, столь важная в анализе высокочистых веществ и объектов окружающей среды, не имеет такого значения в анализе черных металлов, нефтепродуктов и стройматериалов. Различно аппаратное оснащение аналитических лабораторий разного профиля. Различен даже сам характер информации, которую стремится получить аналитик, исследуя состав тех или иных объектов. При проведении криминалистической экспертизы наибольшее значение имеет информация о качественном составе пробы, при анализе природных и сточных вод — о содержании нормируемых микрокомпонентов, при исследовании полупроводникового изделия весьма важен характер распределения макрокомпонентов по глубине образца. Возникает вопрос: что же общего у методик анализа разных объектов? Существует ли вообще нечто общее для любых видов, методов и объектов анализа? В конце XIX в. в качестве таких элементов назвали бы определенные стадии анализа, а именно пробоотбор, лабораторную пробоподготовку (в частности, перевод пробы в раствор) и добавление реагентов, избирательно взаимодействующих с некоторыми компонентами пробы. Эти операции тогда были равно характерны и для качественного, и для количественного анализа любых объектов, поскольку во всех случаях применяли только химические методы. Но развитие нашей науки привело к созданию «физических» методов, нередко не нуждающихся в пробоотборе и пробоподготовке (рентгенофлуоресцентное определение серы в нефтепродуктах, ИК-спектрометрическая идентификация продуктов органического синтеза, непрерывный потенциометрический контроль содержания растворенного кислорода и т. п.). Не требуются в этих случаях и селективные реагенты, так как соответствующие методики не связаны с химическими реакциями.

Однако есть нечто, что объединяет множество разнотипных методик анализа. «Инвариантным» для любых методик и любых объектов является *измерение аналитического сигнала*. При выполнении анализов обязательно измеряют и другие физические величины, характеризующие условия измерения аналитического сигнала (длину волны, температуру и т. п.), а также массу или объем исходной пробы. Измерительные процедуры — неотъемлемая составная часть любого современного аналитического метода\*. Они характерны не только для количественного, но и для качественного анализа. Надежная хроматографическая идентификация органических соединений требует точного измерения характеристик удерживания, а идентификация по масс-спектрам — точного из-

---

\* Даже в тех методиках, где величина аналитического сигнала оценивается визуально (в колориметрическом методе стандартной шкалы или при проведении качественного анализа с применением цветных реакций), измеряют массу пробы, объемы смешиваемых растворов, значение рН и другие характеристики.

мерения сигналов, соответствующих осколочным ионам с разным отношением  $m/z$ .

Поскольку любой анализ включает проведение измерений, аналитики обязаны учитывать общие правила измерений, вырабатанные в рамках науки об измерениях — метрологии. Можно охарактеризовать эту науку более полно: метрология — наука об измерениях, методах и средствах обеспечения их единства и способах достижения требуемой точности измерений. В соответствии с обязательными нормативными документами результаты измерения любых величин должны быть выражены в общепринятых и узаконенных единицах, входящих в Международную систему единиц физических величин (СИ). Такие единицы должны быть обеспечены соответствующими эталонами и рабочими мерами. Погрешности всех измерений должны быть установлены заранее, и они не должны выходить за некоторые допустимые границы. ГОСТы и другие нормативные документы, разработанные метрологами и регламентирующие проведение измерений, обязательны для выполнения в любой контрольно-аналитической лаборатории. Процесс количественного химического анализа метрологи рассматривают как косвенное измерение количества вещества, поскольку конечный результат анализа почти всегда получают расчетным путем. Точность косвенных измерений зависит от того, насколько точно были определены (измерены) исходные величины, а также от используемого способа расчета конечного результата. Известны специальные правила суммирования элементарных погрешностей применимые для любых косвенных измерений. Конечно, эти правила применимы и для прогнозирования погрешностей химического анализа. Однако в метрологическом отношении анализ сильно отличается от других измерительных процессов. Проведение химического анализа не сводится к измерению некоторых исходных физических величин и подстановке результатов в некоторую расчетную формулу. Анализ очень часто включает операции пробоотбора, пробоподготовки, идентификации компонентов пробы и некоторые другие, специфические для химического анализа. Все они вносят существенный вклад в погрешность конечного результата, причем иногда этот вклад намного больше, чем вклад измерительных операций.

Процесс «измерения химического состава» (так некоторые метрологи называют химический анализ) серьезно отличается от других измерений еще в одном отношении. Эталон единицы количества вещества (моля) до настоящего времени отсутствует. Нет ни эталонных установок, воспроизводящих единицу количества вещества, ни системы передачи размера этой единицы в практику. Принятая в метрологии многоступенчатая процедура сравнения любой измеряемой величины с соответствующим эталоном (так называемая схема *прослеживаемости*, или *поверочная схема*) не

может быть использована при «измерении» химического состава. Это серьезно затрудняет обеспечение единства измерений и проверку точности химического анализа, особенно в случае определения макрокомпонентов. Конечно, наличие стандартных образцов химического состава во многом компенсирует отсутствие эталона единицы количества вещества. Но сами стандартные образцы вовсе не являются эталонами, ведь их состав устанавливают путем усреднения результатов анализов, проведенных независимыми лабораториями, участвующими в аттестации стандартных образцов. Поэтому применение стандартных образцов не исключает появления значимых систематических погрешностей. Например, связанных с вариациями изотопного состава элементов, входящих в состав анализируемых материалов.

Специфика химического анализа как измерительного процесса привела к необходимости особого метрологического обеспечения качества химического анализа. Речь идет о создании комплекса материальных средств и организационных мероприятий, обеспечивающих требуемый уровень надежности результатов анализа, их правильность или хотя бы межлабораторную сопоставимость. Оказалось необходимо разработать:

- систему стандартных образцов химического состава;
- систему поверки приборов, обеспечивающую единство измерений;
- систему аккредитации аналитических лабораторий и средства оперативного контроля качества работы лабораторий (контрольные карты и т. п.);
- обязательную для всех лабораторий химического анализа нормативно-техническую документацию, учитывающую их специфические задачи и возможности (ограничиться общеметрологическими рекомендациями оказалось невозможным!);
- единые правила метрологической аттестации методик анализа, а также правила статистической обработки и представления результатов анализа;
- систему сбора стандартных справочных данных о физических константах и свойствах веществ и материалов, включая формирование необходимых компьютерных баз данных.

Приведенный список неполон, для обеспечения точности анализа необходимы и другие элементы материального и организационного обеспечения аналитической службы. Некоторые элементы специфичны для определенных методов или объектов анализа, другие являются универсальными. Так, стандартные образцы состава вначале применяли лишь для обеспечения точности атомно-эмиссионного анализа металлов и горных пород, а теперь широко используют в лабораториях самого разного профиля. Главная трудность метрологического обеспечения химического анализа — это необходимость охватить чрезвычайное многообразие объектов

определения, а также объектов и методов анализа. Более того, разработанная аналитиком методика определения данного компонента в данном материале данным методом всегда должна учитывать ожидаемое содержание данного компонента, наличие и ориентирующее содержание мешающих веществ, требования к точности результатов анализа и ряд других обстоятельств. Многочисленность и разнообразие методик химических измерений серьезно затрудняют как выработку общих метрологических рекомендаций, так и формирование оптимального набора стандартных образцов и других средств измерений.

**Развитие метрологии химического анализа.** По-видимому, систематические исследования в области метрологии химического анализа начались в 1900—1910 гг., хотя тогда их так не называли. Предлагались различные способы оценки чувствительности методик качественного анализа (открываемый минимум, предельное разбавление). Для инструментальных методов количественного анализа были развиты общие способы расчета результатов (методы градуировочного графика, добавок, ограничивающих растворов и др.). В 1950-е гг. сформировались общепринятые статистические алгоритмы обработки результатов анализов (расчет доверительных интервалов, оценка предела обнаружения, алгоритмы отбраковки грубых промахов и сравнения результатов анализа). Практически всегда аналитики исходили из постулатов о нормальном распределении случайных погрешностей и отсутствии систематических. Важнейшее значение для отечественных аналитиков имели капитальные руководства и отдельные статьи В. В. Налимова по статистическим методам обработки экспериментальных данных. Однако специфической для нашей науки проблеме проверки правильности результатов анализа в то время уделялось меньшее внимание, это проблема метрологии, а не математической статистики.

Объекты метрологии и аналитической химии поначалу были различны: метрологи занимались техническими измерениями массы и размеров, позднее — измерениями электрических и магнитных величин, тогда как аналитики — определением химического состава веществ. Однако в XX в. химический анализ стал важнейшим способом технического контроля, требования к его точности выросли, поэтому действие нормативных документов метрологического характера (ГОСТы) было распространено и на область химического анализа. В то же время в аналитических лабораториях появлялись все более сложные приборы для измерения оптических и электрических величин, усложнялись методики этих измерений. Для оценки точности таких измерений и для поверки приборов потребовались алгоритмы, ранее выработанные метрологами. Таким образом, объекты аналитической химии и метрологии стали в значительной степени совпадать, а сами эти науки — сближаться (см. гл. 10, с. 401, 402).



В конце XIX в. метрологические понятия (погрешность, воспроизводимость, правильность и т.п.) применяли для характеристики отдельных стадий количественного анализа, прежде всего взвешивания. В начале XX в. их стали использовать и для характеристики результатов количественного анализа в целом. Соответствующие рекомендации часто менялись. Так, воспроизводимость измерений характеризовали вначале размахом и средним отклонением, затем дисперсией и вероятной погрешностью, позднее — коэффициентом вариации, а в последние десятилетия — относительным стандартным отклонением. Способы и средства контроля правильности результатов анализа были неизменными, но, как правило, чисто эмпирическими («введено — найдено»). Требуемая точность результатов заранее не оценивалась, метрологически обоснованная система управления качеством серийных анализов отсутствовала.

Профессиональные аналитики стали уделять серьезное внимание метрологическим аспектам химического анализа лишь в последние десятилетия XX в. Развивались следующие направления исследований: обоснование требуемой точности результатов каждого вида анализов; создание системы стандартных образцов и других средств измерений, обеспечивающих эту точность; выявление операций, вносящих основной вклад в общую погрешность результата анализа; разработка нормативно-технической документации, регламентирующей проведение технических анализов; разработка правил метрологической аттестации методик и т.п. Причем соответствующие исследования надо было проводить по каждому методу и по каждой группе объектов анализа. В подобных исследованиях принимали участие как «чистые» аналитики, так и «чистые» метрологи, что очень способствовало их взаимопониманию.

В этот период в СССР и затем в Российской Федерации появились крупные специалисты, являющиеся одновременно и аналитиками, и метрологами. Например, в области анализа металлов — Ю.А. Карпов, Б.Я. Каплан, Л.Н. Филимонов, в области анализа функциональных материалов — А.Б. Бланк, в области фотометрического анализа — А.А. Бугаевский, в области рентгенофлуоресцентного анализа — А.Н. Смагунова.

Если говорить о нормативно-метрологическом обеспечении качества анализа, то прежде всего нужно указать на документы Международной организации по стандартизации (ISO). Таких документов немало; это, например, ISO 5725 (правильность и воспроизводимость), ISO 6143 (градуирование), ISO 11843 (возможности и ограничения детектирования). Вероятно, аналитики должны обратить особое внимание на российский стандарт ГОСТ Р ИСО 5725—2002, содержащий требования к выражению погрешностей методик анализа и нормативам их контроля. Этот доку-

мент, обязательный для всех контрольно-аналитических лабораторий России, является стандартом ISO. Многие привычные для аналитиков термины метрологического характера (например, точность и систематическая погрешность) получили в нем новую трактовку, хотя базовая концепция погрешностей в основном сохранена.

В научной литературе по метрологии химического анализа в последние годы большое внимание уделяется единству измерений (traceability), системе обеспечения стандартными образцами, робастным оценкам метрологических характеристик\*, хеометрическим аспектам обеспечения качества анализа\*\*. Появились даже специальные научные журналы, посвященные этим проблемам. Например, в Германии издается международный журнал «Accreditation and Quality Assurance» (ACQUAL). Опубликованные работы аналитиков и метрологов показывают, что в области химической метрологии существует большое число «белых пятен», есть обширное пространство для дальнейших совместных исследований.

Приведем только один пример. Грубые ошибки аналитического контроля во многих случаях оказались связанными не с погрешностями измерений аналитических сигналов, а с неверным отнесением этих сигналов, с ошибочной идентификацией компонентов пробы. Классическая метрология проблемой идентификации и вообще качественным анализом не занималась. Однако и специалистам-аналитикам, и многим потребителям анализов к концу XX в. стало ясно, что результаты качественного анализа, как и результаты количественного анализа, должны характеризоваться теоретически обоснованными и общепринятыми количественными оценками достоверности. Нужна теория, которая позволяла бы оценивать результаты, оптимизировать и аттестовывать методики и, что наиболее важно, обеспечивать требуемую достоверность результатов. Именно поэтому стала развиваться *метрология качественного анализа*. Появились статистические (Н. П. Комарь, А. А. Бугаевский, С. Эллисон, У. Хардкастл, В. Бремзер, Л. А. Конопелько и др.) и априорные (Ф. Мак-Лафферти, В. И. Вершинин, В. А. Топчий) оценки вероятности идентификационных ошибок.

Росту внимания к метрологии качественного анализа в конце XX в. способствовал важный внешний фактор. В это время в общей метрологии возникла, а теперь становится общепринятой (особенно в странах Евросоюза) концепция *неопределенностей*, более обобщенная, чем традиционная концепция погрешностей измерений. Эта концепция и развитие в

\* Так называют характеристики, найденные без введения допущений о характере статистического распределения результатов измерений.

\*\* Эти проблемы подробно рассмотрены И. Кусельманом (*Kuselman I. Application of Metrology, Chemometrics and Quality Assurance in Analytical Chemistry // Rev. Anal. Chem.* — 2001. — P. 217). Много полезного можно найти также в книге: *Марьянов Б. М. Избранные главы хеометрики.* — Томск: Изд-во Томского гос. ун-та. 2004.

ее рамках новые алгоритмы оценки качества анализа вообще не используют понятия «истинное значение измеряемой величины». Неопределенность результата количественного анализа может быть оценена даже тогда, когда результат единичного анализа точно совпадает с истинным содержанием определяемого компонента в исследуемой пробе, т.е. в случае отсутствия погрешности. Несомненно, концепция неопределенностей пока что имеет немало слабых мест, ее перенос в сферу химического анализа встречает резкую критику части специалистов-аналитиков. Однако именно в рамках этой теории стала возможной строгая оценка неопределенности идентификации, невозможная в рамках концепции погрешностей. Теперь метрологи уже не считают качественный химический анализ чем-то не относящимся к метрологии, и одновременно аналитики поняли необходимость метрологической аттестации методик как количественного, так и качественного анализа.

Как уже отмечалось, обеспечение химического анализа включает целый ряд организационных мероприятий, направленных на повышение надежности получаемых результатов. Это, в частности, использование единой нормативной базы и единой терминологии, надзор за выполнением измерений, который осуществляют специалисты-метрологи, регулярная поверка измерительных приборов, метрологическая аттестация методик анализа, система аккредитации лабораторий, применение стандартных образцов и чистых химических реактивов. Три последних направления стоит рассмотреть более детально.

**Метрологическая аттестация методик.** В Российской Федерации результаты количественного химического анализа официально признаются (считаются «имеющими юридическую силу»), если соответствующая методика анализа заранее согласована с органами Госстандарта, а для этого требуется провести ее метрологическую аттестацию. При этом можно использовать разные способы аттестации: анализ стандартных образцов, сравнение с более точной методикой, имеющей известные метрологические характеристики (стандартной методикой), а также метод добавок («введено — найдено»). Метрологическая аттестация регламентируется правилами, изложенными в нормативных документах Госстандарта. Обычно она проводится только один раз — перед началом систематического использования данной методики в данной лаборатории, однако требует весьма большого объема экспериментальных данных.

В качестве примера рассмотрим способ, основанный на применении стандартных образцов. В этом случае в лаборатории надо будет многократно проанализировать не менее трех однотипных стандартных образцов, близких по свойствам и составу, но существенно различных по содержанию определяемого компонента. Набор стандартных образцов должен охватывать интервал концентраций, в котором планируется применять аттестуемую методику. Каждый стандартный образец анализируют

не менее 10 раз, причем аналитический сигнал в каждом случае также измеряют несколько раз. Затем массив полученных данных обрабатывают (обычно с помощью специальных компьютерных программ), получая для каждого образца значения 4 статистических показателей, а именно: показателей сходимости, воспроизводимости, правильности и точности. Два первых характеризуют случайную составляющую погрешности, третий — систематическую составляющую, четвертый — общую погрешность. Результаты метрологической аттестации позволяют понять, одинакова или различна погрешность анализа для разных содержаний определяемого компонента. Если эти погрешности достаточно малы, методика официально утверждается. Полученные в ходе аттестации показатели используют для расчета допустимых расхождений между результатами повторных анализов, а также для статистического контроля работы лаборатории.

**Аккредитация лабораторий.** Законы РФ и международные документы (в частности, правила ISO) требуют, чтобы лаборатория, выполняющая анализы в рамках аналитической службы, была официально аккредитована, т.е. признана компетентной в соответствующей области. Например, некоторая лаборатория признается аккредитованной в области определения химического состава объектов окружающей среды, например определения тяжелых металлов, пестицидов и фенолов. Другая лаборатория аккредитуется в области определения качества нефтепродуктов, третья — в области анализа пищевых продуктов и т.д. В России существует не одна, а несколько систем аккредитации, но все они контролируются Госстандартом РФ. В каждой системе есть свои аккредитующие органы (например, крупные НИИ), управляющие своей системой и выдающие аттестаты отдельным лабораториям. Может быть аккредитована любая лаборатория, изъявившая желание пройти проверку (аттестацию) и оплатить эту процедуру. Аттестат об аккредитации выдается на срок до 5 лет. Для лабораторий аналитического профиля в аттестате указывают все «разрешенные» объекты анализа, определяемые компоненты, диапазоны концентраций и соответствующие методики определения.

Правила аккредитации в разных системах несколько отличаются, однако во всех случаях есть общие требования, а именно: лаборатория должна иметь необходимые площади, оборудование, в том числе средства измерения, прошедшие поверку и имеющие соответствующие сертификаты. Обязательно наличие стандартных образцов, эталонных смесей, реактивов и других средств измерений с известными метрологическими характеристиками. Все методики анализа должны быть заранее аттестованы. Обязательно наличие квалифицированных кадров. Для проверки компетентности лаборатория выполняет ряд контрольных анализов. Зашифрованные пробы анализируют под контролем экспертов, назначенных аккредитующим органом. Экспертами могут быть, например,

руководители уже аккредитованных лабораторий аналогичного профиля. Лаборатория признается компетентной только в том случае, если результаты контрольных анализов окажутся достаточно правильными и воспроизводимыми, а эксперты дадут положительное заключение о подготовленности персонала, наличии приборов, документации и пр. Заключение может оказаться и отрицательным!

Страны Европейского союза в конце 1980-х гг. приняли 7 стандартов, регулирующих аккредитацию аналитических лабораторий. Требования этих стандартов во многом совпадают с рассмотренными выше положениями, но есть и ряд дополнительных. Например, Евросоюз требует, чтобы в лаборатории реально работала система непрерывного повышения квалификации персонала. Особые нормативные документы (стандарты GLP) касаются деятельности лабораторий, занимающихся определением токсичных веществ и анализом лекарственных препаратов. Определенные требования к качеству измерений на промышленных предприятиях и в сфере услуг, а также к компетенции работников лабораторий содержатся и в стандартах ISO 9000. Очевидно, для лаборатории получить свидетельство об аккредитации весьма непросто — и не только в России, но и в других странах. И это понятно, ведь на основании выдаваемых лабораторией заключений будут принимать решения огромной важности.

Считают, что в Российской Федерации на рубеже XX и XXI в. работало порядка 10 тыс. аккредитованных испытательных лабораторий. Около половины лабораторий были аккредитованы в области химического анализа тех или иных объектов. Именно эти лаборатории составляют основу аналитической службы России.

#### **6.4. Стандартные образцы состава и химические реактивы**

Для эффективной работы контрольно-аналитических лабораторий необходимы стандартные образцы состава и чистые химические реактивы. Важную роль они играют и в научных исследованиях аналитиков. Для аналитика реактивы (реагенты) и стандартные образцы выступают, с одной стороны, как объект и даже результат исследований, с другой — как необходимое средство анализа, условие успешной работы аналитической службы. Сейчас нас больше интересует именно вторая их роль.

**Стандартные образцы состава.** Такие образцы являются важнейшим элементом метрологического обеспечения химико-аналитической службы. Они требуются для проверки правильности результатов анализа, при отработке новых методик, а иногда и для градуировки приборов. Это образцы сравнения наивысшей категории: они не только тщательно приготовлены в относитель-

но больших количествах, основательно проанализированы, но и получили официальное утверждение и включены в специальные реестры. Готовить стандартный образец трудно, лишь небольшое число лабораторий занимается такой работой профессионально. Весьма непросто правильно отобрать исходный материал (сплав, горную породу), гомогенизировать образец (при том в довольно больших количествах), организовать анализ на заранее выбранное число определенных компонентов в большом числе независимых и компетентных лабораторий по возможности различными методами, собрать результаты и грамотно обработать их статистически. Не говоря уже о проведении разного рода чисто бюрократической работы. Чтобы правильно готовить стандартные образцы, надо хорошо знать особенности тех методов анализа, в которых эти образцы будут использоваться. Это важно, например, для атомно-эмиссионного анализа, когда общий состав пробы может существенно влиять на результаты определения нужных элементов.

Стандартные образцы бывают разного уровня; наиболее надежны — международные (например, стандартные образцы, выпускаемые Евросоюзом); наиболее распространены — национальные (у нас это государственные стандартные образцы (ГСО)); бывают отраслевые (например, образцы, утвержденные Министерством здравоохранения и социального развития Российской Федерации); наименее надежные — стандартные образцы, выпущенные и используемые на одном предприятии. Лаборатория может быть аккредитована только тогда, когда она имеет набор стандартных образцов по тем объектам, которые она собирается анализировать, по тем компонентам, которые она собирается определять. Разумеется, стандартные образцы используют и вне аналитических лабораторий — например, при разработке и градуировке новых приборов и оценке их метрологических характеристик. Применяют стандартные образцы и в научных исследованиях — при создании новых методов и методик анализа.

Если не считать особых игл с известным содержанием драгоценных металлов, которые в Средневековье применяли в качестве образцов сравнения при испытании ювелирных изделий на «пробном камне», то первый случай выпуска стандартного образца состава связан с рождением аргентометрии (1830-е гг.). В конце XIX в. в разных европейских странах уже выпускали единичные стандартные образцы состава (их тогда называли *нормальями*). Они предназначались прежде всего для лабораторий металлургических предприятий. На Международном конгрессе химиков в Чикаго (1888) предлагалось начать выпуск «эталонных проб» чугунов, проанализированных с максимально возможной точностью. Они должны были играть для химиков ту же роль, что и метр и килограмм в измерении длины и массы. Для решения этой задачи в разных странах были даже созданы специальные комиссии. Однако «международные» нормы так и не были тогда выпущены. Попытки согласовать состав норма-

лей, изготовленных и проанализированных на разных предприятиях (а тем более в разных странах!), долго оставались неудачными. Чтобы добиться этого, в каждой промышленно развитой стране понадобилось создавать специальные организации. Так, в США идеологическим центром в деле разработки стандартных образцов стало Национальное бюро стандартов Министерства торговли, преобразованное затем в Национальный институт стандартов и технологий (NIST) под Вашингтоном. Выпуск стандартных образцов в США начался в 1904 г. В первые десятилетия XX в. по тому же пути пошли Германия, Англия, Франция и другие страны. В России нормали начали производить еще до революции, но лишь в рамках отдельных промышленных предприятий. Выпуск первых ГСО в нашей стране начался в 1927 г., этим делом занимался ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева в Ленинграде. В 1930-е гг. центром выпуска ГСО для лабораторий металлургического профиля стал г. Свердловск (Екатеринбург). Там был создан специальный Институт стандартных образцов (в составе Центрального НИИ черной металлургии им. И. П. Бардина). Отраслевые НИИ (ВИМС, ВИАМ, Государственный научно-исследовательский и проектный институт никелевой промышленности и др.) выпускали ГСО и других типов. Так, Министерство цветной металлургии имело НИИ «Цветметобработка» с филиалом в г. Мценске, который занимался разработкой и изготовлением стандартных образцов сплавов цветных металлов. Стандартные образцы горных пород разрабатывали в Иркутске, Ленинграде, Москве и др. Была сложившаяся в 1950-е гг. и неплохо отработанная система, был накоплен большой опыт, реализуемый при изготовлении стандартных образцов обширной номенклатуры и высокого качества. В 1966 г. была создана Государственная служба стандартных образцов, координировавшая работу нескольких десятков организаций, выпускавших ГСО. Этой службой много лет успешно руководил известный советский аналитик А. Б. Шаевич\*.

В 1985 г. Государственный реестр стандартных образцов содержал уже более 3 000 названий, причем 80 % из них составляли образцы химического состава, а 20 % — образцы с заданными свойствами. Наиболее многочисленными были те стандартные образцы, которые обеспечивали производство металлов и сплавов, например комплекты стандартных образцов для атомно-эмиссионного анализа сталей. Далее шли «геологические» стандартные образцы (разные неметаллические твердые материалы). Гораздо меньше было образцов различных материалов, связанных с химической промышленностью, сельским хозяйством или охраной окружающей среды. К сожалению, совсем немного стандартных образцов, предназначенных для нужд здравоохранения или для научных исследований. В последние годы структура стандартных образцов начала меняться — стали широко распространенными стандартные образцы водных растворов с аттестованным содержанием разных растворенных веществ, стали доступны стандартные образцы нефтепродуктов и газовых смесей, стало больше и образцов биогенного происхождения.

---

\* При подготовке подразд. 6.4 нами использован материал статьи: Шаевич А. Б. // Журн. анал. химии. — 2001. — Т. 56. — С. 772.

Число ежегодно выпускаемых ГСО теперь возрастает примерно на 20 % в год. Образцы выпускают не непрерывно, а партиями, причем в партию входит несколько сот экземпляров данного вида. Масса экземпляра твердого стандартного образца обычно до 1 кг, чаще 100—200 г. Стандартные образцы быстро расходуются; кроме того, они имеют ограниченный срок годности (твердые, как правило, 5 лет, жидкие и газообразные меньше 5 лет), поэтому время от времени проводят повторный выпуск данного образца — готовят и аттестуют новую партию. Информация об имеющихся и выпускаемых стандартных образцах поступает к потребителям в виде каталогов. Реклама публикуется в отраслевых журналах, особенно в журналах «Заводская лаборатория. Диагностика материалов», «Измерительная техника», а также в Интернете.

В России идеологическим центром создания стандартных образцов являются учреждения Росстандарта (ранее Госстандарт), прежде всего его учреждения, находящиеся в Екатеринбурге и Санкт-Петербурге. Это Уральский институт метрологии, ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева и некоторые другие. Они используют опыт зарубежных организаций, выпускающих стандартные образцы. Мы уже говорили об американской системе, в центре которой стоят NIST и ASTM (Американское общество испытания материалов). Под эгидой Европейского союза также функционирует система разработки и производства стандартных образцов (центры в г. Гель, Бельгия; г. Испра, Италия). Свою систему стандартных образцов разных атомных материалов создало и развивает Международное агентство по атомной энергии.

Научные исследования в области стандартных образцов будут, несомненно, развиваться и в будущем.

**Химические реактивы.** Химики-аналитики с давних пор сами синтезировали реактивы для проведения анализов, разрабатывали технологии глубокой очистки таких реактивов, оценивали их чистоту и разрабатывали рациональный ассортимент реактивов для тех или иных методов анализа.

Реактивами занимались Т.Бергман, В.М.Севергин, Г.Розе и особенно К.Р.Фрезениус. Особое внимание К.Р.Фрезениус уделял химическим реактивам, используемым в ходе качественного анализа. Они были разделены им на общие (групповые) и частные (специфические). Благодаря всесторонней проверке и тщательному отбору число последних было существенно снижено. Использовались К.Р.Фрезениусом и маскирующие реагенты (в частности, цианиды).

В начале XX в. основное внимание стали уделять органическим реактивам (реагентам и растворителям). Возникли аналитические методы, не нуждающиеся или почти не нуждающиеся в реагентах (масс-спектрометрия, хроматография, полярография и др.). Однако постепенное снижение роли химических методов анализа привело к снижению выпуска реактивов. Во-первых, основным полем применения химических реактивов теперь стали другие



отрасли науки и высокие технологии (например, производство функциональных материалов для радиоэлектронной промышленности). Во-вторых, аналитические лаборатории по-прежнему нуждаются в химических реактивах. Даже в чисто физических методах анализа реактивы используют, только не в качестве реагента, а в качестве стандартного вещества для градуировки измерительного прибора. Возможно, реактивы требуются теперь в меньших количествах, но зато более чистые и в более широком ассортименте. Отметим, что снижение содержания примесей на порядок означает многократное увеличение цены реактива, поэтому бессмысленно и нецелесообразно использовать особо чистые реактивы в тех анализах или исследованиях, когда в этом нет прямой необходимости.

Используя химические реактивы для градуировки или для метрологической аттестации методик анализа по способу «введено — найдено», учитывают массовую долю основного вещества. Погрешность, связанная с наличием примесей в реактиве, может превышать погрешность измерения аналитического сигнала. Особенно велика роль чистых реактивов для тех методов или для анализа тех объектов, которые пока не обеспечены стандартными образцами. Напомним, для стандартных образцов известны аттестованные значения содержания каждого компонента, даже известна погрешность этих значений; для реактивов нормируют только содержание основного компонента (как правило, индивидуального соединения) и верхние пределы содержания основных или особенно важных для практики микропримесей. Если в 1940-е гг. лучшие реактивы содержали  $10^{-3}$ — $10^{-2}$ %, то уже в 1970-е гг. начался выпуск сверхчистых материалов, где содержание некоторых примесей не должно превышать  $10^{-9}$ — $10^{-8}$ %. Именно это обеспечило реальное снижение предела обнаружения многих аналитических методов. Контроль содержания микропримесей в реактивах особой чистоты — невероятно сложная аналитическая задача, несколько проще контроль производства «обычных» реактивов.

Таким образом, реактивы остаются необходимыми для аналитиков, причем в широком ассортименте, высокой степени чистоты, в разумных упаковках, по умеренной цене и при наличии налаженной системы снабжения. В мире работает несколько крупных фирм, почти монополизировавших реактивное дело. Большинство аналитиков пользуется продукцией этих фирм-гигантов. Это «Merck» (Германия), «Sigma-Aldrich», «Fluka», «J. Baker» (США). Есть, конечно, и другие производители, но эти, по-видимому, наиболее крупные. Некоторые из них имеют вековые традиции производства реактивов гарантированной чистоты, по праву гордятся высокой культурой производства.

До 1917 г. в России чистые химические реактивы не выпускали. В Советском Союзе была создана соответствующая отрасль промышленности, включавшая полтора десятка заводов (Москва, Харьков, Черкассы и др.)

во главе с отраслевым институтом — Всесоюзным институтом химических реактивов и особо чистых химических веществ (ИРЕА). Решение о его создании было принято еще до революции, но реально ИРЕА организовали в 1918 г. В 1920-е гг. там не только создавали новые реактивы, но и производили их, в частности индикаторы. Например, за 1922 г. в ИРЕА было выпущено более 3 т реактивов. Со временем производство реактивов было передано специальным предприятиям, а институт смог сосредоточиться на разработке новых реактивов, создавая способы их синтеза, очистки, анализа и даже практического применения. В 1927 г. в ИРЕА была создана комиссия по стандартизации реактивов. В 1930-е гг. были введены в действие стандарты на реактивы разной степени чистоты («ч.», «ч.д.а.», «х.ч.», «ос.ч.»), которыми стали руководствоваться аналитики. Примерно в то же время была создана Международная комиссия по реактивам, однако основным направлением ее деятельности была не стандартизация реактивов, а разработка унифицированных методов определения микропримесей в химических реактивах. В развитие производства отечественных реактивов важный вклад внесли В. В. Лонгинов (ИРЕА) и особенно Е. С. Пржевальский (МГУ им. М. В. Ломоносова) — крупный специалист по методам определения микропримесей в чистых химических реактивах. К концу 1930-х гг. в СССР выпускалось более тысячи наименований реактивов разной степени чистоты, объем производства измерялся тысячами тонн. В 1960—1970-е гг. и ассортимент выпускаемых реактивов, и показатели чистоты, и годовое производство реактивов существенно выросли; был развернут выпуск реактивов «биохимического» профиля, моноизотопных и изотопно-меченых препаратов.

Промышленность химических реактивов в нашей стране долго курировало Министерство химической промышленности СССР. После реформ 1990-х гг., распада СССР и ликвидации промышленных министерств производство отечественных реактивов резко сократилось, на российский рынок стали поступать в основном импортные препараты. Их продают разные фирмы-посредники или российские представительства фирм-производителей («Metek» и др.). К сожалению, в наши лаборатории иногда попадают и реактивы, реальное качество которых существенно отличается от указанного в соответствующих сертификатах. Поэтому для практики не потеряли своего значения классические приемы работы с реактивами: обязательное проведение контрольного («холостого») опыта, хроматографическая или спектроскопическая проверка чистоты реактива, а также дополнительная очистка реактивов (перекристаллизация, экстракция, ректификация и др.).

# ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ ФОРМЫ СОВМЕСТНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ АНАЛИТИКОВ

---

### 7.1. Общие замечания

Научное сообщество становится таковым, когда его члены каким-то образом объединены, когда они получают возможность между собой взаимодействовать. На заре науки ученые писали друг другу письма, сообщая о своих идеях и результатах исследований; хорошо известна, например, переписка Р. Бойля с И. Ньютоном. Даже после появления научных журналов переписка деятелей науки еще долго играла существенную роль.

Однако понятно, что это слабая форма объединения. Любимый науковедами и историками науки, трудно произносимый термин «институализация» охватывает множество более эффективных способов интеграции ученых. Имеется в виду не только создание специальных научных учреждений (академий, исследовательских институтов и др.). Это важно, но не меньшее значение имеет появление журналов, неформальных объединений типа обществ или клубов, организация представительных встреч специалистов, работающих в одной и той же отрасли науки, т.е. семинаров или конференций. Последнее особенно важно для выработки некоторых «правил» данного сообщества ученых, например для согласования единой терминологии, выбора единиц измерения, уточнения требований к публикациям и т.п. Аналитики в этом отношении — не белые вороны, такого рода инфраструктура науки постепенно складывалась и у них.

### 7.2. Учреждения

Мировая аналитическая химия исторически развивалась прежде всего в университетах, в меньшей степени в государственных научных, научно-технических, медицинских, экологических или военных учреждениях и организациях, а также в научных подразделениях крупных предприятий. Решение прикладных задач, разработка приборов, оборудования и реактивов в основном осуществляются на фирмах. Так, в США исследования в области аналитической химии проводятся в основном в университетских лабораториях (в этой стране понятие кафедры не прижилось). Именно из университетов выходит большая часть научных публикаций. Но

из нескольких тысяч высших учебных заведений США серьезные работы по аналитической химии ведутся не более чем в пятидесяти! Известны в этом отношении университеты Северной Каролины (Chapel Hill), Иллинойса (Urbana-Champaign), Индианы (Blumington), Калифорнии (несколько кампусов в разных городах штата, например в Беркли и Сан-Франциско), Мичигана (Ann Arbor), Аризоны (Tucson, Phoenix).

Помимо университетов исследования в области аналитической химии в США проводятся, хотя и в меньшем объеме, в государственных ведомствах, в том числе в так называемых национальных лабораториях. В числе федеральных ведомств, ведущих работы в собственных лабораториях, можно назвать Агентство по охране окружающей среды (Environmental Protection Agency — EPA), Национальный институт здоровья (National Institute of Health — NIH), Национальное агентство по авионавигации и исследованию космического пространства (National Aeronautics and Space Agency — NASA), Министерство обороны (Department of Defence). Можно еще назвать лаборатории, принадлежащие Министерству энергетики и связанные, главным образом, с атомными проблемами: Окриджская (Теннесси), Аргоннская (Иллинойс), Радиационная им. Лоуренса (Калифорния). Аналитики, работающие в университетах США, часто получают финансовую поддержку («государственный заказ») от перечисленных выше государственных учреждений. Есть там и национальный научный фонд (National Science Foundation — NSF), поддерживающий грантами преимущественно фундаментальные исследования и не имеющий собственных научных подразделений. В Великобритании крупным государственным учреждением в области химического анализа является Лаборатория правительственного химика\* в Теддингтоне, она существует с 1842 г. Однако наиболее важные исследовательские работы выполняются в британских университетах. В Германии центрами исследований являются научные институты общества им. Макса Планка и университеты, а также научные лаборатории некоторых фирм.

В истории российской аналитической химии университеты имели несколько меньшее, а научно-исследовательские учреждения (особенно академические институты) — большее значение, чем в европейских странах. Организации в России, где сегодня проводят исследования по аналитической химии, можно разделить на несколько групп: институты Российской академии наук, высшие учебные заведения, отраслевые (прикладные) научно-исследовательские институты, лаборатории государственных систем и служб (Федеральной службы безопасности, вооруженных сил, экологической, таможенной, гидрометеорологической и др.).

---

\* Hammond P. W., Egan H. Weighed in the Balance. A History of the Laboratory of the Governmental Chemist. — London: HMSO, 1992.

Крупнейшим центром исследований в области аналитической химии является входящий в структуру Российской академии наук *Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского* (ГЕОХИ РАН). Он был организован в 1947 г. академиком А. П. Виноградовым, который стал его первым директором. Об истории этого института мы расскажем в гл. 8.

В ГЕОХИ РАН работают около 800 человек, среди них более 50 докторов наук. В составе института более 30 лабораторий, музеи В. И. Вернадского и А. П. Виноградова, производственные мастерские, даже собственное научно-исследовательское судно. На рубеже XX и XXI в. аналитический отдел включал 9 научных лабораторий: концентрирования (заведующий — член-корр. РАН Б. Я. Спиваков), молекулярного моделирования и спектроскопии (член-корр. РАН Л. А. Грибов), органических реагентов (д-р хим. наук С. Б. Саввин), прецизионного аналитического приборостроения (канд. техн. наук А. Н. Могилевский), радиоаналитических и электрохимических методов (канд. хим. наук В. П. Колотов), радиохимии (академик Б. Ф. Мясоедов), сорбционных методов (д-р хим. наук Р. А. Хамизов), химических сенсоров и определения газообразующих примесей (д-р. техн. наук Б. К. Зуев) и Центральная лаборатория анализа веществ (канд. хим. наук Г. М. Колесов). Семнадцать ученым института присуждены именные премии Академии наук, двадцати — Государственные премии.

Важные и эффективные исследования в области аналитической химии проводятся в России и во многих других академических институтах; особо отметим:

*Институт общей и неорганической химии (ИОНХ) им. Н. С. Курнакова РАН*, Москва; существует под нынешним названием с 1934 г.; институт внес большой вклад в аналитическую химию платиновых металлов, именно здесь базируется Научный совет РАН по аналитической химии; исследования по аналитической химии проводятся в двух лабораториях (зав. лаб. Л. К. Шпигун, М. Н. Филиппов) и нескольких группах;

*Институт неорганической химии (ИНХ) им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН*, Новосибирск; создан в 1950-е гг.; один из ведущих институтов по анализу высокочистых веществ; о работе его аналитической лаборатории, созданной И. Г. Юделевичем, подробно рассказано в гл. 5;

*Институт аналитического приборостроения (ИАП) РАН*, Санкт-Петербург; известен разработками масс-спектрометров, устройств для анализа биообъектов и др.; именно здесь был разработан метод электрораспыления для масс-спектрометрии;

*Институт химии высокочистых веществ (ИХВВ) РАН*, Нижний Новгород; известны работы по масс-спектрометрии, анализу летучих неорганических и элементоорганических соединений на разные примеси;

*Институт проблем технологии микроэлектроники (ИПТМ) РАН*, г. Черноголовка Московской области; имеет достижения и опыт по анализу чистых веществ и развитию спектроскопических методов.

Много важных исследований в области аналитической химии было выполнено в отраслевых НИИ. Следует назвать хотя бы Всероссийский институт минерального сырья, Всероссийский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ, Всероссийский институт авиационных материалов, Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности. Эти институты финансировались государством через отраслевые министерства. К сожалению, система отраслевой науки в конце XX в. была практически разрушена. Некоторые известные НИИ сегодня носят другие названия, но продолжают вести исследования в области аналитического контроля, другие сменили профиль или даже ликвидированы.

Крупными центрами исследовательской деятельности российских аналитиков были и остаются кафедры аналитической химии российских вузов, особенно классических университетов. Об истории и научных достижениях некоторых кафедр будет рассказано в гл. 8.

### 7.3. Научные журналы

Оригинальные статьи, обзоры, всевозможные информационные материалы по аналитической химии публикуются в большом числе журналов на разных языках, среди которых преобладает английский. Издания, выходящие не на английском языке, как правило, печатают на этом языке резюме статей и/или содержание выпусков.

Все интересующие нас журналы можно разделить на четыре группы: 1) периодические издания по аналитической химии в целом; 2) журналы по отдельным направлениям аналитической химии; 3) общенаучные издания, а также журналы по смежным областям науки, публикующие материалы и по химическому анализу; 4) реферативные журналы.

Перечислим некоторые издания, относящиеся к первой группе.

*Analytical Chemistry* — под этим названием журнал выходит с 1947 г. до этого (1926—1946) издавался как «*Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition*». Журнал издается Американским химическим обществом, выходит большим объемом дважды в месяц. Один из апрельских номеров целиком посвящается обзорам. Содержит много информационных материалов и статей общего характера в разделе, страницы которого имели раньше индекс А (125А, 360А и т.п.). Среди всех журналов по аналитической химии «*Analytical Chemistry*» имеет наивысший импакт-

фактор. Этот показатель характеризует отношение числа цитирования статей, опубликованных в журнале, к общему числу напечатанных журналом статей. Так, импакт-фактор, равный 3, означает, что на каждую опубликованную статью ссылались в среднем 3 раза. «Analytical Chemistry» — авторитетный журнал, в полной мере освещающий основные направления современной науки о химическом анализе и служащий образцом с точки зрения уровня публикаций. Для него в последние годы характерен акцент на анализ биообъектов и экологических объектов (этим двум группам посвящается около 70 % всех статей). Немало публикаций по анализу лекарств, пищевых продуктов, методам обнаружения взрывчатых, отравляющих веществ и наркотиков. Почти нет (или очень мало) статей по анализу геологических объектов, металлов и сплавов, полупроводников и веществ высокой чистоты.

*Analytica Chimica Acta* — международный журнал издательства Elsevier (Amsterdam). В год публикуется несколько томов, по 4 выпуска в томе. Это один из наиболее авторитетных журналов. Для этого журнала характерен акцент на общетеоретические вопросы, проточные и математические методы.

*The Analyst* — издается с 1876 г. Королевским химическим обществом Великобритании, но по существу тоже является международным. В год выходит 12 номеров, составляющих один том.

*Analytical and Bioanalytical Chemistry* — первый в мире журнал по аналитической химии, созданный К. Р. Фрезениусом в 1862 г. под названием «Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie» (рис. 7.1). В 1990 г. журнал стал англоязычным и принял новое название — «Fresenius Journal of Analytical Chemistry». Нынешнее название введено с 2002 г., после слияния знаменитого немецкого журнала с французским журналом «Analusis» и испанским «Química analítica». Поэтому «Analytical and Bioanalytical Chemistry» многие считают главным европейским журналом по аналитической химии.

*Analytical Letters* — международный журнал, созданный для оперативного опубликования статей, оригинал-макеты которых делают сами авторы. Включает четыре раздела: химический анализ; хроматика; биоаналитическая химия; фармацевтический анализ. Третий раздел в оригинале имеет довольно странное название: «Bioanalytical Analysis». Журнал выпускается издательством «Taylor and Francis».

*Analytical Sciences* — издается на английском языке в Японии, в нем преобладают работы японских авторов.

*Chemia analityczna — Chemical Analysis* — в 2003 г. несколько химических обществ — Польское, Чешское, Словацкое, Венгерское и Словенское — решили издавать общий журнал по аналитической химии, базовым стал польский журнал «Chemia analityczna», выходящий с 1955 г. Название последнего было дополнено, а в состав редакционной коллегии и редакционного совета вошли представители указанных обществ. Выходит 6 номеров в год.

*Microchimica Acta* — издается с 1927 г. (длительное время носил название, отличающееся на одну букву: «Mikrochimica Acta»; название менялось и прежде). Журнал родился как австрийский, выпускается в Вене, но теперь является международным.

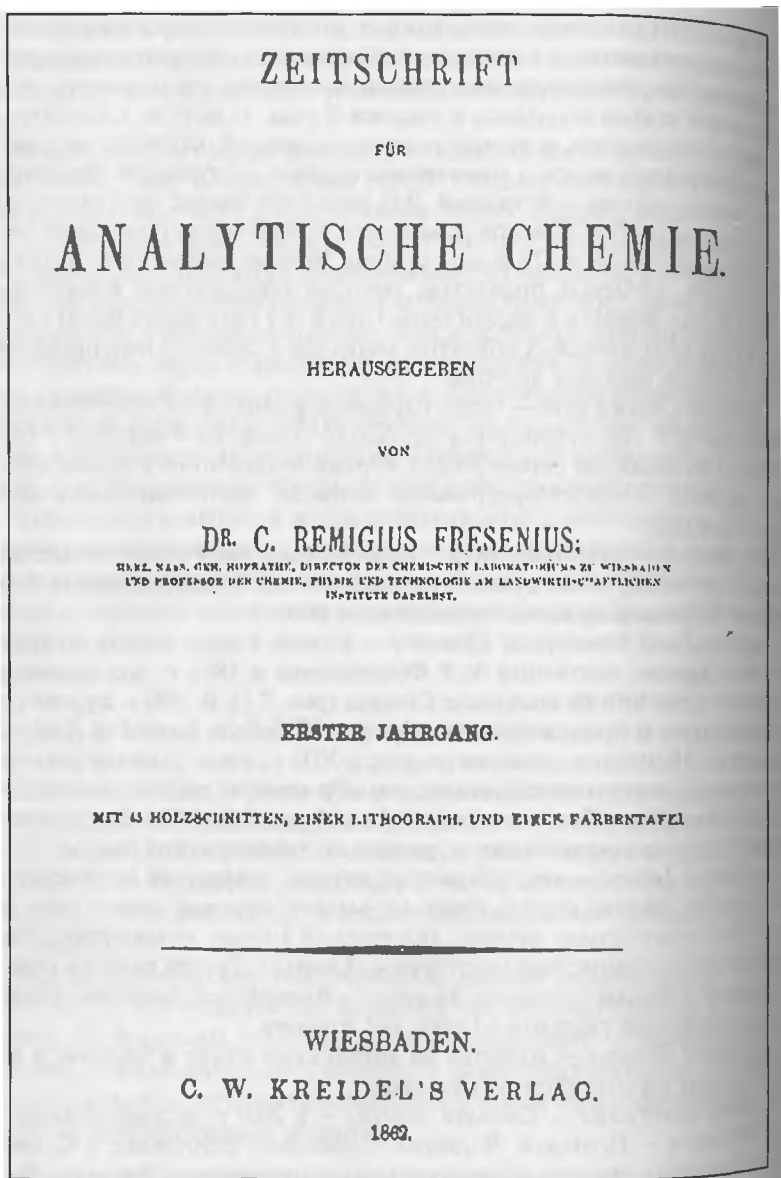


Рис. 7.1. Титульный лист первого номера журнала  
«Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie»

*Talanta* — международный журнал, издавался ныне не существующим издательством «Pergamon Press» (Великобритания). Выпускается раз -  
месяц. Здесь публикуется много работ из развивающихся стран.



*Trends in Analytical Chemistry* — публикует в основном короткие статьи информационного характера; занимает промежуточное положение между научными и «глянцевыми» журналами.

Можно назвать и другие периодические издания общепроаналитического характера: «Bunseki kagaku» — Япония (на японском языке), «Microchemical Journal» — США.

Естественно, наибольший интерес для российских аналитиков представляют отечественные журналы. Это выходящие в Москве «Журнал аналитической химии» и журнал «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». Менее универсальным, но весьма интересным является журнал «Аналитика и контроль», который несколько лет назад начал издаваться в Екатеринбурге.

*Журнал аналитической химии* — издается Российской академией наук с 1946 г. С 1994 г. параллельно выходит в двух версиях — на русском и английском языках, с 2005 г. статьи иностранных авторов и в русской версии печатаются на английском языке. Выходит 12 номеров в год. Создателем и первым главным редактором журнала был А. П. Виноградов, его заместителем — И. В. Тананаев, ответственным секретарем редакции — Д. И. Рябчиков. В состав первой редколлегии входили И. П. Алимарин, А. М. Дымов, М. Б. Нейман, В. Г. Хлопин и другие крупные специалисты. С 1963 г. главным редактором стал И. П. Алимарин, который проработал на этом посту до 1988 г., ответственным секретарем — А. И. Бусев. Членами редколлегии в 1963 г. стали: А. К. Бабко, Ю. А. Золотов, П. Н. Палей, А. П. Терентьев, З. Ф. Шахова, позднее — Б. Ф. Мясоедов, С. Б. Саввин. Академик А. П. Виноградов оставался членом редколлегии вплоть до своей смерти в 1975 г. В 1988 г. руководство АН СССР утвердило главным редактором журнала Ю. А. Золотова, заместителями главного редактора — Н. М. Кузьмина и Б. Ф. Мясоедова, ответственным секретарем — Г. М. Колесова. Существенно обновился и состав редколлегии. Со временем популярность журнала росла, увеличивался его объем, менялась структура, росло число публикуемых статей и индексы цитирования. Максимальный тираж (около 6 тыс. экз.) был достигнут в 1954—1956 гг.

Престиж научных журналов определяется не объемом номера и не тиражом, а другими факторами: прежде всего составом авторов и уровнем публикаций. Наукометрический анализ публикаций «Журнала аналитической химии» за первые 30 лет его существования был сделан А. Т. Пилипенко\*. Обзор важнейших научных публикаций за 50 лет был сделан в 1996 г. в юбилейном выпуске журнала. Н. М. Кузьмин и Ю. А. Золотов\*\* отметили наиболее интересные и оригинальные статьи, опубликованные в этом журнале; например, работы Н. П. Комаря по теории погрешностей, И. П. Алимарина и М. Н. Петриковой по ультрамикрoанализу, В. И. Кузнецова по теории действия органических реагентов и соосаждению с органическими коллекторами, К. Б. Яцимирского по кинетическим методам анализа. Интересный наукометрический анализ содержания журнала за последние годы выполнили В. Г. Березкин и Д. Б. Архипов (2002, № 7).

\* Пилипенко А. Т. // Журн. аналит. химии. — 1976. — Т. 31. — С. 1237.

\*\* Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А. // Журн. аналит. химии. — 1996. — Т. 51. — С. 6.

*Заводская лаборатория. Диагностика материалов* — издается с 1932 г. журнал ранее находился в ведении промышленных министерств (издательство «Металлургия»), в настоящее время независим. До 1990-х гг. журнал назывался «Заводская лаборатория». Выходит 12 номеров в год распространяется во многих странах. Журнал многопрофильный: помимо работ по анализу вещества публикует статьи по испытанию физических и механических свойств, математическим методам, метрологии и стандартизации, главное направление — контроль качества материалов. К работе в журнале в 1930-е гг. были привлечены виднейшие ученые-аналитики: Н. А. Тананаев, А. М. Дымов, А. П. Виноградов, Е. С. Пржевальский, Ю. Ю. Лурье, Ю. А. Клячко и др. Оптические методы анализа в журнале курировали крупнейшие физики-спектроскописты — Г. С. Ландсберг и С. Л. Манделъштам. Математические методы со временем заняли довольно большое место в журнале, в этом велика была роль крупного специалиста по математической статистике и метрологии В. В. Налимова. Большая статья по истории журнала была помещена к 70-летию его основания.

Журналов, посвященных отдельным областям аналитической химии выходит много; назовем лишь некоторые: «Journal of Chromatography», «Journal of Electroanalytical Chemistry», «Spectrochimica Acta», «Journal of Environmental Analytical Chemistry», «Journal of Automation in Chemistry». Список изданий, интересных для аналитиков, постоянно меняется: появляются новые журналы, некоторые издания объединяются, другие исчезают или изменяют названия; например, «Lab-on-a-Chip» и «Accreditation and Quality Assurance» (ACQUAL) — новые журналы; первый посвящен миниатюрным аналитическим приборам, второй — метрологии химического анализа. Немало статей аналитического направления публиковалось в «Журнале прикладной спектроскопии», «Химико-фармацевтическом журнале» и некоторых других отечественных периодических изданиях.

Относительно полный список журналов, публикующих статьи по аналитической химии и химическому анализу, помещен на сайте Научного совета РАН по аналитической химии (<http://www.rusanalytchem.org>). В Интернете можно получить оглавления этих журналов, а в некоторых случаях — и электронные копии статей.

Из общенаучных изданий помимо общеизвестных «Nature» и «Science» (они публикуют статьи по аналитической химии довольно редко) следует назвать русскоязычные «Доклады Российской академии наук» и «Вестники» крупнейших российских университетов, а также англоязычный журнал «Mendeleev Communications». Из реферативных журналов аналитической химии целиком посвящен британский журнал «Analytical Abstracts»; разумеется, статьи по этой науке реферируются и в «Chemical Abstracts», и в Реферативном журнале «Химия».

Аналитическая химия широко представлена в Интернете. Сегодня большинство ведущих журналов по аналитической химии имеют электронную версию, поддерживают собственные сайты. В Интернете есть информация о конференциях, свои сайты имеют общества и учреждения. Большой портал (его адрес см. выше) принадлежит Научному совету

у РАН по аналитической химии. Материалы общепрофессионального характера размещены на сайте <http://www.anchem.ru/>. Материал по хемометрике есть на сайте <http://www.chemometrics.ru/>, по электрохимическим методам анализа — на сайте <http://electrochem.cwru.edu/estir/>. Аналитики, специализирующиеся в области анализа объектов окружающей среды, могут найти для себя много полезного на сайтах: <http://www.iai.rssi.ru/rusw/ruswpage.htm>, <http://www.ecoanalytica.ru/>, <http://www.geocities.com/novedu>. Число «химико-аналитических» сайтов в Интернете измеряется уже сотнями. Довольно полный их перечень приведен А. Н. Панкратовым в «Журнале аналитической химии» (2006, № 6).

#### 7.4. Международные и национальные объединения аналитиков

Какой-либо всемирной организации профессиональных аналитиков не было и нет, однако некоторые международные организации химиков (и не только химиков) имеют отделения аналитической химии. Это прежде всего Международный союз теоретической и прикладной химии (International Union on Pure and Applied Chemistry — IUPAC), объединяющий химиков более 40 стран. Россию в этом союзе представляет Российская академия наук, а конкретно — Национальный комитет российских химиков при РАН. В IUPAC давно существует Отделение аналитической химии, много сделавшее для сбора разного рода констант, разработки и согласования терминологии, составления обзоров, выработки рекомендаций по представлению результатов в публикациях. Там всегда работали и работают советские (российские) аналитики. В разное время в Отделении аналитической химии IUPAC работали: И. П. Алимарин, А. К. Бабко, Ю. Г. Власов, Э. Э. Гельман, В. А. Даванков, Ю. А. Золотов, В. П. Колотов, Б. В. Львов, Б. Ф. Мясоедов, А. Т. Пилипенко, К. И. Попов, Г. И. Рамендик, С. Б. Саввин, Б. Я. Спиваков, Е. А. Терентьева, А. Р. Тимербаев, О. А. Шпигун, С. Н. Штыков, К. Б. Яцимирский и другие видные специалисты.

Далее — это Отделение аналитической химии (ОАХ, DAC) Европейской ассоциации химических и молекулярных наук (EuCheMS). До 2004 г. это объединение называлось Федерацией европейских химических обществ и других профессиональных организаций (ФЕХО, FECS). Указанное Отделение организует регулярные Европейские конференции по аналитической химии (Euroanalysis) и разрабатывает вопросы, связанные с преподаванием аналитической химии в европейских вузах. Под эгидой этой организации был подготовлен учебник, первое издание которого выпущено и в России\*. Наша страна представлена в EuCheMS

\* Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2 т. / под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г.-М. Видмера. — М.: Мир; Аст, 2004.

Российским химическим обществом им. Д. И. Менделеева и Научным советом РАН по аналитической химии.

Имеется аналогичная EuCheMS Федерация азиатских химических обществ; аналитики, входящие в эту федерацию, регулярно организуют Азиатскую конференцию по аналитической химии (Asianalysis). В какой-то мере роль координирующих организаций играют также более или менее постоянные оргкомитеты регулярно созываемых международных конференций, в том числе региональных (прежде — Международный микрохимический симпозиум, в настоящее время — Международный спектроскопический коллоквиум, Восточноевропейский симпозиум по атомной спектроскопии и многие другие).

Несколько международных объединений занимаются вопросами обеспечения качества анализа — метрологией, стандартизацией и т.д. Это Европейское сообщество аналитической химии (Eurochem) и СИТАС. Англиязычную аббревиатуру СИТАС можно перевести (условно) как «Кооперация по обеспечению единства измерений в аналитической химии». Эти организации формируют свои международные рабочие группы для выработки рекомендаций по отдельным актуальным проблемам. Например, одна из таких групп разработала рекомендации по оценке неопределённости результатов количественного химического анализа. Рекомендации были утверждены СИТАС (есть русский перевод)\*. В 2003 г. была создана рабочая группа по метрологии качественного анализа, появились и соответствующие рекомендации. Специалисты контрольно-аналитических лабораторий руководствуются также предписаниями Международной организации по стандартизации (International Standardization Organization — ISO).

В большинстве развитых стран созданы химические общества, а в них, как правило, — отделения аналитической химии. В некоторых странах (Япония, Австрия, Испания, Румыния и др.) созданы отдельные общества аналитической химии, находящиеся в различных отношениях с химическими обществами тех же стран. Кроме того, отдельные сообщества нередко имеют спектроскописты, в них входят и спектроскописты-аналитики; в некоторых странах образованы объединения хроматографистов, масс-спектрометристов, включающие и соответствующих специалистов-аналитиков.

Очень мощным является Американское химическое общество (АХО, ACS), созывающее множество конференций и издающее большое число журналов. Отделение аналитической химии АХО собирается дважды в год, во время сессий АХО (обычно в марте-апреле и в августе-сентябре, в разных городах). Во время сессий

---

\* Оценка неопределённости результатов количественного химического анализа. Рекомендации СИТАС / пер. с англ. под ред. Л. М. Конопелько. — СПб., 2003.

проводятся также краткие курсы для ознакомления с теми или иными методами и приборами, заседания редколлегий журналов и разного рода комиссий, комитетов и т.п. Членами АХО могут быть не только граждане США, но и иностранцы. Американское химическое общество и некоторые другие национальные общества избирают иностранных членов, что дает дополнительные возможности для международных контактов.

В США есть еще одно объединение — Ассоциация официальных химиков-аналитиков (АОАС), издающее журнал и тоже включающее некоторых аналитиков из других стран. В это объединение прежде всего входят аналитики, занимающиеся сельскохозяйственными объектами.

Японское общество аналитической химии проводит свои сессии, являющиеся по существу научными конференциями, два раза в год. В Китае деятельность химиков-аналитиков координирует Китайская академия наук. Отметим, что уровень исследований китайских аналитиков быстро возрастает.

В России аналитиков объединяет Научный совет РАН по аналитической химии (НСАХ). Хотя номинально этот совет состоит при Российской академии наук, он координирует аналитическую химию всей страны, во всяком случае — всю исследовательскую работу в этом направлении. Членами НСАХ являются ведущие аналитики, работающие в институтах РАН, высших учебных заведениях, отраслевых НИИ, в контрольных службах министерств и ведомств, отчасти в лабораториях крупных предприятий. Совет имеет 6 региональных отделений и около 30 предметных комиссий по общим вопросам аналитической химии (терминология, история и методология, преподавание и др.), по отдельным методам анализа (например, по электрохимическим методам) и по анализу важнейших объектов (например, по анализу минерального сырья). Совет собирается 1 раз в год на свои сессии. Совет координирует деятельность десятков научных и научно-производственных организаций, а также многих вузов. Так, сведения о результатах исследований в 2004 г. в НСАХ прислали 95 организаций. В исследованиях, которые курировал совет, принимало участие около 300 докторов и примерно 3 тыс. кандидатов наук. Утвержденный в 2004 г. сроком на пять лет новый состав Научного совета включает 180 ведущих специалистов-аналитиков России. В состав бюро НСАХ входят Ю. А. Золотов (председатель совета), Б. Ф. Мясоєдов, Ю. А. Карпов, Л. А. Грибов (заместители председателя), И. Н. Киселева (ученый секретарь) и ряд других специалистов.

Об истории НСАХ и его роли в развитии нашей науки в XX в. мы расскажем в гл. 8. В настоящее время деятельность НСАХ была и остается весьма многообразной: формирование стратегии развития аналитической химии, координация исследований в этой области и пропаганда ее достижений. Совет информирует анали-

тическую общественность о направлениях и результатах исследований в разных организациях, делает прогнозы развития аналитической химии на длительные периоды. Совет созывает многочисленные научные конференции, совещания и школы по общетеоретическим и прикладным проблемам аналитической химии (как общегосударственного, так и регионального масштаба). В начале 1990-х гг. под эгидой НСАХ были созданы две ассоциации — Ассоциация аналитических центров «Аналитика» (метрология, стандартизация, аккредитация лабораторий) и Эколого-аналитическая ассоциация «Экоаналитика». Обе ассоциации активно функционируют и в настоящее время. Часть российских аналитиков участвует в работе других советов, созданных РАН, — Научного совета по адсорбции и хроматографии, Научного совета по спектроскопии и т.п.

Научные советы по аналитической химии, во многом аналогичные НСАХ РАН и имеющие те же корни, функционируют и в других государствах СНГ; в частности, эффективно работает научный совет при Национальной академии наук Украины.

В нашей стране определенную организационную работу в рассматриваемой области проводило и проводит Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева, имеющее секцию аналитической химии. В последнее время под эгидой секции готовились специальные выпуски «Российского химического журнала» («Журнала Российского химического общества им. Д. И. Менделеева») посвященные аналитической химии.

## 7.5. Конференции, выставки, премии

**Деловые встречи.** Важнейшей формой научных коммуникаций аналитиков-исследователей и аналитиков-практиков наряду с журналами являются разного рода деловые встречи — семинары, симпозиумы, конгрессы, съезды, школы, курсы и конференции. Роль их огромна; они служат расширению кругозора, обогащают новым конкретным знанием, обеспечивают обмен опытом, дают возможность сопоставить, соотнести свои предположения и результаты с соображениями и результатами коллег (или конкурентов!). Существенное значение имеют также знакомства, личные контакты, особенно с выдающимися представителями своей научной специальности. В конференциях стараются участвовать и молодые, и начинающие; кстати, общение между этими двумя категориями людей, делающих науку, тоже необходимо; наука инвариантна по отношению к возрасту научных работников. Кстати, в аналитической химии недостатка в конференциях нет: есть недостаток времени и средств для участия в них!

Особенно важны и престижны международные конференции. Настоящая наука всегда интернациональна. Секретность и само

изоляция, которые были характерны для тех или иных стран в тот или иной период их истории, давали лишь временный выигрыш. Отчуждение от мирового сообщества профессионалов, разрыв международных корпоративных связей в конечном счете всегда приводят к отставанию и вырождению. Это относится даже к научным работам практической направленности и тем более справедливо в отношении исследований фундаментального плана. Поэтому обмен результатами, опытом, идеями, взаимная критика на межгосударственной основе — неперенный атрибут развития всех научных дисциплин, условие их успешного продвижения. Наиболее важными средствами общения ученых разных стран служат международные конференции, отчасти личные контакты, осуществляемые иным путем (переписка, взаимные посещения, обмен лекциями, участие в выставках и др.).

Одной из главных является Питтсбургская конференция и выставка по аналитической химии и прикладной спектроскопии (Pittcon), проводимая в США с 1950 г. специально для этой цели созданной фирмой (рис. 7.2). На конференцию и выставку, которые проводятся 1 раз в год в феврале — марте, собираются до 20—30 тыс. чел., причем обычно 600—800 участников из других стран. Всего 4—5 городов Соединенных Штатов способны принять такую армию энтузиастов (Новый Орлеан, Орландо, Чикаго, Нью-Йорк). Ведущие аналитики США и многих стран мира стараются участвовать в Pittcon. В Европе есть ученые, которых отталкивает в сильной степени выраженный коммерческий характер этой конференции и особенно выставки. Но хотели бы мы видеть выстав-



Рис. 7.2. Дворец конгрессов в Новом Орлеане, где проходили многие Питтсбургские конференции

ку, полностью отрешившуюся от коммерческого аспекта! Разве что выставка картин Рембрандта.

Другой крупной деловой встречей по аналитической химии в США является Eastern Analytical Symposium. Он был организован в 1959 г. и проводится ежегодно в ноябре (не было только в 1973, 1974, 1976 г.). Идея создать этот симпозиум родилась на фоне стремления сократить число мелких мероприятий по вопросам аналитической химии, которые проводились в районе Нью-Йорка. Симпозиум организовали две региональные секции Американского химического общества, четыре секции Общества прикладной спектроскопии и региональное Микрoхимическое общество. В 1973 г. была создана Федерация (американских) обществ аналитической химии и спектроскопии (FACSS), которая начала проводить свои ежегодные конференции тоже осенью и тоже на восточном побережье США. Поэтому, как уже сказано, несколько лет симпозиум не собирали. Однако в 1977 г. его восстановили, и с тех пор он проходит регулярно. Сначала симпозиум проводили в Нью-Йорке, затем в основном в городах штата Нью-Джерси. Эти мероприятия привлекают большое число специалистов; например на 24-м симпозиуме в 1986 г. было зарегистрировано 4 500 участников, было сделано 49 устных докладов, проведено 6 стендовых сессий (250 сообщений), в выставке приняло участие 160 фирм.

Те немногие европейцы, которых шокирует рекламный характер конференции Pittcon и вообще всё американское, могут участвовать в интересных и научно-строгих конференциях серии Euroanalysis. Они созываются обычно раз в два-три года в разных странах Старого света (табл. 7.1). На них собирается от 400 до 1 000 аналитиков, конечно, не только европейских. В научном отношении эти конференции, как правило, весьма важны и полезны. Примерно то же можно сказать и про Азиатские конференции по аналитической химии, хотя они и не приобрели такого авторитета, как Pittcon и Euroanalysis.

В июне 1997 г. в Москве успешно прошел Международный конгресс по аналитической химии, собравший более 400 участников из России, стран СНГ и 34 стран дальнего зарубежья, а в 2006 г. состоялся следующий такой конгресс — еще более высокого уровня. В России аналитической химии в целом посвящается конференция «Аналитика России», а также некоторые крупные региональные конференции, особенно «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Существенную роль играют также годовые сессии Научного совета РАН по аналитической химии, ранее (с 1976 г.) проводившиеся в форме научных конференций, а в 1993—2005 гг. приуроченные к различным конференциям.

До сих пор мы говорили о конференциях универсального типа, общепрофессиональных. Но гораздо больше проводится специализированных конференций аналитического профиля. Они нацелены



## Конференции серии Euroanalysis

Номер конференции	Время проведения	Место проведения	Число участников	Число докладов
I	28 августа — 1 сентября 1972 г.	Гейдельберг, ФРГ	450	118
II	25—30 августа 1975 г.	Будапешт, Венгрия	1 000	370
III	20—25 августа 1978 г.	Дублин, Ирландия	600	350
IV	23—28 августа 1981 г.	Хельсинки, Финляндия	750	300
V	26—31 августа 1984 г.	Краков, Польша	700	350
VI	7—11 сентября 1987 г.	Париж, Франция	700	500
VII	26—31 августа 1990 г.	Вена, Австрия	1 100	750
VIII	5—11 сентября 1993 г.	Эдинбург, Великобритания	650	650
IX	5—11 сентября 1996 г.	Болонья, Италия	700	695
X	6—11 сентября 1998 г.	Базель, Швейцария	412	453
XI	3—8 сентября 2000 г.	Лиссабон, Португалия	> 500	561
XII	8—12 сентября 2002 г.	Дортмунд, Германия	431	527
XIII	5—10 сентября 2004 г.	Саламанка, Испания	816	762

либо на группу методов (хроматография, спектроскопия, электроанализ и т.д.), либо на группу объектов (например, International Symposium on Environmental Analytical Chemistry), либо на определенную аналитическую проблему (обеспечение качества анализа, миниатюризация, компьютеризация анализа, хеометрика и др.). В Москве не раз проводились крупные международные встречи химиков-аналитиков того или иного профиля. В 1988 г. была организована Международная конференция по экстракции. В 1990 г. проведена XI Международная конференция по аналитической атомной спектроскопии «КАНАС», в 1995 г. — V Международный симпозиум по кинетическим методам анализа. Совместно с иностранными учеными проходят семинары и симпозиумы. Эти мероприятия меньше по численности участников, чем конференции, но они не менее интересны. Так, с 1982 г. каждые два года в течение 20 лет проходили российско-японские, а с 1991 г. — российско-германо-украинские симпозиумы («АРГУС»).

Из многочисленных профилированных всероссийских конференций можно назвать конференции по электрохимическим методам, рентгеновским методам, хроматографии, анализу объектов окружающей среды, аналитическим приборам, органическим аналитическим реагентам, а также симпозиумы по тест-методам. Большая часть этих конференций организуется НСАХ, конференции по хроматографии — чаще всего Научным советом РАН по адсорбции и хроматографии. На Урале регулярно проходит крупная Уральская конференция по спектроскопии.

Роль подобных мероприятий в стимулировании развития отдельных направлений аналитической химии весьма велика. На конференциях, организуемых НСАХ, регулярно рассматриваются состояние теории и практики отдельных методов аналитической химии, тенденции развития методов, их аппаратное обеспечение. Здесь подводят итоги работы и ставят новые задачи. За годы работы Научного совета и его комиссий было организовано огромное число таких мероприятий. На постоянной основе работают региональные семинары по аналитической химии: Московский семинар по аналитической химии, проводимый в ГЕОХИ РАН с 1963 г., Московский семинар по анализу объектов окружающей среды (на базе кафедры аналитической химии МГУ им М. В. Ломоносова), семинары в Нижнем Новгороде, Казани, Саратове и других городах.

Аналитики-исследователи не могут замыкаться в рамках своей науки и даже в рамках химии. Успех творческой деятельности во многом определяется способностью взаимодействовать с другими областями знания, умением перебрасывать туда мостики, руководствуясь целями аналитической химии. Общение с «соседями» должно идти, как говорят философы, не только на субъект-объектном уровне (чтение литературы, знакомство с аппаратурой), но и на субъект-субъектном, межличностном уровне. В частности, путем участия в «чужих» или междисциплинарных конференциях. Замечательную возможность для общения ученым дают Менделеевские съезды по химии. Они проходят регулярно, примерно один раз в пять лет. В работе съездов участвует несколько тысяч специалистов, много зарубежных гостей. На этих съездах наша наука занимает достойное место.

**Выставки.** Химики-аналитики всегда заинтересованы в новинках приборостроения, а также в общелабораторном оборудовании, новых книгах, реактивах, методиках, стандартных образцах и т.п. Знакомиться с новинками лучше всего на специализированных выставках. Выше уже говорилось о выставке приборов и многого другого, необходимого аналитикам, проводимой в рамках конференции Pittcon. Трудно сказать, выставка проводится при конференции или конференция при выставке. Здесь демонстрируются преимущественно новые приборы, технические решения,

особенно уже коммерциализированные; иногда в докладах общаются и оригинальные идеи. Грандиозные выставки того же типа проводятся и в Европе. Так, выставка Analytica в Мюнхене проводится каждые два года, начиная с 1968 г., причем масштабы ее растут. На выставке демонстрируются измерительные аналитические приборы, общелабораторное оборудование, реактивы, стандартные образцы, посуда, разные аксессуары и расходные материалы, а также литература. Успех, достигнутый в Мюнхене, поощрил организаторов на проведение выставок примерно под тем же названием в Китае и Индии. Если мюнхенская выставка Analytica проводится по четным годам, то по нечетным та же компания и в том же месте организует выставку Bioanalytica, тоже очень большую. Отметим, что в последние годы на Pittcon и на выставке Analytica можно видеть стенды некоторых российских фирм.

Довольно крупная выставка того же типа теперь организована и в России. Международная выставочная компания (MVK) при участии Научного совета РАН по аналитической химии, ряда других государственных организаций и общественных объединений ежегодно проводит в московском парке «Сокольники» выставку AnalyticaExpo. В 2003 г. в ней приняли участие 130 фирм, в 2004 г. — уже 186. Число посетителей превысило 10 000. Во время выставки проходит ряд научных семинаров, на которые оргкомитет специально приглашает докладчиков, в том числе из других стран.

**Нобелевские премии аналитикам.** Достижения ученых-аналитиков в XX в. были неоднократно отмечены престижными международными наградами, в частности Нобелевскими премиями (табл. 7.2). Это были премии по химии, реже — по физике или по физиологии и медицине. Среди лауреатов — ученые из разных стран, с разным базовым образованием и различными исследовательскими интересами.

Первой премией, которая была присуждена за чисто аналитическую работу, обычно считают премию по химии 1923 г. Ее получил австрийский химик-аналитик Фриц Прегль за разработку методов микроанализа органических веществ. Однако еще раньше — в 1922 г. — Нобелевской премии по химии был удостоен английский физик и химик Ф.Астон за открытие изотопов нерадиоактивных элементов, а также за разработку метода, который позволил обнаруживать эти изотопы. В решении Нобелевского комитета указано, что Ф.Астон добился успеха «с помощью им же изобретенного масс-спектрографа». Подчеркнем, что Ф.Астон был не просто изобретателем,



Фриц Прегль  
(1860—1930)

Таблица 7.2

**Нобелевские премии, полученные за развитие методов анализа  
и за их применение к исследованию различных объектов**

Год	Вид премии	Лауреат	Страна	Метод анализа
1922	По химии	Ф. У. Астон	Англия	Масс-спектрометрия, изотопный анализ
1923	По химии	Ф. Прегль	Австрия	Элементный анализ органических веществ (микрометоды)
1930	По физике	Ч. В. Раман	Индия	Спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская)
1943	По химии	Д. Хевеши	Венгрия	Изотопные методы, нейтронно-активационный анализ
1948	По химии	А. В. Тиселиус	Швеция	Электрофоретический и адсорбционный анализ белков
1952	По химии	А. Мартин, Р. Синдж	Англия	Распределительная хроматография
1958	По химии	Ф. Сенгер	США	Структурный анализ белков
1959	По химии	Я. Гейровский	Чехословакия	Полярография
1961	По физике	Р. Мёссбауэр	Германия	Гамма-резонансная спектроскопия
1972	По физиологии и медицине	Р. Портер, Д. Эдельман	Англия, США	Химический анализ и определение структуры антител (иммуноглобулинов)
1977	По физиологии и медицине	Р. С. Ялоу	США	Радиоиммунный анализ
1980	По химии	У. Гилберт, Ф. Сенгер	США	Структурный анализ нуклеиновых кислот
1981	По физике	К. Зигбан	Швеция	Электронная спектроскопия высокого разрешения (исследование поверхности)
1991	По физике	Р. Р. Эрнст	Швейцария	Двумерная ЯМР-спектроскопия

Год	Вид премии	Лауреат	Страна	Метод анализа
2002	По химии	Дж. Фенн, К. Танака	США, Япония	Масс-спектрометрия биополимеров (электрораспыление, лазерная десорбция)
2002	По химии	К. Вютрих	Швейцария	ЯМР-спектроскопия белков

а одним из основателей важнейшего метода анализа — метода масс-спектрометрии (см. гл. 4).

К аналитической химии, вне всякого сомнения, относятся общеизвестные методические работы нобелевских лауреатов в области химии: шведа А. Тиселиуса (1948), англичан А. Мартина и Р. Синджа (1952), чеха Я. Гейровского (1959). О работах Ярослава Гейровского в области полярографии в этой книге уже неоднократно рассказывалось. Арне Тиселиус получил премию «за исследование электрофореза и адсорбционного анализа, особенно за открытия, связанные со сложной природой сывороточных белков». По существу речь шла о разработке методов фронтальной хроматографии и электрофореза и их применении для разделения и идентификации белков. Один из крупнейших аналитиков XX в. Арчер Мартин и его молодой сотрудник Ричард Синдж разработали несколько вариантов распределительной хроматографии, а также создали первую теорию хроматографического разделения веществ («теорию тарелок»). Как и работы А. В. Тиселиуса, исследования А. Мартина и Р. Синджа опирались на фундаментальное открытие М. С. Цвета, создателя хроматографии, и развивали этот метод разделения и определения веществ.

Премия по химии венгерскому ученому Д. Хевеши была присуждена в 1943 г. «за работу по использованию изотопов в качестве меченых атомов при изучении химических процессов». Казалось бы, это достижение лежит в стороне от нашей науки. Однако метод меченых атомов, о котором мы рассказывали в гл. 4, имеет большое значение для химического анализа. С помощью меченых атомов контролируют полноту извлечения определяемых веществ в ходе пробоподготовки. Д. Хевеши был одним из основных создателей нейтронно-активационного и рентгенофлуоресцентного анализа. Таким образом, Д. Хевеши был не только радиохимиком, но и крупным аналитиком.

Несколько крупных методических работ были удостоены Нобелевских премий по физике. Индийский ученый Ч. В. Раман получил такую премию «за работы по рассеянию света и за открытие эффекта, названного в его честь». В то время (1930) раман-

эффект еще не применяли в анализе. Однако позднее рамановская спектроскопия стала надежным способом идентификации органических соединений и даже способом количественного анализа их смесей. Молодой физик Рудольф Мёссбауэр получил премию 1961 г. «за исследование резонансного поглощения гамма-излучения и открытие в этой связи эффекта, носящего его имя». Премия по физике 1981 г. была присуждена шведскому физику К. Зигбану «за вклад в развитие электронной спектроскопии высокого разрешения». В аналитической литературе созданный К. Зигбаном метод получил название «электронной спектроскопии для химического анализа» (ЭСХА). Это один из мощных методов анализа поверхности, а также метод определения энергии связи атомных электронов.

Премия по физиологии и медицине 1977 г. была присуждена американке Розалин Ялоу «за развитие радиоиммунологических методов определения пептидных гормонов». Иммунологические методы ныне широко используют в практике клинического анализа. Правда, радиоиммунный метод занимает теперь довольно скромное место, преимущественное развитие получили другие варианты иммуноанализа.

Целый ряд «химико-аналитических» Нобелевских премий получили в конце XX в. специалисты в области биохимии и молекулярной биологии. Об этих работах подробно рассказано в книге В. Чолакова «Нобелевские премии. Ученые и открытия» (М.: Мир, 1985). Речь идет о создании новых способов выяснения состава и структуры белков, а также нуклеиновых кислот и других биополимеров. Так, Нобелевская премия по химии 2002 г. присуждена за развитие методов идентификации и выяснения структуры биологических макромолекул. Получили премию трое ученых из разных стран. Методы, которые они разрабатывали, — это новые варианты масс-спектрометрии и ядерного магнитного резонанса.

Присуждение премии кому-либо из аналитиков и последующее обсуждение соответствующих работ делают более популярной не только тот или иной метод анализа, но и нашу науку в целом. Надо сказать, что Нобелевский комитет поощрял и поощряет принципиально новые, важные и интересные исследования независимо от того, носят ли они фундаментальный характер или прикладной. Конечно, получение или неполучение Нобелевской премии зависит не только от истинной значимости научной работы, но и от многих других факторов. Целый ряд крупных достижений химиков-аналитиков XX в. по разным причинам не получил заслуженного признания в виде Нобелевских премий. Можно, в частности, указать на работы И. Кольтгофа, Г. Шварценбаха, А. Уолша и Б. В. Львова. Не получили в свое время эту премию М. С. Цвет и Д. И. Менделеев. Поэтому не следует абсолютизировать значимость Нобелевских премий. Есть и другие — менее изве-

стные и менее разрекламированные, но не менее престижные для профессионалов формы признания заслуг конкретного ученого. Одной из таких наград является золотая медаль, учрежденная редакцией журнала «Talanta», она вручается за крупные достижения именно в области аналитической химии. Этой «высшей профессиональной награды химиков-аналитиков» удостоено и несколько крупных отечественных ученых. Свои премии учредили различные фирмы (например, «Merck»), а также национальные объединения химиков-аналитиков, в том числе ACS и ИСХ РАН. Премии ИСХ являются знаком общественного признания достижений и заслуг ученого-аналитика. Они вручаются в торжественной обстановке на сессиях совета. Такой награды в последние годы были удостоены С. Б. Саввин, А. Г. Стромберг, А. А. Туманов, А. Л. Якубович, Б. В. Львов, Л. Н. Москвин.

## 8.1. Химический анализ в России в XVIII—XIX вв.

**«Пробирное искусство». Возникновение лабораторий.** О проведении анализов в древней Руси известно очень немного. Естественно, проверять состав различных материалов было необходимо всегда, и на Руси этим занимались знахари-травники, красильщики, кузнецы; были даже особые специалисты-рудознаты. Приемы их работы не были записаны, поэтому ее химико-аналитические аспекты остались не изученными современной наукой. Как и в Западной Европе, первым этапом в развитии химического анализа стало «пробирное искусство», возникшее как отдельная отрасль металлургии и ставшее особым ремеслом. Начиная с XI в. в новгородских летописях упоминаются «узаконенные пробирщики» и «серебряники», которые должны были устанавливать «пробу» золота и серебра. Известно, что они применяли пробирный камень («оселок»), паяльную трубку, проводили пробные плавки.

«Пробирное искусство» не сводилось к определению драгоценных металлов. Пробная плавка медной руды позволяла оценить содержание в ней меди. Проводя растворение селитры в воде, определяли степень ее чистоты. Это было важно: нерастворимые примеси снижали качество черного пороха, получаемого из селитры. Первая «лаборатория» для испытания пороха появилась в XVI в. В источниках XVI—XVII вв. можно найти указания на проведение простейших химических анализов. В это время постепенно возникает русскоязычная терминология, связанная с проверкой состава веществ.

Надо отметить две специфические для России особенности первого этапа развития химии и химического анализа.

1. Химические знания были в основном эмпирическими, они не обобщались учеными. Каких-либо теоретических представлений в области химии создано на Руси не было. Были известны, но в отличие от стран Ближнего Востока и Западной Европы не были популярны идеи Аристотеля об элементах и их превращениях. По-видимому, не было у нас и алхимиков. Правда, заезжали западные алхимики — «изготовители золота», специалисты по ядам и противоядиям, но их деятельность противоречила российским традициям и осуждалась православной церковью. Поэтому остались на Руси алхимики недолго; вероятно, для некоторых из них



это пребывание закончилось трагически. Запрет на алхимические изыскания был снят лишь Петром I, который говорил: «Я ни мало не хую алхимиста, ищущего превращать металлы в золото..., для того, что изыскивая чрезвычайное, незапно изобретает многие побочные полезные вещи. Такого рода людей должно всячески олобять, а не презирать...»\*.

2. Анализ руд и других минералов в России редко проводился в порядке личной инициативы, он еще с XV в. был частью государственной программы поиска полезных ископаемых. В середине XVII в. опробование руд и минералов являлось функцией одного из важнейших государственных учреждений — Приказа большой казны. Оттуда на Урал, в Сибирь и в другие земли посылались рудознатцы и плавильщики для исследования состава местных руд. С 1700 г. по указу Петра I местные власти должны были отбирать и доставлять в столицу «для освидетельствования» пробы всевозможных минералов. Было указано: «...по осмотру брать на пробу каждой руды по два пуда и посылать в помянутый приказ».

В 1719 г. в Петербурге был создан особый государственный орган, который сегодня назвали бы, вероятно, Госкомитетом по геологии и горнорудной промышленности, а в петровскую эпоху называли коротко — Берг-коллегией. При этой организации в 1720 г. была создана испытательная лаборатория, в которой работали иностранные специалисты — минералоги и химики. Лаборатория анализировала доставляемые туда минералы и при преемниках Петра I. Результатом стало обнаружение и начало промышленной разработки ряда месторождений полезных ископаемых, особенно меди, серебра и золота. Именно с этой лаборатории и начинается история российской аналитической службы. Лаборатории при аптеках, вероятно, существовали и ранее, но химический анализ там не был основным делом.

Личный журнал Петра I содержит выписки из иностранных книг по химии и металлургии, записаны там и собственные наблюдения царя. Одна из записей касается способа различать сера-и мышьяксо-держащие оловянные руды: «Перво жечь так же, как и медную руду, и буде в ней арсеник, то пойдет дым, а буде сера, то дыму не будет»\*. Есть записи о способах проверки качества металлов, о металлургических и химических технологиях, дан чертеж «пробирочной печи». Несомненно, Петр I и сам проводил несложные анализы — проверял состав сплавов, особенно серебряных, а также сталей.

По-видимому, именно собственный опыт помог царю понять значение исследования состава веществ, подтолкнул его к созданию первой в мире централизованной системы сбора геологических образцов и изучения их химического состава.

\* Цит. по ст.: Золотов Ю. А. // Журн. аналит. химии. — 1998. — Т. 53. — С. 1125.

Идея государственной службы, контролирующей состав материалов, была реализована в России уже после смерти Петра. В 30-е гг. XVIII в. в Петербурге и Екатеринбурге были созданы испытательные лаборатории Монетного двора. В это же время появились заводские лаборатории, особенно на государственных («казенных») металлургических заводах Урала и Алтая, а иногда и на частных предприятиях. Сохранилось, например, подробное описание лаборатории Егожихинского медеплавильного завода (Пермь). В архивах можно найти требования к организации работы таких лабораторий, послужные списки руководителей. Описано небогатое оснащение (весы, паяльные трубки и т.п.). Известны даже некоторые методики, которыми пользовались первые российские химики-аналитики. Вначале методики заимствовали из практики европейских (преимущественно немецких) предприятий того же профиля. Постепенно они усовершенствовались или заменялись оригинальными. Так, на Нижнетагильском металлургическом заводе химик С. Скиндер в 60-е гг. XIX в. разработал достаточно точные и быстрые методики визуально-колориметрического определения серы, фосфора, углерода, марганца и других примесных элементов в чугунах и сталях (см. гл. 4, с. 113). Они были основаны на переводе определяемых элементов в окрашенные соединения и применении стандартной шкалы. Для повышения точности измерений С. Скиндер сконструировал приборы — цветомер и нефелометр. При определении примеси на уровне 0,5 % абсолютная погрешность не превышала 0,03 %.

В первом изданном в России руководстве по пробирному делу (И. Шлаттер, 1739) отмечается, что никто в Европе не может похвалиться искусством разделения до такой высокой степени чистоты золота и серебра, кроме России. Чтобы добиться этого, нужны были не только оригинальные технические приемы и методики анализа, но и хорошо подготовленные кадры. Руководителями заводских лабораторий были горные инженеры — выпускники Горного института, им помогали выпускники специальных «школ горнозаводских наук», а черновую работу вели обученные непосредственно в лабораториях служители (лаборанты). В начале XIX в. появились и «организационно-методические центры» технического анализа. В Екатеринбурге государством была создана «центральная химическая лаборатория», в петербургском Горном институте — пробирная лаборатория. Последняя контролировала работу периферийных лабораторий. Главной целью деятельности всех лабораторий было «улучшение и упрощение металлургических процессов посредством точных химических исследований проплавляемых руд и продуктов».

В начале XIX в. в России была создана и другая отраслевая система государственных аналитических лабораторий, ее курировало Министерство финансов. Во всех губернских городах были от-

крыты «пробирные палатки», при каждой из которых существовали хорошо оборудованные для своего времени лаборатории. Их задачей было определение пробы изделий из драгоценных металлов. В особом пробирном уставе были определены правила изготовления и торговли изделиями из драгоценных металлов, расписаны обязанности «пробиреров» и «пробирщиков», которых готовили в особых школах. В 1841 г. в Петербурге и Москве были организованы Главные пробирные палатки.

Высококвалифицированные специалисты-химики В. М. Севергин, Н. И. Иванов, В. В. Любарский разрабатывали для соответствующих лабораторий методики анализа, вели там свои исследования. Таким образом, российская школа аналитической химии складывалась в условиях взаимодействия с государственной службой, контролировавшей состав минерального сырья, металлов и сплавов.

**Творческое освоение западноевропейской химической науки. М. В. Ломоносов как химик-аналитик.** Эпоха петровских реформ характеризовалась не только заимствованием зарубежных технических достижений, но и усвоением теоретических знаний, в частности химических. Сам Петр I во время своих поездок в Западную Европу посещал химические лаборатории, наблюдал в Парижской академии химические опыты (их демонстрировал Н. Лемери), встречался с Г. В. Лейбницем, И. Ньютоном и другими видными учеными того времени, многих из них приглашал продолжать исследования в России. При создании Академии наук (1724—1725) была предусмотрена должность профессора химии, однако приглашаемые на эту должность иностранцы заметных научных результатов не достигли. Отчасти из-за объективных обстоятельств (в Академии долго не было химической лаборатории), отчасти из-за недостаточной квалификации приезжих. В 1745 г. первым российским академиком-химиком стал Михаил Васильевич Ломоносов, прошедший обучение в германских университетах. У М. В. Ломоносова были хорошие учителя, в частности известный немецкий химик и металлург И. Ф. Генкель из Фрайберга, последователь Э. Штала — т. е. сторонник теории флогистона. Химию М. В. Ломоносов всегда считал своей главной профессией, хотя современниками был признан в основном как поэт. Труды М. В. Ломоносова-химика были поняты и оценены немногими. До начала XX в. они оставались забытыми, и только в результате исторических изысканий Б. Н. Меншуткина выяснилась действительная роль М. В. Ломоносова в истории отечественной химической науки.

Михаил Васильевич Ломоносов — первый российский ученый-естествоиспытатель, поэт, литературовед, художник, просветитель. Первые исследования М. В. Ломоносова, судя по их изложению в его книге «Элементы математической химии», не отличались большим объемом (сказывалось отсутствие лаборатории), но были интересны по замыслу



Михаил Васильевич  
Ломоносов  
(1711 — 1765)

и хорошо продуманы. Экспериментальные работы он развернул в основном после создания в Санкт-Петербурге Химической лаборатории Академии наук (1748). Не очень большая по площади (150 м<sup>2</sup>) лаборатория была создана М. В. Ломоносовым по собственному проекту, оснащена необходимыми приборами, в частности точными весами, устройством для фильтрования под давлением, специальными печами и тягой. Основным методом работы стал химический (весовой) анализ. Руководитель лаборатории придавал особое значение чистоте реактивов и точности взвешивания.

В этой лаборатории систематически занимались студенты созданного при Академии университета. М. В. Ломоносов читал им лекции по физической химии, причем на русском языке, а не на латыни, что было в то время новшеством. Отметим, что подобную учебно-исследовательскую лабораторию, имевшую огромное значение для развития химии в Германии, Ю. Либих создал гораздо позднее М. В. Ломоносова. Правда, у М. В. Ломоносова было гораздо меньше учеников — максимум три слушателя. Именно в эти годы он пришел к мысли о неизменности суммарной массы реагирующих веществ и начал опыты по ее проверке. Ученик М. В. Ломоносова В. И. Климентьев, к сожалению, рано умерший, подготовил в 1754 г. диссертацию «Об увеличении веса, который некоторые металлы приобретают после осаждения». Его М. В. Ломоносов видел своим преемником и поручал ему все химико-аналитические работы. Развитию аналитических исследований помешали смерть В. И. Климентьева и отставка М. В. Ломоносова от лаборатории (1757). М. В. Ломоносов вскоре создал новую лабораторию у себя в доме, а затем еще одну — на стекольной фабрике в Усть-Руднице, но о результатах проведенных там исследований известно совсем мало. А в созданной Ломоносовым академической лаборатории на 2-й линии Васильевского острова позднее работали другие петербургские химики. До 1918 г. эта лаборатория (переведенная в другое здание и значительно расширенная) была единственным химическим научно-исследовательским учреждением Академии наук, а позднее послужила базой для создания ряда институтов.

М. В. Ломоносов хорошо понимал значение химического анализа. Во «Введении в истинную физическую химию» он отмечал, что для объяснения частных качеств тел и их изменений обязательно требуется познание их состава. Хорошо владея современным ему «пробирным искусством», М. В. Ломоносов лично выполнял многочисленные анализы, в том числе по заказам. Техника выполнения анализов была детально изложена им в учебнике «Первые основания металлургии или рудных дел» (1742, 1763). М. В. Ломоносов сам разрабатывал методики анализа. При этом он проводил четкое различие между растворением металлов в кислотах, которое сопровождается химическими изменениями, и рас-

творением солей в воде, при котором химические изменения, как он считал, не происходят. М. В. Ломоносова интересовал механизм кристаллизации и влияние разных факторов на растворимость осадков. Им была установлена связь концентрации раствора и температуры его замерзания. М. В. Ломоносов пытался также связать внешнюю окраску веществ с их химическим составом (задача, не разрешенная в полном объеме и поныне!).

К сожалению, наряду с признанием подлинных достижений и ярких прозрений гениального ученого, ему в XX в. приписывали и немало лишнего. Особенно в 1940—1950-е гг., когда все российское полагалось считать совершенно оригинальным и самым лучшим. Тогда в печати появлялись статьи типа «Ломоносов — основатель аналитической химии» (А. Х. Баталин). Авторы в целом очень хорошего советского учебника по аналитической химии (Ю. А. Клячко и М. М. Шапино), не приводя никаких аргументов, утверждали: «Количественный анализ был основан М. В. Ломоносовым в середине XVIII в.». Однако М. В. Ломоносов настолько велик, что не нуждается в подобных преувеличениях!

М. В. Ломоносов действительно сыграл определенную роль в развитии отечественной аналитической химии, но не ту, которую ему приписывали, а именно: создал первую в России научно-исследовательскую химическую лабораторию, в которой учил студентов началам химического анализа; применял микроскоп для идентификации солей (по-видимому, он делал это раньше А. С. Маргграфа, которого считают основателем метода микрокристаллоскопии); написал один из первых в России учебников по техническому анализу металлов, причем в своих книгах излагал начала «пробирного искусства», фактически не привлекая (в отличие от Т. Бергмана и других современных ему авторов) представлений о флогистоне, хотя был сторонником этой теории.

Вывод М. В. Ломоносова о постоянстве массы веществ в химических реакциях (1748) опирается не столько на экспериментальные данные (хотя и на них тоже), сколько на общепhilosophические соображения о неумиротворимости материи. М. В. Ломоносов был убежден в справедливости атомно-молекулярной гипотезы, верил в неизменность атомов в ходе химических реакций. Отсюда и вытекала его уверенность в постоянстве суммарной массы реагирующих веществ. Догадка была подтверждена известным экспериментом по прокаливанию металлов в запаянных ретортах (1756). Однако проверка была проведена на реакциях только одного типа. Этого было бы вполне достаточно для опровержения теории флогистона, но недостаточно для утверждения нового универсального закона. А. Л. Лавуазье независимо от М. В. Ломоносова доказал справедливость закона сохранения массы на множестве реакций разного типа. Он разгромил теорию флогистона и применил новый закон для теоретического обоснования элементного анализа органических соединений. Путем химического анализа А. Л. Лавуазье доказал также, что в ходе реакций элементы образуют новые соединения, но не переходят друг в друга. Поэтому именно его во всем мире считают единственным автором закона сохранения массы веществ, столь важного для аналитической химии как науки.

Несомненно, М. В. Ломоносов был одним из предшественников А. Л. Лавуазье, причем непосредственным и ближайшим. Намеченная им программа всестороннего физико-химического исследования реакций осаждения могла привести нашего соотечественника к доказательству закона сохранения массы веществ (до А. Л. Лавуазье) и теоретическому обоснованию весового анализа (до Т. Бергмана), но, к сожалению, программа эта не была реализована.

**Российские достижения в области химического анализа в конце XVIII — XIX вв.** В истории российской науки велика (хотя немногим известна) роль Т. Е. Ловица.

Товий Егорович (Иоганн Тобиас) Ловиц — химик и фармацевт, академик Петербургской академии наук (1793). Важнейшим его достижением было открытие адсорбции веществ из растворов. Он подробно изучил адсорбцию растворенных веществ древесным углем и предложил использовать такой уголь для очистки воды, спирта, водки, фармацевтических препаратов, органических соединений. Т. Е. Ловиц исследовал кристаллизацию солей из растворов, выявил оптимальные условия выращивания кристаллов, обнаружил явления пересыщения и переохлаждения растворов. Применяя микроскоп, он изучал формы кристаллов в связи с их составом и условиями получения. Даже собственноручно вылепил из воска несколько сот моделей кристаллов разных веществ и предложил проводить опознавание веществ, сопоставляя форму кристаллов с моделями из его коллекции (напомним, что фотографии тогда еще не было).

Т. Е. Ловиц создал оригинальный вариант микрокристаллоскопии: он рассматривал под микроскопом не осадки, а «соляные налеты» на стеклянных пластинках, полученные в строго определенных условиях. Т. Е. Ловиц собрал большую коллекцию таких «налетов». Этот вариант микрохимического анализа повышал надежность обнаружения веществ и требовал небольших количеств исследуемого материала.

Одновременно с зарубежными исследователями и независимо от них Т. Е. Ловиц выделил хром и стронций, описал свойства этих элементов. Были впервые проанализированы некоторые найденные в России и до того неизвестные минералы. Для их анализа Т. Е. Ловиц не только применял известные, но и разрабатывал свои методики; например, он предложил разлагать силикаты едкой щелочью. Т. Е. Ловиц окончательно установил отличие карбонатов от бикарбонатов, доказав, что избыток угольной кислоты в последних является их составной частью, а не механической примесью. Этим самым была внесена ясность в вопрос об отличии кислых солей от средних. Приготовив безводный (абсолютный) этиловый спирт, он использовал его для разделения солей бария и кальция; метод получил широкое распространение. Именно



Товий Егорович  
Ловиц (1757 — 1804)

Т. Е. Ловиц указал, что соли кальция окрашивают пламя в красный цвет, он предложил использовать этот эффект в качественном анализе.

Т. Е. Ловиц был одним из создателей титриметрического анализа (см. гл. 2): им был предложен оригинальный вариант метода нейтрализации (титрование уксусной кислоты раствором тартрата калия). В отличие от трудов многих российских ученых, в том числе М. В. Ломоносова, работы Ловица были хорошо известны его европейским коллегам, высоко оценивались ими.

Говоря об истории отечественной аналитической химии, нельзя не упомянуть труды академика В. М. Севергина (1765—1826). Он был минералогом, но много внимания уделял и химическому анализу, разработал новые методики обнаружения меди, марганца, хрома и других элементов. В. М. Севергин одним из первых применил метод визуальной колориметрии (стандартную шкалу окрасок); в частности, для определения железа в минеральных водах использовал реакцию с «кровавым щелоком» (1795), для определения меди — с аммиаком. Позднее эти методики применяли в заводских лабораториях.

Основатель термохимии и первооткрыватель каталитических свойств платины, академик Г. И. Гесс (1802—1850) много работ выполнил и как аналитик. Докторская диссертация его носила название: «Изучение химического состава и целебного действия минеральных вод России» (1825). Г. И. Гесс провел детальный анализ невской воды, разработал оригинальный метод элементного анализа органических веществ в токе кислорода (1838). На хорошем уровне поставил преподавание аналитической химии в Горном институте. В результате работ Гесса лаборатория Горного института стала основным в России научным и образовательным центром аналитической химии.

В списках первооткрывателей химических элементов (а для европейской науки XIX в. это были важнейшие химико-аналитические исследования) почти нет российских ученых. Исключение составляет К. К. Клаус, открывший в 1844 г. рутений и исследовавший его соединения. Он же предложил способы обнаружения и определения рутения и других платиновых металлов. За изучение этих металлов и открытие рутения ему была присуждена Демидовская премия. Одним из первых К. К. Клаус применил соединения платиновых металлов в качестве аналитических реагентов. Например, соединения палладия — для открытия иода, платинохлористоводородную кислоту — для открытия калия, соединения иридия и осмия — для открытия алкалоидов.



Карл Карлович  
Клаус (1796—1864)

Будущий член-корреспондент Петербургской академии наук Г. В. Струве (1822—1908) открыл в 1848 г. совместно с Г. Свандбергом известную реакцию обнаружения и определения фосфора с молибдатом аммония. Затем Г. В. Струве обнаружил, что сходную реакцию дает мышьяк, и разработал соответствующий метод обнаружения этого элемента. В 1853 г. Г. В. Струве издал «Химические таблицы, служащие для вычисления количественных разложений». Ему принадлежит метод определения очень малых количеств пероксида водорода с помощью диоксида свинца (1869).

Работавший в химической лаборатории Академии наук Ю. Ф. Фрицше (1808—1871) предложил в 1863 г. реактив на ароматические углеводороды —  $\beta$ -динитроантрахинон (реактив Фрицше).

Список отечественных исследователей XVIII—XIX вв. и перечень их достижений в области химического анализа можно было бы продолжить (А. А. Мусин-Пушкин, П. И. Евреинов, К. И. Раевский и др.).

Изложенный выше материал позволяет сделать некоторые обобщения.

1. История российской химической науки началась в XVIII в., и уже тогда появились имена, занявшие достойное место во всемирном биографическом справочнике химиков.

2. Исследования российских химиков были оригинальны, находились на уровне современных им западноевропейских аналогов. Они были основаны на применении химико-аналитических методов, более того — ученые развивали эти методы. Однако в рассматриваемый период в России не было создано новых аналитических методов, речь шла именно о развитии известных методов или о разработке частных методик. Это и породило распространенное, но ошибочное мнение, что в XVIII—XIX вв. в России вообще не было серьезных работ в области аналитической химии. Приведенные выше сведения указывают, что и в этот период вклад отечественных химиков в теорию и практику химического анализа был вполне заметным, хотя и не таким крупным, как вклад немецких, шведских или французских исследователей.

3. В развитии аналитической службы, а также в создании Академии наук и вузов в России государственная власть играла важнейшую роль, куда большую, чем в Европе. Научные исследования финансировались государством в основном через Академию наук. Царские чиновники не пытались определять направления исследований ученых даже в такой прикладной отрасли науки, как аналитическая химия или непосредственно контролировать деятельность ученых. Однако финансирование было весьма скудным, а бюрократизм и ограниченность чиновников создавали немало препятствий для организации исследований.



4. В отличие от европейских стран, где научные исследования в области химического анализа развивались преимущественно в университетах, в России они проводились преимущественно в Академии наук (и в академических институтах, по мере создания последних). Университеты и другие вузы в России возникли позже Академии наук и в XVIII—XIX вв. не играли такой значительной роли в развитии аналитической химии, как в Европе.

5. В XVIII—XIX вв. в России химико-аналитические задачи ставили и решали попутно, они возникали в ходе основных исследований ученых, относящихся к другим областям науки. Действительно, никто из перечисленных российских исследователей не занимался, подобно Т. Бергману или К. Р. Фрезениусу, только аналитической химией, никого из них нельзя назвать профессиональным химиком-аналитиком. В XIX в. в России вообще не было профессиональных аналитиков; точнее, не было исследователей, для которых аналитическая химия была бы основной сферой деятельности.

Например, К. А. Тимирязев (1843—1920) в 1871 г. защитил магистерскую диссертацию «Спектральный анализ хлорофилла», сконструировал автоматическую пипетку-ванну (1868), микроэвдиометр. Знаменитый французский химик М. Бертло сказал однажды К. А. Тимирязеву, что каждый раз, когда Климент Аркадьевич приезжает (1870, 1877, 1884), он привозит новый метод газового анализа, в тысячу раз более чувствительный. Однако главные научные достижения Тимирязева лежат в области физиологии растений. Его химико-аналитические работы были необходимы, чтобы обеспечить решение основной задачи — количественного исследования процессов фотосинтеза. Другим примером может быть деятельность академика Ф. Ф. Бейльштейна (1838—1906). Он знаменит как основатель многотомного справочника по органической химии. Однако Ф. Ф. Бейльштейн выполнил и ряд интересных химико-аналитических исследований, в этой области была выполнена и его докторская диссертация. В 1872 г. он открыл простой и быстрый способ обнаружения галогенов в органических соединениях. В основе метода, называемого «пробой Бейльштейна», лежит способность оксида меди оказывать на галогенопроизводные разрушительное действие, сопровождающееся выделением галогеноводородов и галогенидов меди. Эти летучие продукты окрашивают пламя газовой горелки в яркий зеленый цвет, что позволяет «открывать» присутствие галогенов. Всего Ф. Ф. Бейльштейн опубликовал свыше 20 статей химико-аналитического характера, а также учебник по аналитической химии, не раз переиздававшийся в России и за рубежом. При этом он считал себя не аналитиком, а химиком-органиком. Во второй половине XIX в. это было престижнее.

Напротив, Д. И. Менделеев рассматривал аналитическую химию как науку, которая по своему значению не уступает ни органической, ни теоретической химии. Чтобы стать химиком, следует, по его мнению, усвоить три важных отрасли химии: аналитическую, органическую и теоретическую. Д. И. Менделеев отмечал, что все они одинаково важны и

имеют общий фундамент: свойства элементов и их соединений. Более того, он писал, что главную помощь для самостоятельного, а потому наиболее верного и полного развития пусть ищут начинающие... в изучении и в практических работах по аналитической химии. К сожалению, о роли Д. И. Менделеева в отечественной аналитике мало кто знает. А ведь он стажировался у Р. Бунзена, исследовал спектры металлов. Потом уже, будучи известным ученым, лично выполнял анализы руд, даже руководил группой химиков, проводивших анализы почв и удобрений. И Периодический закон, и гидратная теория растворов, и другие достижения великого ученого в значительной степени основаны на результатах множества анализов, выполненных в разное время, разными методами и разными исследователями. Надежность соответствующих данных, часто противоречащих друг другу, необходимо было оценивать и сопоставлять, а для этого требовались опыт, эрудиция и интуиция, характерные именно для аналитиков-профессионалов. У Д. И. Менделеева такие качества были выражены в полной мере, и он умел передавать их своим ученикам. Так, В. Е. Павлов, заведовавший после учебы у Д. И. Менделеева и А. М. Бутлерова аналитической лабораторией в Московском высшем техническом училище, разработал оригинальный метод элементного анализа органических веществ (в запаянной трубке, с использованием хромовой и иодноватой кислот). В 1900-е гг. Д. И. Менделеев как директор Главной палаты мер и весов занимался преимущественно метрологией. В частности, он решал вопрос о связи точности взвешивания и чувствительности весов, совершенствовал конструкции аналитических весов и методики взвешивания, развивал математическую теорию измерений. Сближение аналитической химии и метрологии в конце XX в. привело к новому пониманию этих исследований Менделеева, важных для развития метрологии химического анализа.

**Роль аналитической химии в российской химической науке.** В XVIII в. в только что возникшей российской химической науке аналитическая химия не занимала того ведущего положения, как в западноевропейской науке. Да и в XIX в., вплоть до самого его конца, российские достижения в области аналитической химии выглядят относительно скромными — на фоне работ Менделеева, Зинина и других знаменитых химиков. В России того времени аналитика не была ведущей химической наукой и не пользовалась особой популярностью. Тому есть несколько причин.

**Экономические факторы.** Россия существенно отставала по уровню развития химической промышленности от западноевропейских стран (вначале от Франции и Англии, потом от Германии). Так, производство анилиновых красителей, в основе которого лежит открытая в России реакция Зинина (получение анилина из нитробензола), в самой России налажено не было. Красители, лекарственные препараты, фотоматериалы, химические реактивы и многое другое мы импортировали. Поэтому спрос на высококвалифицированных профессионалов-аналитиков в царской России был невелик. Заказы отечественной промышленности на

новые методики химического анализа, столь характерные для зарубежных стран, были редким исключением.

*Конкуренция смежных областей науки.* Россия опоздала с развитием химии, фактически пропустила «химико-аналитический» период в истории этой науки. Ведущими направлениями исследований в России сразу стали, как и на Западе в это время, органическая химия и затем — физическая химия. Параллельное и до определенного момента независимое развитие этих отраслей химии было охарактеризовано в гл. 3. Те же тенденции наблюдались и в российской науке. Так, петербургские физикохимики изучали связь свойств веществ с их составом. Здесь линия исследований, начатая еще М. В. Ломоносовым, была продолжена Т. Е. Ловицем (адсорбция) и Г. И. Гессом (термохимия). И далее она шла к Д. И. Менделееву, Д. М. Коновалову, И. А. Каблукову (теория растворов), Н. Н. Бекетову (электрохимия), Н. С. Курнакову (физико-химический анализ)\*. Работы этих российских ученых тесно переплетались с работами западноевропейской школы физикохимиков. Традиционным для российских физикохимиков подходом стало изучение свойств веществ без их разложения, без препаративного выделения продуктов реакций. О природе сложных объектов и механизме их превращений они старались судить на основании зависимостей «состав — свойство».

Химики-органики преимущественно изучали взаимосвязь «структура — свойство», в частности связь структуры молекул с реакционной способностью. Эта линия исследований в России идет от А. М. Бутлерова к А. П. Бородину, В. В. Марковникову, А. М. Зайцеву; а затем к А. Е. Арбузову, А. Н. Несмеянову и другим выдающимся органикам XX в. Составу органических веществ, а следовательно и их анализу, уделялось меньшее внимание, чем структурным факторам. Следует подчеркнуть, что в XIX в. и даже в начале XX в. анализ органических веществ многие химики считали не частью аналитической химии (последнюю ограничивали элементарным анализом неорганических веществ), а частью органической химии. Анализом успешно занимались многие химики-органики, начиная с А. Н. Воскресенского (1809—1880). Он изучал природные соединения, выяснил состав хинной кислоты и хинина, выделил теобромин и ряд других соединений. Как и Н. Н. Зинин, он был учеником Ю. Либиха и многое унаследовал от этого великого ученого — одновременно органика и аналитика.

---

\* Не следует путать похожие термины: физико-химические методы анализа (ФХМА) и физико-химический анализ (ФХА). Физико-химический анализ — это исследование диаграмм состав—свойство, т.е. область физической химии. Вначале он не имел прямого отношения к аналитике. Напротив, ФХМА развивались как часть аналитической химии совершенно независимо от ФХА. Плодотворное сближение ФХА и ФХМА началось лишь в 1940-е гг. (А. К. Бабко, И. В. Тананаева).

Аналитическая химия в России не имела таких славных традиций и не могла конкурировать с другими химическими науками при выборе талантливыми студентами своей научной специализации. Выдающиеся достижения аналитической химии начали появляться в России лишь тогда, когда две охарактеризованных выше линии исследований пересеклись при решении химико-аналитических задач. Это произошло на рубеже XIX и XX в. и, по-видимому, впервые проявилось в ходе целенаправленного синтеза и применения органических аналитических реагентов. Данное научное направление стало традиционным именно для российской аналитической науки. Полностью оно было развито уже в советский период. В исследованиях органических реагентов надо было изучать их структуру, выявлять состав их соединений с металлами, исследовать кинетику и равновесия соответствующих реакций. Таким образом, складывался треугольник «состав — структура — свойства», характерный для современных исследований в области аналитической химии.

Началом нового этапа можно считать 1885 г., когда химик-органик М.А. Ильинский предложил (вместе с немецким исследователем Г.Кнорре) способ отделения кобальта от никеля с помощью 1-нитрозо-2-нафтола. Этот органический реагент образует осадки с обоими металлами, но в случае никеля осадок растворим в соляной и серной кислотах, а в случае кобальта осадок нерастворим, что и позволяет отделить никель от кобальта. Было также показано, что с помощью 1-нитрозо-2-нафтола можно отделить железо от марганца, хрома, никеля и других металлов. Благодаря исследованиям М.А. Ильинского и Г.Кнорре 1-нитрозо-2-нафтол начали широко применять в аналитической химии. Уже в 1897 г. в немецком журнале «Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie» был напечатан обзор множества работ разных авторов по применению 1-нитрозо-2-нафтола. Позднее было показано, что с металлами этот реагент образует устойчивые комплексные соединения.

Еще до М.А. Ильинского и Г.Кнорре профессор Московского высшего технического училища П.Н. Ахматов детально исследовал ксантогенаты в качестве аналитических реагентов (1870-е гг.). Он показал, что с их помощью можно определять медь, никель и кобальт. В своей монографии о ксантогенатах (1874) П.Н. Ахматов подчеркнул, что наибольший интерес представляет реакция на молибденовую кислоту. К сожалению, эти работы были забыты; Ф.Файгль, например, писал, что реакция ксантогенатов на молибденовую кислоту предложена С.Малованом в 1914 г. Очень большое значение для истории нашей науки имело открытие реакции никеля с другим органическим реагентом — диметилглиоксимом (Л.А. Чугаев, 1905). Мы уже рассказывали об этих работах в гл. 3 (см. с. 86—89).

Важной областью исследований отечественных аналитиков стал в XX в. хроматографический анализ. Как и в предыдущем случае, здесь просматриваются отчетливые связи и с органической химией (исследование смеси органических веществ разной структуры), и с физической химией (изучение и использование адсорбционных явлений). Разумеется, достижения российских аналитиков XX в. не исчерпываются исследованиями в области органических реагентов и хроматографии. Успешно развивались и те научные направления, которые не были прямо связаны с органической или физической химией.

## 8.2. Предпосылки и условия развития отечественной науки в XX в.

В целом XX в. стал для российской аналитической химии гораздо более «урожайным», чем два предшествующих. Отчасти потому, что теоретические исследования оказались более тесно связанными с работой контрольно-аналитических лабораторий, ученые непосредственно участвовали в решении важнейших общегосударственных проблем — научно-технических, экономических и даже военно-политических. Они добились больших успехов в области хроматографического и спектрального анализа, потенциометрии и вольтамперометрии, экстракционного концентрирования микропримесей, кинетических методов анализа, масс-спектрометрии, химической метрологии, а также во многих других областях. Сопоставляя достижения химиков-аналитиков разных стран, можно утверждать, что в XX в. российская аналитическая химия вышла в ряды признанных лидеров. Безусловно, развитие любой частной науки в той или иной стране необходимо рассматривать, учитывая как историю науки в целом, так и историю данной страны. Целесообразно еще до рассмотрения конкретных научных проблем или отдельных достижений отечественных аналитиков напомнить о некоторых факторах, определявших развитие нашей науки в XX в.

**Влияние общенаучных факторов.** Важным фактором, во многом определившим развитие аналитической химии в XX в., стала революция в физике. Как известно, начало XX в. было отмечено открытием радиоактивности и рентгеновских лучей, исследованиями строения атомов и молекул, созданием теории относительности и квантовой механики, а также развитием электротехники, средств связи и точных измерительных приборов. Достижения физики и техники прямо или косвенно влияли на развитие аналитической химии, особенно физических методов анализа. С одной стороны, физики и инженеры ставили перед аналитиками новые задачи, принципиально не решаемые классическими ме-

тодами; например, разработка способов изотопного анализа или точное определение содержания микропримесей в высокочистых материалах. С другой стороны, аналитики использовали достижения физиков и инженеров для создания новых приборов и новых методов анализа (например, нейтронно-активационного или масс-спектрометрического). Середина XX в. была ознаменована практическим использованием ядерной энергии и первыми космическими полетами, следствием чего стало резкое повышение престижа науки, особое внимание общества к естественно-научным исследованиям. Как писал поэт Б.А. Слуцкий: «Что-то физики в почете, что-то лирики в загоне. Дело не в простом расчете, дело в мировом законе!». Новые задачи перед аналитиками выдвигали и интенсивно развивавшиеся во второй половине XX в. биология (в частности, молекулярная биология, биохимия), экология и медицина. Достижения этих наук также вели к появлению новых методов анализа (ферментные методы, иммуноанализ, использование индикаторных организмов), хотя и в меньшей степени, чем достижения физики и техники. Последние десятилетия XX в. ознаменовались появлением компьютеров и информационных технологий, существенно изменивших само мышление исследователей. Компьютеры оказались исключительно важным фактором в развитии аналитической химии. Во-первых, компьютер стал средством хранения и распространения информации, особенно при поиске необходимой методики анализа или справочных данных (через Интернет). Во-вторых, компьютеры обеспечили проведение сложных расчетов (например, при установлении строения молекул). В-третьих, компьютеры стали средством автоматического управления приборами, средством регистрации, обработки и даже интерпретации аналитического сигнала (см. гл. 6, с. 232 — 234).

**Условия развития отечественной науки.** Перечисленные выше общенаучные факторы одинаково влияли на развитие аналитической химии во всех странах мира. А вот особенности развития аналитической химии в нашей стране в XX в. определялись внутренними специфическими факторами: некоторые из них способствовали быстрому развитию науки, другие замедляли его, третьи меняли его направление. С нашей точки зрения, при рассмотрении истории отечественной аналитической химии необходимо учитывать перечисленные далее обстоятельства.

*Быстрое промышленное развитие России.* Вопреки утверждениям школьных учебников советского периода индустриализация нашей страны началась не в годы сталинских пятилеток, а еще на рубеже XIX—XX вв. Её способствовала деятельность таких государственных деятелей, как С. Ю. Витте и П. А. Столыпин. В дальнейшем темпы и методы индустриализации сильно менялись, основное внимание уделялось то одной, то другой отрасли промышленности (текстильная, металлургическая, машиностроение, нефтепереработка и нефтехимия, приборостроение и т. п.).

однако общее направление сохранялось в течение многих десятилетий, вплоть до 90-х гг. XX в. Появление новых промышленных предприятий вело к увеличению числа лабораторий и появлению профессиональных аналитиков. Этот процесс был спонтанным, он никем не организовывался и не регулировался. Но возникновение новых отраслей промышленности вызывало потребность в создании новых методик анализа и новых аналитических приборов, и для удовлетворения этой потребности государство целенаправленно создавало (особенно в 50-е гг. XX в.) отраслевые научно-исследовательские институты. Технический прогресс требовал не только развития известных методов (повышения точности, чувствительности, экспрессности), но и создания принципиально новых методов анализа; эта задача должна была решаться специалистами академических институтов, а также ведущих вузов. На протяжении XX в. сеть академических институтов в нашей стране непрерывно расширялась, и многие новые институты становились центрами научных исследований в области аналитической химии.

*Плановый характер экономики при отсутствии рыночных стимулов ее развития.* Нельзя забывать, что большая часть XX в. в России пришлось на советский период, когда вся экономика была плановой, а частная инициатива — подавленной. Отсутствие рыночных стимулов (в частности, конкуренции производителей) затрудняло переход к новым технологиям. Новшества в области аналитического контроля внедрялись в административном порядке, «со скрипом». Руководители промышленных предприятий не были лично заинтересованы в повышении качества своей продукции и росте ее сбыта, в условиях товарного дефицита не был проблемой сбыт продукции любого качества! Поэтому разработчики технических новшеств (например, сотрудники вузов или академических институтов) должны были сами находить места и формы использования своих разработок, должны были «внедрять» в производство новые методики анализа, зачастую преодолевая сопротивление производственников. Эта практика была, безусловно, порочной. Из-за нее немало достижений советских ученых не было своевременно реализовано. Нередко идея какого-либо прибора (или метода анализа) выдвигалась и научно прорабатывалась в СССР, но выпускать соответствующий прибор начинала какая-либо западноевропейская или американская фирма, а затем мы начинали закупать этот прибор за рубежом. Примером может быть создание приборов для рентгеноспектрального микроанализа.

*Повышение культурного уровня населения и развитие образовательной системы.* Уже к 1940-м гг. в нашей стране не осталось неграмотных, резко возросла доля людей, имеющих среднее образование, постоянно увеличивалась численность студентов и специалистов с высшим образованием. Число вузов в России начало быстро расти еще в конце XIX в. В начале XX в. их насчитывалось несколько десятков, в 1960-е гг. — сотен, а к концу столетия — тысяч (за счет создания мелких негосударственных вузов). В середине XX в. резко выросла численность научных работников, повысился их престиж и уровень оплаты труда (правда, ненадолго). Бытует мнение, что количественный рост образовательной системы при социализме шел за счет снижения качества образования, однако в це-

лом это мнение ошибочно. Сложившаяся в нашей стране система подготовки специалистов в 1960—1970-е гг. успешно конкурировала по качественным показателям с любой зарубежной. По ряду специальностей выпускники отечественных вузов заслуженно считались лучшими в мире. Очень высоким был уровень подготовки физиков, химиков, математиков, да и инженеров (по крайней мере, выпускников таких вузов, как Московское высшее техническое училище им. Н.Э.Баумана, Московский физико-технический институт, Московский химико-технологический институт им. Д.И.Менделеева). В СССР была создана довольно удачная модель аспирантуры. В 1930-е гг. была восстановлена (в несколько измененном виде) традиционная для России, но разрушенная в годы гражданской войны лестница ученых степеней и званий, всегда стимулировавшая активность ученых. Уровень подготовки научных кадров остался достаточно высоким даже в последние годы XX в., в период экономического кризиса, в самые тяжелые для вузов времена. Следует отметить, что Россия потеряла в XX в. немало крупных, а также молодых и перспективных ученых-аналитиков, эмигрировавших в годы гражданской войны и в годы перестройки, репрессированных в конце 1930-х гг., погибших в двух мировых войнах. Тем не менее развитие аналитической химии на протяжении всего XX в. было обеспечено квалифицированными кадрами. Их готовили в основном химические факультеты классических университетов. Российские химики-технологи также котируются весьма высоко, их выпуск ежегодно возрастал, обеспечивая потребности производственной сферы. В то же время хороших специалистов для аналитической службы (инженеров-аналитиков, а также техников и лаборантов) всегда не хватало, этот давний просчет в кадровой политике государства не устранен до сегодняшнего дня.

*Милитаризация и жесткая централизация советской науки.* Начиная с 1914 г. российские ученые, в том числе и химики-аналитики, постоянно должны были работать «на оборону страны», т.е. добиваться сырьевой независимости России, создавать новые виды вооружений, обеспечивать военную промышленность новыми технологиями. Это вело к необходимости решения новых аналитических задач, как правило, исключительно сложных в научном и техническом отношении. Такие задачи иногда ставили «сверху» в качестве прямых государственных поручений, но чаще их выдвигали и успешно решали сами ученые, движимые патристическими чувствами. В любом случае эти задачи надо было решать как можно быстрее, даже пренебрегая теоретическими аспектами соответствующих проблем. Типичным примером могут быть исследования химиков во время Первой мировой войны, связанные с применением противником боевых отравляющих веществ (БОВ). Срочно понадобились эффективные противогазы и высокочувствительные индикаторы присутствия БОВ. Другой пример — создание атомной бомбы в 1940-е гг., потребовавшее развития изотопного анализа, определения трансурановых элементов, создания системы аналитического контроля особо чистых конструкционных материалов, а также немедленного решения множества других проблем (см. гл. 5). Подобные исследования не могли эффективно проводиться классическими «довоенными» способами, силами университетов



и Академии наук. Государство организовывало крупные научные учреждения нового типа — отраслевые НИИ и лаборатории, централизованно определяло тематику исследований в этих учреждениях (а также в академических институтах и вузах). Наиболее важные в военном отношении научные направления получали достаточно щедрое материальное обеспечение из госбюджета. Данная тенденция была характерна не только для СССР, но и для других государств (Германия, США, Япония). Однако в нашей стране милитаризация науки была выражена, вероятно, в наибольшей степени. Причем не только в военное, но и в довоенное и в послевоенное время — вплоть до перестройки общества в конце 1980-х гг. Существовали армейские НИИ и даже (в 1940—1950-е гг.) особые центры научных исследований за колючей проволокой («шарашки»), в которых работали заключенные специалисты, иногда даже ученые с мировым именем.

Милитаризация и централизация прикладных исследований в военное время неизбежны, они обеспечивают быстрое достижение желаемых результатов и высокую эффективность расходования средств, ассигнуемых на науку. Но такой путь ведет к постепенному отставанию «гражданских» направлений. Так, в нашей стране определению микропримесей в металлах всегда, даже в мирное время, уделялось гораздо большее внимание, чем, например, контролю качества пищевых продуктов (их и без того не хватало!). Не уделялось должного внимания анализу лекарственных препаратов, биообъектов и объектов окружающей среды.

Не менее важен и другой аспект: жесткая централизация и милитаризация науки вели к недооценке ее фундаментальных и гуманитарных аспектов, к волюнтаризму при определении «перспективных» и «неперспективных» прикладных и даже фундаментальных исследований, к отсутствию свободной конкуренции научных идей.

*Партийное «руководство» наукой.* Как и другие сферы общественной жизни, наука в нашей стране в течение 70 с лишним лет была под жестким организационным и идеологическим контролем единственной политической организации — Коммунистической партии. Роль партийных органов была неоднозначной: можно привести немало примеров, когда решения этих органов и деятельность тех или иных партийных руководителей (они же и государственные деятели) обеспечивали быстрое, эффективное и правильное решение различных проблем, встававших перед страной в целом или перед отдельными научными коллективами. Эта деятельность являлась положительным фактором, соответствовала интересам науки. Гораздо хуже было бы полное безразличие государственной власти к проблемам науки, характерное для досоветского, да и для послесоветского периода нашей истории. В то же время за десятилетия жесткой зависимости от указаний партийных руководителей многими учеными было утрачено понимание необходимости самостоятельности и смелости в суждениях, потеряна духовная независимость. Трудно было соблюдать нормы морали, поскольку моральным объявлялось лишь то, что способствовало делу построения коммунизма. Серьезно мешали развитию науки попытки партийных органов напрямую руководить деятель-

ностью ученых, идеологически контролировать их. Так, при выборе руководителей научных коллективов (их, как правило, подбирали и утверждали партийные органы) принимали во внимание не только действительные достижения и организационные способности тех или иных ученых, но и социальное происхождение, политические взгляды, национальность и прежде всего преданность существующему строю. Кстати, это было характерно не только для советского, но и для дореволюционного периода. Невольно вспоминается ядовитая ирония М. Е. Салтыкова-Щедрина, который писал, что только те науки распространяют свет, кои способствуют выполнению начальственных предписаний. В аналитической химии «направляющая роль партии», к счастью, не привела к таким страшным последствиям, как в биологии или в истории. Однако всевластие малокомпетентных чиновников от науки, бессмысленные бюрократические формальности, подавление демократических норм человеческого общения наблюдались и в данной области. Следует отдать должное таким крупным и независимым руководителям научных коллективов, как президент АН СССР А. Н. Несмеянов, академик А. П. Виноградов (директор ГЕОХИ АН СССР) или академик М. А. Лаврентьев (создатель новосибирского Академгородка), которые могли противостоять этим негативным тенденциям и старались обеспечить «своим» ученым относительную свободу творчества. Это было нелегко. Достаточно сказать, что в XX в. Академия наук из-за своей «строптивости» несколько раз была на грани закрытия.

*Слабость материальной базы.* История России в XX в. не благоприятствовала развитию материальной базы науки. Революция, коллективизация, гражданская и две мировые войны, прокатившиеся по России, привели не только к неисчислимым человеческим жертвам, но и к разорению страны, что сказалось на возможностях финансирования науки. Речь идет не о площади лабораторий, этот фактор в науке особой роли не играет, и даже не об оплате труда ученых. Основное значение имеет наличие необходимых приборов. Значимость этого фактора в XX в. постоянно усиливалась. До начала XX в. во всем мире научные исследования проводили на дешевых приборах, изготовленных самими исследователями «из палочек и веревочек», как шутил Э. Резерфорд. На этом этапе ученые всех стран были примерно в равном положении. По мере усложнения решаемых проблем понадобились специальные приборы для научных исследований, их могли выпускать только специальные промышленные предприятия, возникшие во всех развитых странах, в том числе с 1930-х гг. — и в СССР. В 1960-е гг. наши приборы (в том числе и первые ЭВМ) примерно отвечали уровню иностранных аналогов. Однако в дальнейшем оснащение лабораторий должно было непрерывно совершенствоваться, а этого в отличие от зарубежных лабораторий не происходило. Катастрофически не хватало (и не хватает) самопишущих электронных приборов, автоматизированных весов и многого другого. Начиная с 1970-х гг. отставание приборостроения тормозило развертывание исследований в области аналитической химии, особенно в области физических методов анализа. Дело было не в особой сложности приборов — освоение космоса показало, что в нашей стране умеют делать технику

любой сложности. Просто мощности соответствующих предприятий были отданы изготовлению военной продукции, а средств на развертывание новых производств не находилось. Из-за слабости материальной базы преимущественно развивались чисто теоретические аспекты нашей науки. Иногда новые идеи выдвигали, проверяли расчетным путем (в последние годы — методами компьютерного эксперимента), но не проводили окончательную проверку в реальном эксперименте — не было соответствующих измерительных приборов. Слабость материальной базы нередко компенсировалась изобретательностью ученых, которые ухитрялись проводить великолепные эксперименты и сложнейшие анализы без применения сложных приборов. Интенсивно развивались те методы анализа, которые были достаточно чувствительны и селективны, но при этом не нуждались в сложном и дорогом оборудовании. Этому комплексу требований соответствовали, например, кинетические методы анализа, основанные на применении каталитических реакций, но особенно фотометрические и электрохимические методы. Вероятно, те же обстоятельства способствовали вниманию к методам разделения и концентрирования микропримесей. Таким образом, материальная база во многом определяла направление научных исследований, хотя с точки зрения логики должно было бы наблюдаться обратное.

*Вынужденный отрыв от мирового рынка и ослабление международных связей.* Многие перечисленные выше негативные явления можно было бы сгладить за счет научной кооперации со странами Запада или просто путем закупки приборов за рубежом. Однако этому в советский период постоянно мешали препятствия политического характера. Так, во времена холодной войны США и другие страны НАТО запрещали своим фирмам продавать в СССР «стратегические материалы», передовые технологии и наиболее современные научные приборы. Остановить таким способом развитие отечественной науки и техники было невозможно, иногда «железный занавес» даже приводил к положительным результатам — наши ученые приходили к более удачным техническим решениям, чем западные аналоги! Но в целом низкий уровень международного обмена был отрицательным фактором. Одновременно власти Советского Союза (а также других стран социалистического лагеря) жестко регламентировали и всячески ограничивали международные контакты ученых. Всдуший советский химик-аналитик Н.А. Тананаев в 1937—1939 гг. добивался от Комитета по делам высшей школы особого разрешения на сотрудничество с австрийским журналом «Mikrochemie» и его издателем в такой относительно безобидной области, как качественный анализ смеси катионов. Разрешение, в конце концов, было получено, но менее известному ученому это вряд ли бы удалось. Настоящим событием становился приезд в Москву какого-либо зарубежного деятеля науки, подобные визиты начались после долгого перерыва лишь в 1950-е гг. Многие международные конференции химиков-аналитиков проходили без участия советских ученых. Власти препятствовали их поездкам в другие страны. Боялись не столько разглашения секретных сведений или «провокаций иностранных разведок», сколько бегства ученых на Запад. К тому же у научных учреждений не хватало средств не только на зарубежные, но и на обыч-

ные командировки. Естественно, в нагнетании атмосферы страха и подозрительности, в ослаблении научных контактов в годы холодной войны виноваты были обе стороны, и обе стороны страдали от последствий этого. Так, в конце 1940-х гг. однотипные методики анализа расщепляющихся материалов разрабатывались одновременно на комбинате «Маяк», в ГЕОХИ АН СССР и в Окридже (исследовательский центр, созданный в США). Ни те, ни другие работы не публиковались в открытой печати, кто-то всегда «изобретал велосипед». По-видимому, больший урон от ослабления международных научных связей понесла российская наука. Отсутствие в большинстве наших библиотек иностранных журналов вело к отставанию от последних достижений мировой науки, а западные коллеги могли свободно изучать ведущие советские, а затем российские научные журналы, поскольку многие из них выходили за рубежом в английском переводе. Замечательно, что после 1991 г. уровень международных связей нашей науки вернулся на традиционный для России, весьма высокий уровень.

Подводя итоги, можно отметить, что развитию отечественной науки и, в частности, развитию аналитической химии в XX в. мешал ряд неблагоприятных обстоятельств. Тем не менее наши ученые добились огромных успехов, признанных во всем мире, престиж отечественной аналитики к концу века существенно вырос.

### **8.3. Развитие отечественной аналитической химии в XX в.**

В истории отечественной аналитической химии в XX в. можно выделить:

- 1) дореволюционный период (1900—1917);
- 2) период преобразований науки и образовательной системы (1918—1932);
- 3) период быстрого развития науки (1933—1969);
- 4) период относительной стабильности (1970—1990);
- 5) кризисный период (1991—2000).

Такая периодизация определяется самой историей России, однако каждый из перечисленных отрезков существенно отличается от других по направленности и способу организации научных исследований. Внутри некоторых можно выделить этапы меньшей протяженности. Например, внутри третьего периода — довоенные годы, годы Великой Отечественной войны и послевоенные годы. Однако в столь детальной периодизации нет необходимости. Разные периоды изучены историками нашей науки в неодинаковой мере. По третьему и четвертому периодам есть множество источников, в том числе годовых и периодических (обычно юбилейных) обзоров. Невелик объем литературы по второму периоду, еще меньше написано о первом и последнем периодах.

В первые годы XX в. химико-аналитические исследования проводили немногочисленные специалисты, работающие в вузах и в Академии наук. В России в 1914 г. существовал 91 вуз, не считая расположенных на территории Польши, Финляндии и прибалтийских губерний. В число этих вузов входило 8 университетов и 16 технических институтов, где преподавали аналитическую химию; обычно этим занимались сотрудники многопрофильных химических кафедр. Например, в Петербургском университете существовала кафедра аналитической и технической химии, в Московском — аналитико-органическое отделение на физико-математическом факультете. В некоторых вузах существовали самостоятельные кафедры аналитической химии.

В петербургском Горном институте созданную в 1899 г. кафедру возглавлял крупнейший физикохимик, впоследствии академик Николай Семенович Курнаков (1860—1941). Он же возглавлял Химическую лабораторию Российской академии наук («Ломоносовскую»), которая к тому времени существенно выросла, имела в своем составе ряд отделов и даже получала немалые ассигнования от правительства. Труды Н.С. Курнакова и его учеников в области физико-химического анализа впоследствии оказали большое влияние на развитие аналитической химии. Они определили подход многих отечественных ученых (в том числе И.В. Тананьева, А.К. Бабко, Н.П. Комаля) к исследованию систем, имеющих химико-аналитическое значение, например к изучению состава и свойств комплексных соединений.

Николай Александрович Меншуткин (1842—1907) — один из лидеров русских химиков того периода (не раз был президентом Русского физико-химического общества), в начале века одновременно заведовал двумя кафедрами аналитической химии — в Петербургском университете и в Политехническом институте, где создал лучшие в России лаборатории и воспитал ряд видных специалистов-аналитиков.

Следует отметить, что ни Н.С. Курнаков, ни Н.А. Меншуткин, ни В.В. Марковников, который руководил преподаванием аналитической химии в Московском университете, не вели систематических научных исследований в области аналитической химии. В России такими исследованиями в первые годы XX в. занимались М.С. Цвет, Л.А. Чугаев, А.С. Комаровский и другие крупные специалисты. Они, как правило, работали не на кафедрах аналитической химии, а на кафедрах другого профиля или в научно-исследовательских учреждениях.

Безусловно, важнейшим достижением отечественной науки в рассматриваемый период было создание хроматографии. Год ее рождения — 1903, место рождения — Варшава, тогда входившая в состав Российской империи. Создатель хроматографии, молодой ботаник Михаил Семенович Цвет был ассистентом Варшавского университета. Хроматографический адсорбционный анализ смесей, как и полученные при помощи нового метода данные о составе и свойствах хлорофилла, явились круп-

нейшим вкладом в мировую науку. К сожалению, М. С. Цвет, работая в Варшаве, а затем в бурные годы войн и революций в Нижнем Новгороде, Дерпте и Воронеже, не смог основать собственную научную школу. а также связать свои исследования с работами профессиональных аналитиков.

Более удачно сложилась судьба другого выдающегося ученого, современника М. С. Цвета и ученика А. Вернера — Льва Александровича Чугаева (1873—1922). Еще в 1902 г. Л. А. Чугаев и Ф. В. Церевитинов разработали метод определения подвижных атомов водорода в органических соединениях, основанный на взаимодействии этих соединений с метилмагниййодидом и выделении метана. Позднее был изобретен специальный аппарат для определения «активного водорода» по методу Чугаева и Церевитинова; теперь этот метод описывается во всех руководствах по органическому анализу. В последующие годы, работая в Петербурге, Л. А. Чугаев изучал состав, структуру и свойства координационных соединений платиновых металлов. После революции на базе исследовательской группы Чугаева в рамках Академии наук был создан Институт платины и других благородных металлов. Знаменитый «реактив Чугаева» (диметилглиоксим) был открыт в 1905 г. Исследование взаимодействия этого реактива с никелем и палладием продолжалось еще многие годы. Кроме диметилглиоксима и его аналогов Л. А. Чугаев и его ученики ввели в практику анализа и некоторые другие органические реагенты, их применяли для обнаружения осмия, платины, иридия. Л. А. Чугаев предложил использовать в анализе те реагенты, которые, выступая в качестве лигандов, дают с соответствующими металлами устойчивые внутрикомплексные соединения. Таким образом, он определил перспективы исследований в области органических аналитических реагентов на несколько десятилетий вперед. Л. А. Чугаев разрабатывал теорию действия реагентов, ставя своей целью отыскать реагенты с такой структурой, которая способна, как он писал, обострить и довести до максимума даже самые тонкие и незначительные различия между родственными элементами.

Систематические исследования в области геохимии потребовали в начале XX в. массового анализа горных пород, почв и других геохимических объектов. Эти работы, а также исследования радиоактивных элементов в рассматриваемый период велись под руководством академика Владимира Ивановича Вернадского. При минералогическом музее Академии наук В. И. Вернадский основал лабораторию спектрального анализа, снабдил ее новейшей по тем временам аппаратурой, сотрудники лаборатории существенно улучшили соответствующие методики и приборы. Вместе со своими учениками В. И. Вернадский получил огромный объем данных по содержанию редких и рассеянных элементов в минералах. Конечно, использовали и другие методы, но именно спектральный анализ на долгие годы стал основным методом гео-



Владимир Иванович  
Вернадский  
(1863 — 1945)

химических исследований. Работы В. И. Вернадского и его сотрудников привели к созданию в Петербурге не утвержденного официально, но эффективно работавшего центра по радиохимии. Впоследствии он оформился в виде Радиевого института (1922). Со временем руководство радиохимическим направлением перешло от В. И. Вернадского к его ученику, будущему академику Виталию Григорьевичу Хлопину (1890—1950), а сам В. И. Вернадский сосредоточился на чисто геохимических и биогеохимических исследованиях. Одновременно с группой Вернадского — Хлопина исследования в той же области вели группы Е. С. Бурксера в Одессе, П. П. Соколова в Томске и Вл. И. Спицына в Москве. Организованная еще в 1910 г. Одесская химико-радиологическая лаборатория Российского технического общества была, вероятно, первым в России научно-исследовательским учреждением, специализирующимся именно в области аналитической химии и радиохимии. Научные институты, где развивались исследования по аналитической химии редких и радиоактивных элементов, были позднее организованы в Москве и Томске.

Еще одно направление, характерное для предреволюционной России, — это разработка методик агрохимического анализа. Признанным лидером здесь был известный агрохимик, будущий академик К. К. Гедройц, работавший в начале века в Главном управлении землеустройства и земледелия, создавший там большую аналитическую лабораторию. С работ К. К. Гедройца в России началось изучение важных для аналитической химии процессов ионного обмена, хотя синтетические иониты в те годы еще не были созданы. Методические исследования К. К. Гедройца и других агрохимиков привели к созданию первых отечественных руководств по анализу почв, удобрений, кормов и других сельскохозяйственных и биологических объектов.

С началом Первой мировой войны русские химики приняли активное участие в прикладных исследованиях, проводившихся под эгидой специально созданной в 1915 г. при Академии наук, весьма влиятельной общественной организации — Комиссии по развитию естественных и производительных сил России (КЕПС). Руководителем КЕПС стал академик В. И. Вернадский. Он, кстати, был и крупным политическим деятелем, депутатом Думы, одним из лидеров конституционно-демократической партии, впоследствии товарищем (заместителем) министра во Временном правительстве. Одним из важных направлений работы КЕПС стало исследование состава отечественных минералов, природных вод и других подобных объектов с целью обеспечения сырьевой независимости России. Так, до Первой мировой войны почти весь иод, необходимый для военных госпиталей, Россия закупала у германских фирм. С началом войны эта возможность исчезла, надо было наладить выпуск иода из отечественного сырья. Была создана особая подкомиссия КЕПС, исследовавшая состав природных вод и различных водорослей. Разрабатывались методики их анализа и промышленной переработки. В этой области работали весьма крупные специалисты — Н. С. Курнаков, Е. В. Тищенко, Л. В. Писаржевский, и вскоре «проблема иода» была для России раз и навсегда решена.

Издательская комиссия КЕПС наладила выпуск монографий, посвященных отдельным химическим элементам, в каждой из них был большой раздел по методам определения данного элемента. Чтобы составить их, пришлось проводить специальные исследования (например, В. Г. Хлопину — по аналитической химии бора и лития). Специалисты КЕПС разработали методы анализа, необходимые для фармацевтической, топливной и нефтехимической промышленности. Комиссия продолжала свою деятельность и в 1920-е гг., при советской власти, но уже не имела такого авторитета и таких возможностей.

Участие отечественных аналитиков в Первой мировой войне не ограничилось работой в рамках КЕПС. Особый химический комитет был создан военными в связи с применением противником отравляющих газов. В ходе разработки Н. Д. Зелинским и другими химиками противогазов понадобились дополнительные исследования в области газового анализа, и они были успешно проведены.

Отметим положительные моменты в развитии аналитической химии в дореволюционный период.

- Значительный рост числа и квалификации исследователей, появление крупных ученых-аналитиков, развитие новых научных школ.

- Выход исследований за стены вузов и Академии наук, расширение географии науки (Варшава, Одесса, Томск, Киев).

- Образование первых научных коллективов, которые оформились в виде исследовательских институтов уже после революции, но еще до Первой мировой войны вели серьезные химико-аналитические работы.

- Возникновение новых разделов отечественной аналитической химии — геохимического, радиохимического, агрохимического и фармацевтического анализа, начало практического применения физических методов анализа (спектральный анализ, измерение радиоактивности). Важнейшим достижением этого периода стало создание хроматографии.

Можно отметить и серьезные недостатки, характерные для нашей науки в предреволюционный период: отрыв вузовских кафедр аналитической химии от научных исследований в этой области, невнимание ученых-аналитиков к работе заводских лабораторий.

### ***Период преобразований науки и образовательной системы (1918 — 1932)***

Сразу после революции в жизни российских вузов произошли резкие изменения. Значительно выросло их число. Только за 1922—1923 учебный год было открыто 248 новых вузов — в два с лишним раза больше, чем их было до революции. Изменилась струк-



тура высшей школы, в частности впервые было обращено серьезное внимание на подготовку химиков-технологов и фармацевтов. Соответствующие институты были созданы в Иваново-Вознесенске, Казани и других городах. В 1918 г. в Москве открылась горная академия, ставшая затем центром подготовки специалистов-нефтяников и нефтехимиков. В 1920 г. открылся Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева. Изменились и порядки в вузах: студентами могли стать все желающие, независимо от предшествующего образования, без вступительных экзаменов. Срок обучения был сокращен до трех лет (нормальный пятилетний срок обучения позднее был восстановлен). Для малограмотной рабочей молодежи были созданы подготовительные отделения (рабфаки), изменены учебные планы и программы отдельных предметов, появились новые учебники. А вот научные исследования во многих вузах после революции прекратились, в обстановке гражданской войны и разрухи трудно было бы ожидать иного. Связи с мировой наукой также оказались прерванными. Тем не менее отдельные энтузиасты-преподаватели продолжали заниматься химической наукой — в нетопленых помещениях, без необходимой химической посуды и реактивов, а то и без хлеба. «Особые условия» научных исследований в этот период повлияли на результативность, но не на направленность; те кто хотел продолжать научные исследования, в основном работали по прежней тематике.

В 1921 г. в Петроградском университете профессор В. Г. Хлопин впервые в России получил чистый радий и разработал ряд методик для определения этого элемента в минеральном сырье. В. Г. Хлопин в эти годы интенсивно разрабатывал теорию и практику соосаждения ионов. Именно тогда было выведено известное уравнение Хлопина, количественно описывающее процесс соосаждения любых микропримесей, не обязательно радиоактивных.

После окончания Гражданской войны появились новые направления исследований и новые научные центры. Ярким примером может быть деятельность одного из крупнейших отечественных аналитиков 1930—1940-х гг. — Николая Александровича Тананаева (1878—1959). В годы Гражданской войны он работал на кафедре химии Киевского политехнического института (КПИ), которой заведовал Л. В. Писаржевский. В 1919 г. здание КПИ сгорело. Как вспоминал Н. А. Тананаев, на кафедре остался лишь поломанный стол и всего 24 пробирки. И в этих условиях надо было начинать занятия со студентами-химиками; более того, хотелось продолжать и научные исследования (тогда Н. А. Тананаев работал над докторской диссертацией). Выходом стало проведение реакций в малых объемах. Одну каплю раствора наносили на стеклянную пластинку или на фильтровальную бумагу и затем капилляром добавляли растворы реагентов. Способ с применением фильтровальной бумаги давал лучшие результаты, чем традиционные методики. Так, предел обнаружения ни-

келя по реакции с диметилглиоксимом при проведении реакции обычным способом составлял около 1 мкг, при использовании нового метода, получившего название «капельный анализ», — около 0,1 мкг. Некоторые черты роднили капельный анализ с еще не известной в ту пору бумажной хроматографией. Н.А.Тананаев применял капельный анализ не только для обнаружения отдельных ионов (некоторые качественные реакции проводили на бумаге и ранее), но и для полного анализа неизвестного вещества. Сероводород и другие общепринятые со времен Френиуса групповые реагенты при этом оказались ненужными.

Новый метод был удобным и быстрым, его применили в учебном процессе. Однако отказ молодого заведующего кафедрой аналитической химии (она была организована в КПИ в 1922 г.) от применения сероводорода и от классической схемы систематического анализа вызвал резкие возражения и даже возмущение многих его коллег. Возникла и еще одна проблема: когда после окончания Гражданской войны снова стали доступны иностранные научные журналы, выяснилось, что одновременно с Н.А.Тананаевым, даже чуть раньше его, капельный анализ начал развивать австрийский аналитик Фриц Файгль. Н.А.Тананаеву было предъявлено обвинение в плагиате. Бурные дискуссии продолжались до 1928 г. К обвинителям присоединился и сам Ф. Файгль. Правда, позднее он признал свою ошибку и даже, по некоторым сведениям, просил извинений у Н.А.Тананаева. Николай Александрович успешно защитил докторскую диссертацию и развернул новые исследования, связанные с количественными закономерностями процесса осаждения и нацеленные на модернизацию гравиметрического анализа. В ходе этой работы были сформулированы известные правила Тананаева и выведены расчетные формулы, описывающие конкурирующие равновесия при образовании смеси осадков (правило рядов). Позднее Н.А.Тананаев продолжал свои исследования в Уральском политехническом институте, где сформировал целый коллектив опытных химиков-аналитиков.

Только спустя десятилетия окончательно выяснилось, что капельный анализ был разработан двумя крупными исследователями совершенно независимо, а их подходы хорошо дополняли друг друга: Ф. Файгль основное внимание уделял обнаружению органических, а Н.А.Тананаев — неорганических веществ. Ф. Файгль преимущественно исследовал теоретические проблемы, в частности выяснял химизм и механизм реакций, протекающих с участием адсорбированных на бумаге органических аналитических реагентов. Н.А.Тананаев в основном занимался практикой, создавал методики анализа разных сложных смесей и применения капельного метода к анализу реальных объектов. Тем не менее «подозрительный» по истории своего создания капельный анализ стал общепринятым методом лишь в 1950-е гг.

Центрами научных исследований в области аналитической химии в 1920-е гг. стали оправившиеся от революционных потрясений университеты, в том числе Ростовский, Саратовский, Казанский, Иркутский. В 1929 г. была создана самостоятельная кафедра аналитической химии Московского университета, ее руко-

водителем с 1931 г. стал видный аналитик Е. С. Пржевальский. Однако исследования в области анализа органических веществ в МГУ остались вне новой кафедры, ими занимался известный химик-органик — профессор А. П. Терентьев со своими учениками.

Как и в предыдущий период, в 1920-е гг. вузы не были единственным местом исследований в области химического анализа. Весьма значительная роль принадлежала Академии наук. Однако в состав Российской Академии наук до революции входило очень мало научных учреждений, в частности химических. Некоторые крупные ученые еще во время Первой мировой войны выдвинули идею о создании химических научно-исследовательских институтов (в рамках Академии наук или в качестве отдельных научных учреждений). Эта идея получила поддержку сначала царского, затем Временного и, наконец, советского правительства, но реализовывалась медленно, так как примеров подобных учреждений почти не было. Можно назвать разве что Физико-химический институт, созданный в Лейпциге В. Оствальдом. В России первыми научными учреждениями нового типа стали открытые в 1918 г. в Петрограде Институт физико-химического анализа и Институт по изучению платины и других благородных металлов. Они относились к Российской академии наук; впоследствии были объединены и после переезда АН СССР в Москву (1934) стали основой одного из крупнейших центров российской науки — ИОНХ им. Н. С. Курнакова. В. И. Вернадский создал Отдел живого вещества при КЕПС, вскоре превращенный в Биогеохимическую лабораторию, а на ее базе в 1947 г. был организован знаменитый Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР. В начале 1920-х гг. в рамках Академии наук было создано еще несколько НИИ и отдельных лабораторий химического профиля. Кроме того, в Москве в 1918 г. был основан существующий до сегодняшнего дня Институт чистых химических реактивов (ИРЕА), не входивший в число академических.

После Гражданской войны внимание государства к развитию науки усилилось, а значит, выросли государственные ассигнования на науку. В 1924 г. в Ленинграде был образован Химический институт АН СССР, созданы Государственный институт прикладной химии (для работ военного направления) и Химико-фармацевтический институт. В начале 1930-х гг. открываются республиканские академии наук со своими химическими институтами.

В тот же период в Советском Союзе складывается целая сеть отраслевых НИИ геологического, химико-технологического и металлургического профиля, например Институт редких металлов (Гиредмет). В этих научных учреждениях со временем появились мощные аналитические лаборатории, которые не просто обслуживали другие отделы, выполняя для них анализы, но и разрабатывали необходимые методики и приборы. Однако явно не хватало

до головного НИИ, деятельность которого была бы целиком направлена на решение химико-аналитических проблем.

Несомненными достижениями отечественной науки в 1920-е гг. являются:

- создание метода капельного анализа;
- установление основных закономерностей процессов соосаждения (В. Г. Хлопин, А. М. Васильев) и осаждения (Н. А. Тананаев);
- разработка в Институте платины и других учреждениях новых способов определения и разделения всех элементов платиновой группы, методов анализа шлиховой платины и продуктов аффинажа;
- создание новых методик определения рассеянных элементов в горных породах, минералах и рудах, а также методов анализа минералов, образованных редкими элементами (ниобий, тантал, цирконий и др.);
- разработка в Радиевом институте новых методик анализа радиоактивных материалов, урановых и ториевых руд, а также способов контроля производства радия, урана и некоторых других элементов; фактически формирование новой области аналитической химии — радиохимического анализа.

О результатах исследований советских химиков-аналитиков того времени (как преподавателей вузов, так и специалистов из академических или отраслевых НИИ) можно судить по перечням докладов на периодически проводившихся Менделеевских съездах. Отдельная секция аналитической химии впервые была организована на V Менделеевском съезде в 1928 г. Заседания этой секции можно считать первой научной конференцией, которую провели аналитики нашей страны. Почти все сделанные там доклады (их было всего 23) касались химических (классических) методов анализа. Почти не было докладов общепаналитического характера или работ, прямо связанных с каким-либо производством. Очевидно, тематика научных исследований вузовских кафедр и академических институтов слишком медленно поворачивалась к насущным проблемам химико-аналитической службы, к быстро развивавшейся в те годы тяжелой промышленности. На этот недостаток неоднократно обращали внимание ученых и производственники, и крупные партийные деятели, в частности В. В. Куйбышев, С. К. Орджоникидзе и особенно резко Я. Э. Рудзутак.

### *Период быстрого развития науки (1933 — 1969)*

**Развитие заводских лабораторий и инструментальных методов анализа.** Как уже было отмечено, в 1920-е гг. преобразования в основном затронули вузы и научные учреждения, а научные достижения были получены в рамках классических методов анализа.

Новый этап развития отечественной аналитики был ознаменован преобразованием работы заводских лабораторий, развитием инструментальных методов и началом их широкого применения в контрольно-аналитических лабораториях. Пожалуй, никогда — ни до, ни после 1930-х гг. — государственная власть не уделяла такого внимания аналитической службе. О необходимости укрепления и модернизации заводских лабораторий говорилось даже в резолюциях партийных съездов и конференций.

Совершенствование работы заводских лабораторий проходило в форме довольно длительной, широкомасштабной и хорошо продуманной кампании. Необходимость улучшения работы лабораторий определял ряд обстоятельств.

- Возникновение в ходе первой пятилетки новых отраслей промышленности (редкометаллической, авиационной, нефтехимической, азотнотуковой и т. п.), где еще не существовало надежных методов аналитического контроля. Надо было срочно разработать множество новых методов для анализа соответствующих материалов.

- Резкое увеличение в начале 1930-х гг. объема промышленного производства во всех отраслях тяжелой промышленности при одновременном снижении качества продукции. Очень высокой была доля брака, поэтому необходимо было ужесточить систему аналитического контроля. На заводские лаборатории решено было также возложить дополнительные обязанности: они должны были не просто выявлять реальное качество продукции, но и предлагать научно обоснованные меры по его улучшению, внедрять технические новшества, способствовать повышению квалификации инженеров и техников.

- Необходимость перехода от констатирующего к корректирующему контролю, для чего требовались цеховые лаборатории и экспрессные методики. Лаборатории должны были выполнять анализы настолько быстро, чтобы технологи могли вносить коррективы в процесс производства, не допуская появления брака. Иногда надо было сократить время единичного анализа от нескольких часов или даже дней до 10—15 мин!

Решение поставленных задач требовало технического перевооружения лабораторий и изменения всего порядка их работы. Самостоятельно, без помощи академической и вузовской науки заводские лаборатории не могли справиться с поставленными государством задачами, а отраслевые НИИ в этот период только создавались. Перестройка работы заводских лабораторий означала новый этап в развитии отечественной аналитической химии, его началом можно считать 1932 г., когда был принят ряд важных решений.

1. Был создан Совет заводских лабораторий, куда вошли руководители крупнейших лабораторий, прежде всего металлургического и машиностроительного профиля, крупные ученые-технологи, а также ведущие специалисты в области химического анализа, работавшие в вузах, отраслевых и академических институтах. Возглавлял Совет, как ни странно, не производственник и не аналитик. Руководителем совета стал Н. И. Бухарин; совсем недавно — крупнейший государственный деятель, «второй

человек» в руководстве ВКП(б), идеолог партии. К 1932 г. он как один из лидеров разгромленной И. В. Сталиным правой оппозиции потерял высокие партийные и государственные посты (работа в Совете заводских лабораторий фактически была ссылкой), но сохранил авторитет. Реально руководил Советом заместитель Н. И. Бухарина — химик-технолог Э. В. Брицке.

Совет контролировал деятельность всех крупных заводских лабораторий, координировал научные исследования в области технического анализа, предлагал меры по обеспечению лабораторий необходимым оборудованием, реактивами и современными методиками, занимался стандартизацией методик анализа, издательской деятельностью и другими вопросами. Комиссии Совета проверяли на местах организацию работы тех или иных лабораторий, по их докладам принимали организационные решения. Наиболее острой была в то время проблема кадрового обеспечения — для постоянно расширявшейся сети заводских лабораторий не хватало, по меньшей мере, нескольких тысяч квалифицированных работников. Поэтому вопросы кадрового обеспечения, подготовка химиков-аналитиков постоянно рассматривались Советом. Прежде всего была резко расширена подготовка техников-лаборантов. В качестве способа решения проблемы инженерных кадров члены Совета (Н. А. Тананаев, С. И. Вольфович, А. М. Дымов и др.) предлагали развернуть подготовку инженеров-аналитиков в технических вузах, организовать отдельную специальность «Аналитическая химия» и даже отдельные факультеты аналитической химии. К сожалению, совершенно правильная идея подготовки инженеров-аналитиков, к которой потом еще не раз возвращались, так и не была реализована в широком масштабе.

2. В 1932 г. началось издание первого в нашей стране и одного из первых в мире научного журнала по аналитической химии. Им стал журнал «Заводская лаборатория». Этот журнал не имел аналогов в мире, поскольку должен был решать сразу две задачи: 1) развитие аналитической химии как науки; 2) оптимизация системы аналитического контроля. Журнал публиковал теоретические статьи видных ученых и чисто практические материалы (в разделах «Обмен опытом», «Организация работы лабораторий» и т. п.). Постоянно печатали результаты обследования заводских лабораторий комиссиями, включающими крупных ученых — аналитиков и технологов. Главным редактором нового журнала стал академик Э. В. Брицке, который органично объединил оба направления. научным редактором — директор ИРЕА В. В. Лонгинов. Состав редколлегии не раз сильно менялся, но всегда в него входили виднейшие отечественные ученые-аналитики и опытные производственники.

3. Именно в 1932—1933 гг. было, наконец-то, обращено внимание на оснащение аналитических лабораторий (в том числе и научно-исследовательских) современными приборами. Был налажен выпуск первых отечественных фотоэлектрокolorиметров (А. Л. Давыдов), рефрактометров и некоторых других приборов. В 1933 г. состоялась первая Всесоюзная выставка приборов. В лабораториях начали появляться фиксаналы, магнитные мешалки и другие простейшие приспособления, рационализующие выполнение анализов. Одновременно был налажен выпуск мер-

ной посуды, резко расширено производство чистых химических реактивов (теперь отечественной промышленностью выпускалось уже несколько тысяч наименований реактивов) и, что весьма важно, были введены стандарты их качества. Было обращено серьезное внимание на экономическую сторону деятельности лабораторий (они были переведены на хозяйственный расчет) и организацию труда сотрудников.

Кампания по улучшению работы заводских лабораторий, развернутая государством, в основном достигла своей цели. К концу 1930-х гг. был налажен аналитический контроль в новых отраслях промышленности, открыто множество новых лабораторий. В ряде случаев удалось перейти к более точным и надежным методикам (титриметрическим или фотометрическим), создать лаборатории экспресс-анализа. К 1940 г. было завершено создание первого поколения отечественных стандартов на методы химического анализа (отдельно для черных, цветных металлов, для продукции химической промышленности и т.п.). Прошло несколько всесоюзных и отраслевых совещаний работников заводских лабораторий. Расширен выпуск специальной литературы, переведен ряд зарубежных руководств по техническому анализу. Существенно улучшились оснащение и кадровое обеспечение лабораторий.

Для истории аналитической химии как науки важно, что в те годы впервые завязались столь прочные связи между учеными-аналитиками и промышленными предприятиями. Вплоть до индивидуального шефства ученых над соответствующими заводскими лабораториями! Это приносило пользу обеим сторонам. Показательно, что на VI Менделеевском съезде были заслушаны сообщения аналитиков нового поколения о реальных аналитических проблемах разных отраслей промышленности. Так, об анализе горных пород и силикатных материалов рассказывал И. П. Алимарин, о контроле производства в стекольной промышленности — А. К. Бабко. Пожалуй, именно близкое знакомство с практикой работы заводских лабораторий, с требованиями производства привело к тому, что многие ученые-аналитики в 1930-е гг. обратились к исследованиям в области физических и других инструментальных методов анализа. Разумеется, продолжалось и развитие классических методов анализа (гравиметрического, газовольнометрического и особенно титриметрического), но ими теперь занималось меньшее число ученых. Сопоставляя число публикаций, посвященных в этот период разным инструментальным методам, можно прийти к выводу, что наибольшее внимание в предвоенные годы уделялось атомно-эмиссионному спектральному анализу. Следует отметить работы Г. С. Ландсберга, Д. С. Рождественского, В. К. Прокофьева, А. К. Русанова, А. Н. Зайделя, С. А. Боровика и других физиков-спектроскопистов. В учебники вошла эмпирическая формула, описывающая зависимость интенсивности линий в атомно-эмиссионном спектре от концентрации элемента в пробе, предложенная

в 1930 г. Б. А. Ломакиным (ее чаще называют формулой Ломакина — Шайбе). Советский Союз стал первой страной, где спектральный анализ столь широко использовали в заводских лабораториях, выполняя вначале сотни тысяч, а затем и десятки миллионов элементоопределений в год. Широкое использование атомно-эмиссионного анализа в металлургии, а затем в геологической службе координировалось в 1930 — 1950-е гг. академиком Г. С. Ландсбергом и возглавляемой им Комиссией по спектроскопии АН СССР.

Григорий Самуилович Ландсберг — академик (1946), доктор физико-математических наук, профессор, лауреат Государственной премии СССР (1941). Окончил Московский университет (1913), преподавал в МГУ до 1915 г. и позже в 1923 — 1945, 1947 — 1951 гг. С 1951 г. — профессор Московского физико-технического института, с 1934 г. работал также в Физическом институте АН СССР. Занимался вопросами физической оптики и спектрального анализа. В 1926 г. исследовал молекулярное рассеяние в кристаллах. В 1928 г. совместно с Л. И. Мандельштамом открыл явление комбинационного рассеяния света (одновременно с Ч. Раманом и независимо от него). Под его руководством разрабатывались основы спектрального (прежде всего атомно-эмиссионного) анализа металлов, созданы приборы для этой цели. Удостоен за эти работы Государственной премии. В последующих работах (1949) развил методы молекулярного спектрального анализа сложных смесей органических соединений, например моторных топлив. Участвовал в работе «Журнала аналитической химии» и журнала «Заводская лаборатория».

В предыдущих главах было сказано о развитии в СССР электрохимических методов анализа, в частности о выполненных в предвоенный период исследованиях Б. П. Никольского по потенциометрии, А. Н. Фрумкина по полярографии. Инициаторами создания первых полярографических лабораторий в СССР стали В. И. Вернадский и А. П. Виноградов. Научные исследования в этой области в дальнейшем развивались очень успешно, однако в контрольно-аналити-



Григорий Самуилович  
Ландсберг  
(1890 — 1957)

ческих лабораториях в предвоенные годы электрохимические методы применяли довольно редко. В рассматриваемый период развивались и методы молекулярного спектрального анализа. Большое внимание уделялось люминесцентному спектральному анализу (С. И. Вавилов, М. А. Константинова-Шлезингер). Заметно отставала теоретическая база нового метода, можно отметить лишь одну важную работу: в 1931 — 1937 гг. было установлено правило зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции (правило Лёвшина). Фотометрический анализ в 1930-е гг. развивался недостаточно активно, не хватало ни знаний о хи-



лизме образования окрашенных соединений, ни современной спектрофотометрической техники. Однако метод уже широко применялся на практике (особенно для определения примесей в металлах). Теоретические исследования в этой области в основном стали проводить в послевоенный период, тогда же началось широкое применение фотометрического метода для определения неметаллов и органических веществ. В предвоенные годы внимание специалистов вновь было привлечено к хроматографическому анализу. В частности, в СССР была опубликована первая работа по тонкослойной хроматографии (Н.А. Измайлов и М.С. Шрайбер, 1938). Создание этого простого метода стало крупным достижением науки.

Важным событием стала I Всесоюзная конференция по аналитической химии (1939).

I Всесоюзная конференция по аналитической химии была организована Отделением химических наук АН СССР и промышленными наркоматами в соответствии с предложениями многих аналитиков. Эта конференция сильно отличалась от совещаний работников заводских лабораторий, которые неоднократно проводились в 1930-е гг. Во-первых, она была гораздо представительнее по составу; во-вторых, обзорные доклады касались как практических, так и теоретических проблем; в-третьих, основное внимание докладчики уделяли не классическим, а инструментальным методам. Так, целая серия докладов была посвящена полярографии. Впервые были заслушаны доклады по рентгеноспектральному анализу, по интерферометрии и некоторым другим физическим методам. Из докладов на конференции стало ясно, что в СССР началось формирование ряда новых разделов аналитической химии, в частности санитарно-промышленной химии, нацеленной на оценку загрязнения воздуха на рабочих местах, и аналитической химии природных и сточных вод. В резолюции конференции была намечена перспективная многолетняя программа исследований в области аналитической химии. В программу входило изучение равновесий аналитических реакций, характерных свойств и методов определения редких элементов, синтез и применение новых органических реактивов, а также другие направления исследований, уже ставшие традиционными. Но на первое место выдвигались новые задачи — всестороннее развитие и широкое практическое применение инструментальных методов, преодоление отставания отечественной науки в области анализа органических веществ, автоматизация аналитического контроля. Такая программа соответствовала и потребностям экономики страны, и логике развития мировой аналитической химии. Конференция выдвинула важные организационные предложения, адресуясь не только к руководству Академии наук, но и непосредственно к правительству:

- создать в АН СССР особую комиссию, координирующую научные исследования всех отечественных химиков-аналитиков независимо от их ведомственной подчиненности;
- открыть в университетах и технических вузах отдельную специальность «Аналитическая химия», ввести в химических вузах спецкурсы по

разным инструментальным методам анализа, создать систему повышения квалификации химиков-аналитиков (как специалистов, так и технического персонала);

- создать Институт аналитической химии АН СССР.

Последнее предложение было самым важным. Комиссия по аналитической химии должна была заниматься прежде всего организацией головного института. Были внесены и более частные предложения, связанные с приборостроением, изданием справочной литературы, организацией арбитражных лабораторий. На конференции предлагалось начать издание еще одного научного журнала по аналитической химии, более фундаментального направления, чем «Заводская лаборатория». Никто — ни руководство АН СССР, ни государственные и партийные деятели — не возражал против этих предложений, но выполнить удалось далеко не все.

Комиссия по аналитической химии была создана вскоре после завершения работы конференции, в начале 1940 г. Ее возглавил 80-летний академик Н. С. Курнаков, а после его смерти в следующем году — энергичный организатор науки, выдающийся геохимик и аналитик Александр Павлович Виноградов, позднее академик. Работа этой Комиссии, впоследствии преобразованной в Научный совет АН СССР по аналитической химии, как и история «головного института» (ГЕОХИ АН СССР), требует отдельного рассмотрения (см. далее).

Александр Павлович Виноградов — известный химик, биогеохимик и химик-аналитик. Окончил Военно-медицинскую академию (Ленинград, 1924) и химический факультет Ленинградского университета (1925). В 1925—1928 гг. преподавал в Военно-медицинской академии, с 1926 г. работал в Академии наук.

С 1926 г. А. П. Виноградов работал под руководством В. И. Вернадского в Отделе живого вещества и Биогеохимической лаборатории. С 1934 г. — заместитель директора Биогеохимической лаборатории, доктор химических наук (1935), член-корреспондент АН СССР (1943), академик (1953), вице-президент АН СССР (1967—1975). Заведующий кафедрой геохимии в МГУ им. М. В. Ломоносова (1953—1975), основатель Института геохимии СО АН в Иркутске (1957), носящего его имя. Основные труды в области биогеохимии, общей геохимии, космохимии, аналитической химии. Лауреат Ленинской премии (1962), Государственных премий СССР (трижды), дважды Герой Социалистического Труда (1949, 1975), награжден золотыми медалями им. М. В. Ломоносова, В. И. Вернадского, С. П. Королева.



Александр Павлович  
Виноградов  
(1895—1975)

Исследовал химический состав морских организмов. Проводил биогеохимические исследования, разработал фотометрические методы определения ряда элементов, в том чис-

ле метод определения ванадия с фосфорновольфрамовой гетерополи-кислотой и экстракционно-колориметрический метод определения молибдена в виде тиоцианатного комплекса. Был энтузиастом развития и применения полярографии.

Рассматривая перспективы аналитической химии, совместно с И. П. Алимариным сформулировал в 1938 г. программу ее развития, актуальную по сей день. Она включала создание новых высокочувствительных методов определения элементов, развитие физических и химических методов концентрирования (соосаждения, экстракции, испарения, электрохимических и т. п.), развитие физических методов разделения фаз гетерогенных веществ, методов химического фазового анализа и др. Был организатором аналитического контроля при решении атомной проблемы; на конечном этапе обеспечил создание методов определения урана, способов анализа высокочистого урана, а также других необходимых методов. Был инициатором развертывания работ по радиоактивационному анализу, способствовал развитию радиометрических методов, искровой масс-спектрометрии. Организовал исследования по аналитической химии редких элементов, по экстракции металлов и др. Возглавлял работы по анализу лунного грунта и вещества планет. Был создателем и первым главным редактором (1946) «Журнала аналитической химии», после Н. С. Курнакова долгое время возглавлял Комиссию по аналитической химии АН СССР. Под его общей редакцией выходили серии монографий «Аналитическая химия элементов» и «Аналитические реагенты», он был инициатором многих научных конференций по аналитической химии.

Головной по проблемам химического анализа академический институт был создан А. П. Виноградовым уже после войны, в 1947 г., хотя и не в том виде, в каком его видела конференция.

Часть предложений конференции по кадровым вопросам была выполнена Минвузом, но специальность «Аналитическая химия» в вузах так и не появилась. Замечательная программа научных исследований, разработанная в основном А. П. Виноградовым и И. П. Алимариным, а затем утвержденная конференцией, была реализована уже в 1950—1960-е гг. Своевременному ее выполнению помешала Великая Отечественная война.

**Научные исследования в годы войны и в первые послевоенные годы.** Основное внимание в это тяжелое время уделялось аналитическому контролю в оборонных отраслях. Ряд перспективных научных направлений, далеких от военных проблем, пришлось временно закрыть. Перед аналитиками были поставлены неотложные задачи:

- повышение экспрессности и упрощение методик анализа (с ними должны были справляться неквалифицированные люди, заменившие специалистов, ушедших на фронт);
- организация контроля материалов и изделий оборонного назначения, которые ранее в стране не выпускались;

- разработка эффективных методов обнаружения боевых отравляющих веществ (ожидалось, что противник может начать применять их, однако сделать это фашисты не решились);

- помощь геологам, которые должны были срочно отыскать и разведать новые месторождения полезных ископаемых.

Дело осложнялось тем, что многие аналитики с началом войны ушли в армию. На Урал, в Сибирь и в Среднюю Азию было эвакуировано множество предприятий вместе с их аналитическими лабораториями, работу лабораторий пришлось развертывать на новых местах, где остро не хватало реактивов и оборудования. Ряд вузов и научных институтов вообще не удалось эвакуировать. Тем не менее в годы войны продолжались занятия в большинстве химических вузов, издавались учебники, практические руководства и монографии по аналитической химии. Например, первая монография Н. С. Полуэктова и В. А. Назаренко была издана в 1943 г., когда оба автора были на фронте. В 1944 г. состоялось Всесоюзное совещание по полярографии, в 1945 г. — по методам микрохимического анализа.

Практические задачи, поставленные перед аналитической службой и научными учреждениями военной промышленностью, были своевременно выполнены. Большой вклад в решение оборонных задач внесли коллективы, возглавляемые Н. А. Тананаевым, А. М. Дымовым, Ю. А. Чсрниковым, М. Т. Козловским. Более того, исследования в период Великой Отечественной войны, проводившиеся под лозунгом «Все для фронта, все для победы!», привели к таким научным достижениям, которыми любая страна могла бы гордиться и в мирное время. В качестве примера можно привести разработку метода ванадатометрии (В. М. Сырокомский), ряда методик люминесцентного анализа минералов (М. А. Константинова-Шлезингер), нового способа молекулярного спектрального анализа легкого моторного топлива, основанного на комбинационном рассеянии света. В 1942 г. была опубликована статья Г. И. Бабата, которая впоследствии могла иметь немалое значение для создания нового источника возбуждения для атомной спектроскопии — индуктивно-связанной плазмы. В военные годы серийно выпускались стандартные образцы различных материалов. Были созданы портативные лаборатории для изучения состава руд и минералов, специализированные для поиска тех или иных элементов. Они предназначались для полевых геологических партий, но их использовали и в стационарных условиях. За счет применения органических реагентов, фотометрических измерений и других новшеств эти лаборатории обеспечивали и качественный, и количественный анализ геологических объектов. Еще одним примером может быть создание Н. А. Тананаевым метода бесстружкового анализа. В ходе войны понадобился метод анализа трофейных боеприпасов и оружия. Речь шла не только о разборе металлолома: анализировать детали самолетов и другой военной техники надо было, чтобы раскрыть секреты противника. Определять марку металла (например, алюминиевого сплава или легированной стали) следовало быстро и без нарушения целостности изделия. По Тананаеву, пробу

отбирали необычным способом: несколько капель растворяющей кислотной смеси наносили на очищенную поверхность исследуемой детали, после чего полученный раствор отбирали пипеткой и анализировали с применением необходимых реагентов. Навеску исследуемого материала не брали, а чтобы можно было судить о количественном содержании того или иного элемента, аналогичному испытанию подвергали сплав известного состава. Этот способ, созданный в 1942 г., впоследствии успешно зарекомендовал себя при решении задач, вовсе не связанных с трофейным вооружением. Н. А. Тананаев первым из аналитиков получил Государственную премию СССР.

Особое внимание в конце войны было обращено на аналитическую химию урана и тория, на способы поиска месторождений этих элементов. С этой целью в 1945 г. был налажен серийный выпуск гамма-радиометров. Начиналась реализация советского уранового проекта, ставшего для многих аналитиков (в том числе для множества вернувшихся с фронта талантливых молодых исследователей) основным делом на долгие годы (см. гл. 5, с. 192—199). К сожалению, о химико-аналитических исследованиях, связанных с атомным проектом и проводившихся в обстановке высшей секретности, опубликовано мало материалов. Даже сейчас, через полвека после успешного завершения проекта, многое остается неизвестным. Из крупных аналитиков в этой области в первые послевоенные годы успешно работали А. П. Виноградов, П. Н. Палей, А. Н. Зайдель, Л. В. Липис, Б. В. Курчатов и др. Они положили начало советским работам по аналитической химии актинидов, в том числе нептуния, плутония, америция и других элементов. Разработка новых конструкционных материалов для атомной промышленности, получение особо чистого урана, плутония, циркония и других элементов, а также графита с содержанием примесей  $10^{-4}\%$  (и менее) были бы невозможны без создания новых высокочувствительных методов анализа, а также без развития способов предварительного концентрирования микропримесей. Прямыми методами, обеспечившими необходимую чувствительность измерений, со временем стали ядерно-физические, особенно нейтронно-активационный анализ (И. П. Алимарин, Ю. В. Яковлев) и масс-спектрометрия. Для определения следов легких элементов использовали ускорители протонов и других частиц. Наряду с чисто физическими методами для анализа «ядерных» материалов применяли (особенно на первом этапе реализации проекта) различные варианты фотометрического и люминесцентного анализа с применением органических реагентов.

Для концентрирования микропримесей начиная с 1950-х гг. широко применяли экстракцию (Ю. А. Золотов). До войны этот метод был почти не известен, во всем мире он интенсивно развивался именно в послевоенные годы. Достижения отечественных аналитиков в области жидко-жидкостной экстракции (взаимное влияние элементов при извлечении, детальное исследование кинетики и механизма экстракции внутрикомплексных соединений и комплексных кислот и т. п.) общепризнаны. Советская школа в этой области химии была, по-видимому, самой мощной в мире. В те же годы начались исследования в области обмена ионов на синтетических ионитах.

Важным событием послевоенных лет стало начало издания по инициативе А. П. Виноградова «Журнала аналитической химии» (1946). Продолжалось и издание журнала «Заводская лаборатория». Статьи по аналитической химии публиковались и в других отечественных периодических изданиях (но не в зарубежных, как это было до 1930-х гг.).

Еще более важным событием в истории нашей науки стало открытие головного в СССР научно-исследовательского института в области аналитической химии — ГЕОХИ АН СССР (1947). Более чем полувековая история этого замечательного института заслуживает отдельного рассмотрения, не ограниченного хронологическими рамками того или иного периода.

**История ГЕОХИ АН СССР.** В 1926 г. академик В. И. Вернадский организовал в Ленинграде Отдел живого вещества при Комиссии по развитию естественных и производительных сил России. В 1928 г. Отдел был преобразован в Биогеохимическую лабораторию (Биогел) АН СССР. В 1934—1935 гг. Биогел вместе со всей Академией наук СССР была переведена в Москву. К началу 1940-х гг. она превратилась в крупный научно-исследовательский центр, обладающий довольно мощной аналитической базой. В практику там были введены изотопные методы, полярография и другие методы анализа, в природных объектах определяли 70 элементов. С 1928 по 1941 г. вышли первые 6 томов «Трудов Биогеохимической лаборатории», где были опубликованы работы по химическому составу живых организмов, геохимии и биогеохимии радиоактивных, щелочных, щелочноземельных и редких элементов. В 1935—1944 гг. в «Трудах» издается монография А. П. Виноградова «Химический элементарный состав организмов моря». В предвоенные годы были выполнены первые определения изотопного состава кислорода и водорода в природных объектах. В 1943 г. Биогел была переименована в Лабораторию геохимических проблем им. В. И. Вернадского. Большой опыт, совершенные приборы и методы, высокий научный потенциал лаборатории были использованы в послевоенные годы для решения фундаментальных научных проблем и практических задач государственного значения.

В марте 1947 г. Лаборатория, насчитывавшая тогда около 60 сотрудников, была преобразована в Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР. Директором института был назначен один из ближайших учеников В. И. Вернадского, член-корреспондент АН СССР А. П. Виноградов (рис. 8.1).

С 1949 по 1954 г. в ГЕОХИ АН СССР были сформированы первые 12 лабораторий, институт быстро вырос в крупный научный центр. А. П. Виноградов отбирал в штат выпускников геологического и химического факультетов МГУ им. М. В. Ломоносова, Московского геологоразведочного института, Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева. Для руководства формирующимися лабораториями приглашали ведущих специалистов, в том числе химиков-аналитиков И. П. Алимарина, Д. И. Рябчикова, В. И. Кузнецова. В послевоенные годы роль ГЕОХИ АН СССР как координационного центра всех аналитиков

страны, где бы они ни работали, была особенно велика, поскольку других таких центров тогда просто не было. «Бухаринский» Совет заводских лабораторий незадолго до Великой Отечественной войны распустили, хотя поставленные перед ним задачи он вряд ли успел выполнить в полном объеме. Комиссия по аналитической химии, организованная перед войной, теперь встречала серьезные трудности в своей работе, в 1950 г. ее ранг и возможности были на какое-то время понижены, она фактически была включена в структуру ГЕОХИ АН СССР и лишь в 1970 г. преобразована в Научный совет АН СССР по аналитической химии.

Разработка методов исследования вещества в первые годы работы ГЕОХИ АН СССР связывалась с решением крупных научных и практических проблем: с анализом атомных материалов (П. Н. Палей, В. И. Баранов), изучением комплексных соединений редкоземельных и редких элементов (Д. И. Рябчиков, М. М. Сенявин). Разрабатывались методы анализа чистых материалов (А. П. Виноградов, И. П. Алимарин), методы исследования состава природных и промышленных объектов, химия платиновых и актинидных элементов. В 1948 г. в институте был сконструирован один из первых в нашей стране масс-спектрометров (А. В. Трофимов). Лаборатория геохимии изотопов (А. П. Виноградов) и лаборатория радиогеохимии (В. И. Баранов) занялись изучением изотопных сдвигов как индикаторов природных процессов, определением возраста месторождений, систематическим радиогеохимическим контролем состава атмосферных выпадений, загрязненных продуктами испытаний ядерного оружия. К началу 1960-х гг. были развернуты комплексные исследования химического состава магматических и осадочных пород.



Рис. 8.1. Здание ГЕОХИ АН СССР (1980-е гг.)

В 1950—1960-е гг. в ГЕОХИ АН СССР были выполнены важные исследования в области аналитической химии материалов для атомной промышленности, полупроводников, редких металлов, реактивов, предложены приемы анализа веществ высокой чистоты (И. П. Алимарин, Ю. А. Золотов, М. С. Чупахин). Синтезированы органические реагенты, особенно эффективный реагент арсеназо III (В. И. Кузнецов, С. Б. Саввин), используемый при фотометрическом определении урана, тория, плутония и других элементов. Развита методика предварительного концентрирования примесей (Ю. А. Золотов); начато определение газообразующих примесей в металлах и неорганических материалах (З. М. Туровцева, Л. Л. Кунин). С 1961 г. началось планомерное изучение планет. Под руководством А. П. Виноградова были поставлены уникальные эксперименты по гамма-спектрометрическому определению химического состава пород поверхности Луны (1966), осуществлено зондирование атмосферы Венеры (1967), разработана прецизионная аппаратура для определения химического состава пород Луны, Венеры, Марса, атмосферы Венеры (Ю. А. Сурков). В 1969 г. организована лаборатория по приемке и исследованию лунного грунта. Именно здесь хранятся образцы, доставленные с Луны межпланетными автоматическими станциями «Луна-16», «Луна-20» и «Луна-24».

В 1970-е гг. исследования по космохимии расширились. Проведены эксперименты по определению химического состава пород поверхности Луны, Венеры (1972), Марса (1975), осуществлено прямое исследование химического состава облачного слоя Венеры (1978). В 1976 г. организована лаборатория молекулярной спектроскопии и квантовой химии начаты теоретические исследования в этой области (Л. А. Грибов). В 1984 г. создана лаборатория физико-химических методов анализа (А. В. Давыдов). Предложены новые сорбционные методы извлечения элементов (Г. В. Мясоедова, Г. И. Малофеева), экстракционные методы разделения цветных, редких и благородных металлов (Ю. А. Золотов). Эти методы нашли широкое применение. Разработаны комбинированные методы определения элементов платиновой группы (Ю. А. Золотов, Г. В. Мясоедова, Э. М. Седых, И. А. Рощина). Разработаны новые прецизионные методы и созданы оригинальные приборы — прецизионный кулонометр, лазерный фотоакустический спектрофотометр, лазерно-люминесцентный анализатор (А. Н. Могилевский, Б. Ф. Мясоедов, И. С. Складенко, А. П. Новиков), используемые, в частности, для контроля объектов окружающей среды в районах АЭС и на радиохимических комбинатах (Б. Ф. Мясоедов) (рис. 8.2).

В 1980-е гг. продолжено исследование Венеры и Марса. Были проведены фундаментальные работы по методам расчета электронно-колебательных спектров (Л. А. Грибов), значительно развита экспертная система оценки строения сложных соединений по оптическим и резонансным спектрам. Созданы новые методы аналитического контроля, приборы и устройства, например атомно-абсорбционный квантометр с источником непрерывного спектра, скоростной спектрофотометр (А. Н. Могилевский, В. А. Славный).

В 1990-е гг. обострение проблемы загрязнения окружающей среды способствовало развитию в ГЕОХИ АН СССР экологических исследований.





Рис. 8.2. Ведущие сотрудники ГЕОХИ АН СССР 1970-х гг.:  
сидят (слева направо) А. В. Карякин, Ю. А. Золотов,  
И. П. Алимарин, Б. Ф. Мясоедов; стоят (слева направо) Л. Л. Кунин,  
В. А. Заринский, Л. А. Грибов, С. Б. Саввин, Н. А. Руднев

Создаются методы определения токсичных микрокомпонентов. Разработаны пьезорезонансные сенсоры для определения токсичных веществ в атмосфере (А. Н. Могилевский), новый способ определения органических веществ с использованием твердых электролитов (Б. К. Зуев), автоматическая система непрерывного экологического мониторинга «Спайдер». В 1994—1996 гг. на принадлежащем институту судне «Академик Борис Петров» выполнена серия «экологических» рейсов в моря Арктического бассейна, выявлены закономерности распределения техногенных радионуклидов в морских и прибрежных экосистемах (О. В. Степанец). После аварии на Чернобыльской АЭС была организована постоянно действующая радиогеохимическая экспедиция (Л. М. Хитров).

Конечно, развитие ГЕОХИ АН СССР проходило не совсем так, как это намечала первая Всесоюзная конференция по аналитической химии (1939). Институт стал не столько аналитическим, сколько геохимическим. Анализ органических веществ, к сожалению, не нашлось места. Многие отделы и лаборатории были с самого начала ориентированы на технологические исследования по закрытой тематике, связанной с разработкой ядерного оружия. Тем не менее создание ГЕОХИ АН СССР стало очень важным событием. Отечественным ученым со временем удалось превратить его в основной «мозговой центр» нашей науки.

После смерти А. П. Виноградова в 1975 г. институт возглавил крупный геохимик, член-корреспондент АН СССР, впоследствии академик В. Л. Барсуков (1927—1992); с 1992 г. во главе института — академик Э. М. Галимов. Аналитический отдел ГЕОХИ возглавляли: в 1964 г. — член-

корреспондент АН СССР Д. И. Рябчиков; в 1965—1968 гг. — доктор химических наук П. Н. Палей; в 1968—1979 гг. — член-корреспондент АН СССР (1970) Ю. А. Золотов; в 1979—1998 гг. — член-корреспондент АН СССР, впоследствии академик (1994) Б. Ф. Мясоелов; с 1998 г. — член-корреспондент РАН Л. А. Грибов. Современный этап в жизни ГЕОХИ РАН мы уже охарактеризовали в гл. 7.

**Аналитическая химия в СССР в 1950—1960-е гг.** В послевоенный период в нашей стране научными исследованиями в области химического анализа занималось не менее 2 тыс. чел. (без технического персонала). При этом направленность и способы проведения исследований постепенно менялись. Об этом, в частности, свидетельствуют наукометрические данные. Достижения отечественных аналитиков ежегодно суммировались в больших обзорах, которые публиковали в «Заводской лаборатории» вначале Ю. А. Клячко, затем А. К. Бабко.

Анатолий Кириллович Бабко — руководитель созданного в 1940 г. в Киеве аналитического отдела Института общей и неорганической химии АН УССР, академик АН УССР. В 1950—1960-е гг. А. К. Бабко был одним из лидеров отечественной аналитики (наряду с А. П. Виноградовым и И. П. Алимариным). Его основные научные достижения связаны с применением теории ступенчатого комплексобразования в аналитической химии, фотометрическим анализом, хемилюминесцентными методами.

В обзоре, опубликованном в 1967 г., А. К. Бабко приводил весьма интересные данные, показывающие как менялось внимание советских ученых к разным объектам анализа. А именно, число публикаций по анализу неорганических и органических веществ в 1946 г. отвечало соотношению 94 : 6, в 1950 г. — 87 : 13, в 1960 г. — 80 : 20, в 1966 г. — 65 : 35. Число публикаций по анализу неорганических материалов не снижалось, но органический анализ развивался гораздо более быстрыми темпами. Для сравнения укажем, что в первые годы ХХI в. органическим веществам посвящается явно больше публикаций, чем неорганическим.

В 1950—1960-е гг. наибольшее внимание уделялось развитию фотометрического метода. В частности, были детально исследованы химические процессы, приводящие к образованию окрашенных соединений, установлено состояние (ионная форма) веществ в растворах с разными значениями рН. Предложены новые способы измерения оптической плотности растворов в видимой и УФ областях спектра (В. Ф. Барковский). Разработаны методики фотометрического и экстракционно-фотометрическо-



Анатолий  
Кириллович Бабко  
(1905—1968)

го определения разных элементов, в том числе неметаллов. В большом цикле публикаций А. К. Бабко в конце 1940-х — начале 1950-х гг. было убедительно показано, что подобрать оптимальные условия фотометрического определения любого элемента можно не только эмпирическим, но и теоретическим путем на основании известных констант равновесия комплексных соединений, образующихся в ходе анализа. Для определения этих констант проводили многочисленные исследования соответствующих равновесий.

Таким образом, на стыке координационной и аналитической химии возникло новое научное направление, в рамках которого было выполнено огромное количество исследований. В 1950-е гг. для фотометрического анализа было предложено много оригинальных органических реагентов. Ценные реагенты были, в частности, предложены В. И. Кузнецовым, С. Б. Саввиным, А. М. Лукиным, С. И. Гусевым (торон, арсеназо III, люмогаллион, диантипирилметан и др.). Исследования Л. М. Кульберга, И. С. Мустафина, В. П. Живописцева, В. М. Пешковой, Н. Н. Басаргина и других были посвящены теоретическим вопросам, связанным с применением органических фотометрических реагентов. Еще в 1947 г. В. И. Кузнецов выдвинул простую, но весьма полезную для подбора реагентов «гипотезу аналогий» между реакциями ионов металлов с органическими реагентами, содержащими донорные атомы кислорода, азота, серы, и реакциями тех же ионов с простейшими неорганическими веществами (водой, аммиаком, сероводородом и т. п.). Этот подход позволял прогнозировать реакционную способность органических реагентов и оптимальные значения pH для проведения соответствующих реакций. В конце 1950-х гг. появились и сразу завоевали заслуженную популярность кинетические (каталитические) методы. Систематическое исследование этих методов анализа было проведено академиком АН УССР К. Б. Яцимирским и его учениками. В 1963 г. была выпущена первая в мире монография в этой области.

Значительным был вклад отечественных ученых в спектроскопические методы анализа. Это касалось не только традиционных вариантов атомно-эмиссионного спектрального анализа, где авторитет наших исследователей был традиционно высоким, но и совершенно новых — атомно-абсорбционных методов. В мире общепризнанна роль Б. В. Львова в создании электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (начиная с 1959 г.). Другим достижением в этой области стало развитие академиком АН УССР Н. С. Полуэктовым с сотрудниками атомно-абсорбционного метода определения ртути — метода холодного пара. В настоящее время метод холодного пара во всем мире — основной способ определения паров ртути в воздухе, используется он и при анализе других объектов. Н. С. Полуэктова внес также большой вклад в развитие пламенной фотометрии и люминесцентного анализа. В 1950-е гг.

Е. А. Божевольнов (ИРЕА) продвинулся в понимании причин люминесценции молекул органических соединений (наличие зон перекрывания).

Был обнаружен «эффект Шпольского», теоретически объяснить его удалось гораздо позднее, но уже в 1950-е гг. этот эффект был применен для создания высокочувствительных и специфических методик анализа.

Советская школа рентгеновской спектроскопии была в послевоенные годы очень сильной, она опиралась на крупные достижения отечественных физиков. Соавтором важнейшего для рентгеновской спектроскопии правила Вульфа — Брэгга являлся Ю. В. Вульф, еще в дореволюционный период работавший в МГУ и на Московских высших женских курсах. В рассматриваемый же период крупнейшим достижением стало открытие И. Б. Боровского и Н. П. Ильина. Одновременно и независимо от Р. Кастена и А. Гинье они разработали метод рентгеноэмиссионного микроанализа (электронного зонда), оказавшегося впоследствии незаменимым способом локального анализа твердых объектов — от полупроводниковых материалов до эмали зубов.

Следующими по значимости после спектроскопических в эти годы были электрохимические методы. Об их развитии мы детально рассказывали в гл. 4. В 1950—1960-е гг. в этой области работали талантливые исследователи: П. К. Агасян, Х. З. Брайнина, Е. Н. Виноградова, Ю. С. Ляликов, С. И. Синякова, О. А. Сонгина, А. Г. Стромберг, В. Ф. Торопова, Ю. И. Усатенко и др.

Много новых методов и реагентов для функционального анализа, а также новых приемов элементного анализа органических веществ в послевоенный период было разработано А. П. Терентьевым, М. О. Коршун, Э. Э. Гельман и другими специалистами. Основные исследования в этой области проводились в МГУ им. М. В. Ломоносова, в Институте элементоорганических соединений АН СССР и Институте органической химии АН СССР.

В других академических учреждениях для анализа органических веществ начали применять физические методы, особенно масс-спектрометрию и хромато-масс-спектрометрию (В. Л. Тальрозе). Однако отставание в области органического анализа от уровня зарубежных работ продолжало чувствоваться и в этот период.

Не следует думать, что развитие нашей науки в послевоенные и в 1960-е гг. проходило бесконфликтно. И для этого, и для предшествующих периодов были характерны оживленные дискуссии между крупными учеными. Например, многолетний спор



Н. П. Комарь  
(1900 — 1980)

вели украинские аналитики Н. П. Комарь и А. К. Бабко, причем аргументы обоих были равно убедительны. Предметом дискуссии были требования к надежности результатов химико-аналитических исследований, в частности связанных с определением констант различных равновесий. Учитывать ли все влияющие факторы, добиваться ли максимально возможной точности данных и уже затем на их основе обоснованно оптимизировать методики анализа, даже жертвуя темпами исследований (позиция школы Комаря)? Или принимать даже не очень точные данные, если они позволяют правильно и относительно быстро объяснять наблюдаемые закономерности и создавать новые методики (позиция школы Бабко)? Немало споров было связано с перспективностью и относительной значимостью различных методов анализа, местом органического анализа в химической науке и перспективами его развития, определением содержания университетского курса аналитической химии и другими неоднозначными проблемами. Однако в конечном счете такие дискуссии всегда приводили к положительным результатам для науки.

**Отраслевые научно-исследовательские институты.** В относительно спокойные послевоенные годы в СССР оформилась система отраслевых научно-исследовательских институтов, во многих из них были созданы крупные аналитические подразделения, имеющие замечательную историю. Примером может быть Аналитический отдел Гиредмета — крупнейшего исследовательского центра металлургической промышленности.

В 1950-е гг. создавались новые отрасли редкометаллической промышленности. Гиредмету было поручено обеспечить их технологией контроля качества продукции. Это потребовало кардинальной модернизации аналитической службы. Образуется аналитический отдел Гиредмета, в состав которого входят химико-аналитическая, спектральная, ядерно-физическая и две производственные лаборатории. В этот период в Гиредмете создается комплекс новых научных направлений. В частности, В. В. Недлер и В. В. Налимов создают статистическую теорию обнаружения следов элементов, В. Г. Горюшина разрабатывает новые методы концентрирования, Г. Г. Главин и М. С. Чупахин впервые в СССР разрабатывают метод искрового масс-спектрального анализа высокочистых веществ и материалов. В Гиредмете создается комплекс методов определения наиболее сложных в методическом отношении газообразующих примесей (кислорода, водорода, углерода, азота). Для этих целей используют уникальный даже для мировой практики набор методов — высокотемпературную экстракцию, активацию частицами гелия-3, быстрыми нейтронами, гамма-квантами.

К концу 1960-х гг. в Гиредмете сформировалась большая группа аналитиков (химиков, метрологов), известных своими достижениями в СССР и за рубежом. Это В. В. Недлер, Л. Н. Филимонов, Ю. А. Карпов, Б. Я. Каплан, И. М. Пронман, К. А. Снесарев, А. В. Андреев и др. Некоторые из них стали основателями собственных научных школ. В это время основным на-

правлением работы Гиредмета и его аналитического отдела становится создание и анализ веществ высокой чистоты для электронной техники. На основании разработок аналитического отдела был создан комплекс государственных стандартов на методы анализа редкометаллической и полупроводниковой продукции. Это сотни оригинальных, всесторонне проверенных и метрологически обоснованных методик, основанных на применении новейших приборов — атомно-эмиссионных спектрометров с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционных спектрофотометров, РФА-спектрометров, гамма-спектрометров с полупроводниковыми детекторами и т. п.

Подводя итоги третьего периода в развитии отечественной аналитической химии, следует отметить, что за эти десятилетия аналитические лаборатории (как научно-исследовательские, так и заводские) полностью преобразились. Изменился набор методов и приборов, на несколько порядков снизились пределы обнаружения, существенно улучшились точность и экспрессность методик. Очевидные достижения аналитиков-практиков были обеспечены широким использованием инструментальных методов анализа, а также развитием теоретических основ этих методов. Авторитет отечественной химической науки поднялся, наши специалисты довольно высоко котируются в мировой аналитической химии, хотя далеко не во всех ее областях. Чувствовалось отставание в масс-спектрометрии, кулонометрии, в методах анализа органических веществ, клиническом и биохимическом анализе, в автоматизации анализов. Недостаточен был и уровень координации научных исследований, и это могло помешать решению новых задач, поставленных в последние десятилетия XX в. перед нашей наукой самой жизнью.

### ***Период относительной стабильности (1970 — 1990)***

Началом нового этапа условно можно считать 1970 г., когда Комиссия по аналитической химии после нескольких переименований стала Научным советом АН СССР по аналитической химии (НСАХ). Научный совет возглавил академик Иван Павлович Алимарин (1903—1989). В 1960—1980-е гг. И. П. Алимарин, несомненно, был «главным аналитиком» СССР и одним из видных деятелей мировой науки о химическом анализе. Отступим немного от хронологии, чтобы подробнее рассказать об истории Научного совета.

**История Научного совета АН СССР по аналитической химии.** Прямыми предшественниками нынешнего Научного совета по аналитической химии были Комиссия по аналитической химии Отделения химических наук АН СССР, существовавшая с 1940 по 1950 г., Комиссия по аналитической химии при ГЕОХИ АН СССР (1950—1951 гг. и 1954—1964 гг.).

Научный совет по аналитической химии при ГЕОХИ АН СССР (1964 — 1970 гг.). Образование этих структур соответствовало одному из решений первой Всесоюзной конференции по аналитической химии (1939). Многие аналитики, принимавшие участие в подготовке и проведении той конференции, вошли в состав первой Комиссии. Это были представители как академической науки — А. П. Виноградов, И. В. Тананаев, Д. И. Рябчиков, М. О. Коршун, Э. Э. Гельман и другие, так и отраслевой науки — А. М. Дымов, Ю. А. Клячко, Ю. А. Чернихов, Ю. Ю. Лурье. Председателем комиссии был утвержден Н. С. Курнаков. После его смерти в 1941 г. комиссию возглавил А. П. Виноградов. Заместителями стали И. П. Алимарин, работавший тогда в ВИМС, и А. М. Дымов (Московский институт стали и сплавов), а ученым секретарем — Д. И. Рябчиков (ИОНХ АН СССР). Перед Комиссией стояли следующие задачи: научно-исследовательская работа в области аналитической химии, координация научных работ по аналитической химии, содействие внедрению в практику новых методов анализа, стандартизация методов анализа и организация выпуска аналитических приборов, разработка профиля будущего института аналитической химии. Для осуществления этих задач Комиссия должна была развивать научные исследования в области аналитической химии на базе крупных институтов, созывать совещания по отдельным вопросам аналитической химии, принимать участие в издании научных трудов, готовить научные кадры. Те же задачи остались и в настоящее время, они приобрели лишь более широкие масштабы.

Комиссия в ее первоначальной форме просуществовала до 1950 г. Несмотря на войну и трудности послевоенного периода, она проделала большую и полезную работу, организовав совещания по полярной географии, микрохимии, колориметрии, анализу органических веществ, создала аналитическую секцию при Московском отделении Всесоюзного химического общества (ВХО) им. Д. И. Менделеева, добилась организации журнала («Журнал аналитической химии» издается с 1946 г.), способствовала созданию в 1947 г. ГЕОХИ АН СССР. Комиссия боролась за специальность «Аналитическая химия» и соответствующие вакансии на выборах в Академию наук. В 1943 и 1944 г. комиссия издала 2-й и 3-й тома Трудов Всесоюзной конференции по аналитической химии (первый том вышел в 1939 г.), а затем продолжила это издание в виде серии книг по отдельным вопросам аналитической химии под названием «Труды Комиссии по аналитической химии».

В августе 1950 г. постановлением Президиума Академии наук СССР Комиссия передается в ведение ГЕОХИ АН СССР. Однако в 1951 г. Президиум ликвидирует ее в числе других комиссий академии в связи с «совпадением функций некоторых комиссий с функциями институтов, что снимает с последних некоторую долю ответственности за координацию работ». Однако уже в мае 1954 г. Ученый совет ГЕОХИ АН СССР на основании многочисленных запросов просит разрешить организовать при ученом совете ГЕОХИ АН СССР Комиссию по аналитической химии с привлечением специалистов из Москвы и других городов Советского Союза, где имеются крупные аналитические школы. Просьба была удовлетворена, председателем восстановленной Комиссии стал член-корреспон-

дент АН СССР И. П. Алимарин, секретарем — З. И. Подгайская. В состав Комиссии помимо москвичей вошли специалисты из Ленинграда, Киева, Харькова, Одессы, Алма-Аты, всего 27 человек.

В 1950-е гг. появляются и интенсивно развиваются новые физические методы анализа, в частности ядерно-физические и рентгеновские, приобретают значение новые объекты (редкие металлы, материалы ядерной энергетики, органические соединения, особо чистые вещества). В связи с этим организуются секции, курирующие эти направления. В составе Комиссии уже 46 человек: маститые аналитики, имеющие свои школы, — А. К. Бабко, И. В. Тананаев, А. П. Терентьев, И. М. Коренман, А. Г. Стромберг, Ю. И. Усатенко — и молодежь. Для руководства Комиссией создается бюро. В январе 1964 г. Комиссия была преобразована в Научный совет по аналитической химии при ГЕОХИ АН СССР (председатель — И. П. Алимарин, заместители — Д. И. Рябчиков и Ю. А. Золотов, ученый секретарь — О. Ф. Лепитова).

Признанием ведущей роли Совета в координации исследований по аналитической химии в стране была его реорганизация в Научный совет АН СССР по аналитической химии при Отделении физикохимии и технологии неорганических материалов (постановление Президиума АН СССР от 9 апреля 1970 г.), с 1991 г. — НСАХ Российской академии наук. Председатели Совета — И. П. Алимарин (1970—1988), с 1988 г. — Ю. А. Золотов. Каждые пять лет меняется структура Совета, она усложняется: крупные секции — по методам аналитической химии, объектам анализа, аналитическим приборам, по общим вопросам аналитической химии — включают комиссии по отдельным методам или объектам. Постепенно появились региональные отделения — Украинское, Северо-Западное, Уральское, Сибирское, Среднеазиатское, Северо-Кавказское, Поволжское, вовлекающие в сферу деятельности Совета аналитиков регионов. Эти реорганизации преследовали одну цель — развивать в стране наиболее важные направления аналитической химии, решать вопросы, связанные с научно-техническим прогрессом. Способом достижения главной цели стала координация фундаментальных исследований по аналитической химии в учреждениях и организациях безотносительно их ведомственной подчиненности.

Большую роль в распространении информации о достижениях по отдельным направлениям аналитической химии играют семинары, организуемые Советом, его комиссиями и отделениями (например, Московский семинар по аналитической химии, работающий на базе ГЕОХИ АН СССР с 1963 г.).

Советом были организованы несколько крупных международных конференций. Неоднократно крупнейших иностранных ученых приглашали к участию во всесоюзных и всероссийских конференциях. В 1991 г. в состав НСАХ вошли первые почетные иностранные члены — профессор Г. Фрайзер (США) и профессор Т. Фуджинага (Япония). С 1976 г. Совет проводит годовые сессии. Их программы достаточно широки и включают доклады и лекции по актуальным проблемам аналитической химии, теории и практике новых методов анализа, по анализу важнейших объектов, а также по смежным дисциплинам, например по координационной химии.



Много внимания уделяется издательской деятельности. Первым серийным изданием были 20 томов «Трудов Комиссии по аналитической химии», о которых уже упоминалось выше. Первые три тома содержали материалы Всесоюзной конференции по аналитической химии, последующие 17 томов были тематическими. Последний том вышел в 1969 г.; с 1970 г. эта серия была продолжена под названием «Проблемы аналитической химии». Вышло 10 томов, посвященных в основном анализу отдельных объектов. С участием членов Совета был организован выпуск серии «Аналитическая химия элементов», вышло 54 книги, последняя — в 1990 г. Совет вместе с ГЕОХИ АН СССР в 1970—1990-е гг. инициировал издание еще двух серий монографий — «Аналитические реагенты» и «Методы аналитической химии». Помимо серийных изданий Советом было рекомендовано к выпуску большое число книг по аналитической химии отечественных и зарубежных авторов.

Научный совет участвовал в разработке научно-методических основ унификации и стандартизации методик аналитического контроля. В течение ряда лет, особенно в 1970-е гг., велась дискуссия с Госстандартом СССР: можно ли к определению концентраций подходить как к обычной измерительной процедуре. Позиция Совета, которой твердо придерживались практически все аналитики, заключалась в том, что результат анализа зависит не только, а подчас и не столько, от его заключительной стадии, которая одна только и является измерительной, а от всех стадий, начиная с отбора пробы. Приходилось убеждать метрологов, что в химическом анализе измеряется не концентрация, а физическая величина, связанная с концентрацией, и это надо учитывать. В этой дискуссии были победы и поражения, но в целом Совет добился многого — вплоть до права готовить проекты ГОСТов по метрологии анализа. Правда, и до сих пор частично сохранилась формальная госстандартовская терминология (например, методика выполнения измерений концентраций), но в содержательной части успех был достигнут, а активисты Совета стали консультантами Госстандарта. Научный совет всегда много внимания уделял аналитическим приборам, в основном их производству, а также корректировке закупочной политики, организации центров коллективного пользования и другим вопросам.

В 1970—1980-е гг. НСАХ объединял несколько тысяч работников в области аналитической химии и координировал исследования, выполнявшиеся примерно в 200 вузах, академических и отраслевых институтах, а также в центральных лабораториях крупных промышленных предприятий. Конечно, контрольно-аналитические службы отдельных отраслей руководствуются не рекомендациями НСАХ, а ведомственными указаниями и нормативно-технической документацией метрологической службы страны (Росстандарт). Однако ведущие специалисты крупных заводских лабораторий, как и другие отечественные аналитики, участвуют в деятельности НСАХ.

В 1992 г. ситуация в стране стала меняться в худшую сторону. Постепенно уменьшалось финансирование науки, сокращались исследования, а усилия аналитиков стали направляться больше на решение практических задач, чем на развитие фундаментальной аналитической химии. Резко

сократилась деятельность отраслевых институтов и лабораторий. Несмотря на эти негативные явления, НСАХ продолжал активно функционировать. Есть интерес научной общественности к новым разработкам, проводятся конференции, ежегодные годовичные сессии, продолжают работать семинары. Значительно усилились международные связи, которыми традиционно занимается НСАХ. В начале XXI в. Научный совет РАН по аналитической химии продолжает играть важную роль в координации исследований и объединении всех аналитиков России.

Можно назвать ряд особенностей развития отечественной аналитической химии в 1970—1980-е гг.

1. Переключение основного внимания исследователей с минерального сырья и металлических сплавов на новые объекты (высокоочищенные вещества, химические реактивы, нефтепродукты, а в 1980-е гг. — объекты окружающей среды). Последняя группа объектов выдвигала наиболее сложные аналитические задачи, она же была самой важной с практической точки зрения. Не очень важными в этом отношении, но, безусловно, самыми эффективными для неспециалистов и очень интересными в теоретическом аспекте были проводившиеся с 1960-х гг. исследования состава объектов космического происхождения (лунный грунт, атмосфера Венеры и Марса, вещество комет и метеоритов). Центром «космоаналитических» исследований стал ГЕОХИ АН СССР.

2. Активное развитие методов разделения и концентрирования, прежде всего газожидкостной хроматографии. Выпуск отечественных хроматографов был начат еще в 1960-е гг. К концу 1980-х гг. применение газохроматографических методов существенно выросло. В химической и нефтехимической промышленности, а также в исследовании объектов окружающей среды они стали основными, существенно потеснив фотометрические и электрохимические методы. Хроматографический анализ стал полем деятельности огромного числа исследователей, а доля публикаций в этой области со временем стала самой большой. В СССР велись исследования и в области жидкостной хроматографии, однако здесь дело шло медленно из-за задержки с выпуском приборов и колонок для высокоэффективной жидкостной хроматографии.

3. Быстро развивались в 1970—1980-е гг. исследования в области атомной абсорбции (Б. В. Львов, И. Г. Юделевич, Н. С. Полуэктов и др.), атомно-эмиссионного спектрального анализа с применением лазеров, а затем и индуктивно-связанной плазмы. В практику работы аналитических лабораторий вошли резонансные (ЯМР и ЭПР) и масс-спектрометрические, рентгеноэмиссионные и рентгенофлуоресцентные, ядерно-физические методы. И. П. Алимарин выдвинул даже лозунг «От периферии к центру атома!», имея в виду усиление тенденции к переходу от химических, электрохимических и фотометрических методов, использующих процессы с участием электронов внешнего слоя, к рентге-

новским методам (внутренние слои электронов) и далее к методам, использующим ядерные реакции. Однако эта тенденция была лишь одной из многих, говорить же о преимущественном развитии «внутриатомных» методов в этот период было бы большим преувеличением.

4. Серьезный сдвиг к лучшему произошел в области анализа органических веществ. Большинство исследователей в этой области, работая в рамках НСАХ, почувствовали себя именно химиками-аналитиками, при всем своеобразии объектов. Кроме традиционных вариантов элементного и функционального анализа (соответственно гравиметрии и титриметрии) в арсенал аналитиков-органиков вошли разнообразные инструментальные методы, прежде всего электрохимические, фотоэлектрические в видимой и УФ области, ИК, ЯМР и масс-спектрометрия. Стали широко использовать хроматографические методы, в частности для структурно-группового анализа нефтепродуктов. Даже элементный анализ во многих лабораториях начали проводить с помощью автоматических CHN-анализаторов, в которых продукты сгорания любого органического вещества разделяются, а затем регистрируются с помощью хроматографических детекторов, без взвешивания. На многих университетских кафедрах аналитической химии появились спецкурсы по органическому анализу, хроматографии и т. п., а некоторые кафедры (Омск, Самара, Уфа) стали готовить аналитиков с уклоном в анализ органических объектов. В 1970—1980-е гг. возник ферментативный анализ, во многом родственный кинетическим методам. Было усилено внимание к методам исследования биологических объектов, клиническому и фармацевтическому анализу. Однако в этой области науки наше отставание от зарубежных лабораторий так и не было преодолено.

5. В рассматриваемый период впервые серьезное внимание стали уделять автоматизации аналитического контроля. Речь шла не просто о применении приборов, оснащенных самописцами, хотя и это важно. Был налажен массовый выпуск автоматических газоанализаторов (в частности, для контроля состава атмосферного воздуха), а также непрерывно действующих анализаторов состава жидкостей (для контроля состава технологических растворов, природных вод и т. п.). На основе атомно-эмиссионных и рентгеновских квантометров были созданы автоматизированные системы экспрессного контроля, успешно примененные, например, на предприятиях черной металлургии. Эти системы позволяли за несколько минут получить данные о содержании микропримесей в расплавленном металле. Задача, поставленная еще в 1930-е гг., была успешно решена. В наших лабораториях начали появляться анализаторы аминокислот, системы для автоматического пробоотбора, а также приборы для проточно-инжекционного анализа. Были созданы автоматические системы управления (АСУ), не-

прерывно собиравшие информацию по всем показателям химического состава какого-либо объекта и использовавшие ее для корректировки технологических процессов или для мониторинга окружающей среды.

6. Еще одним новшеством стали отечественные системы дистанционного химического анализа. Например, стало возможным лазерное зондирование атмосферы с борта самолета. Этот метод начали, хотя и не систематически, применять для определения некоторых токсикантов. Высокочастотное зондирование позволило подобным же образом определять влажность и засоленность почв. Различные варианты дистанционного анализа применяли для изучения состава космических объектов и глубоких слоев Мирового океана. Например, не опуская людей на дно океана, можно за несколько минут определить до 30 элементов, входящих в состав донных отложений. При этом источником возбуждения служит радиоактивный калифорний-252, вторичное излучение регистрируется специальным приемником, а информацию передают на борт экспедиционного судна.

7. В 1970 — 1980-е гг. началось активное взаимодействие аналитиков и метрологов. Целью было развитие метрологических аспектов химического анализа, конкретными задачами — повышение надежности аналитического контроля, единство измерений при проведении химического анализа, объективная оценка возможностей разных методик, развитие теоретических аспектов данной проблемы. Найти общий язык специалистам-химикам и инженерам-метрологам было очень не просто. В этой области требовались дополнительные научные исследования. С 1960-х гг. лидерами здесь были А. Б. Шаевич и Н. П. Комарь. Последний даже несколько опередил свое время, переименовав в 1967 г. кафедру аналитической химии Харьковского университета в кафедру химической метрологии. Важные результаты были получены в той же области Ю. А. Карповым, Л. А. Конопелько, Ю. Л. Плинером, А. Н. Смагуновой и другими специалистами. Для решения метрологических проблем в начале 1970-х гг. была создана Государственная служба стандартных образцов, разработаны необходимые нормативные документы, усилены требования к поверке измерительных приборов. В конце 1980-х гг. заработала система метрологической аттестации методик анализа и внутриотраслевой аккредитации лабораторий. Однако необходимое внимание метрологическим аспектам химического анализа стали уделять лишь в самые последние годы XX в.

Конечно, приведенный перечень тенденций в развитии отечественной науки о химическом анализе не является исчерпывающим. Большинство исследователей в 1970 — 1980-е гг. продолжали работу в рамках ранее сложившихся научных направлений, а вовсе не в перечисленных выше новых областях науки, и это есте-

ственно, особенно для периферийных вузов и НИИ. Они занимались фотометрическим и титриметрическим анализом с применением тех или иных органических реагентов и неводных растворителей, разрабатывали способы экстракционного концентрирования микропримесей, развивали традиционные варианты атомно-эмиссионного спектрального анализа, вольтамперометрии и потенциометрии. Во всех этих направлениях советские исследователи получили немало интересных и полезных результатов.

Однако к концу 1980-х гг. стало складываться впечатление, что в традиционных областях аналитической химии уже не появляются принципиально новые идеи, глубокие работы теоретического характера. Нет открытий! Появилось мнение, что развитие перечисленных выше методов заканчивается. Действительно, развитие любого аналитического метода всегда проходит через некий максимум, а потом, когда основные закономерности и возможности метода уже выяснены, исследования в соответствующей области становятся малоэффективными и постепенно замирают, метод уходит из научных институтов в контрольно-аналитические лаборатории и используется там для серийных анализов. Но для большинства перечисленных выше методов возможности развития вовсе не были исчерпаны! Для новых достижений требовались новые приборы, а их было мало. Во многих лабораториях использовали те же приборы, что и в 1950—1960-е гг.

С появлением к концу XX в. принципиально новых приборов и новых аналитических задач возникли и новые научные идеи. Наблюдается подлинное возрождение некоторых традиционных методов (например, вольтамперометрии). Но в 1990-е гг. фактором, лимитирующим и развитие материальной базы, и возможность проведения научных исследований вообще, стал низкий уровень бюджетного финансирования. Сегодня хорошо оснащены лишь те лаборатории, руководители или владельцы которых научились зарабатывать необходимые средства, но таких лабораторий пока что немного.

Возвращаясь в 1970—1980-е гг., можно указать еще одну причину наблюдавшегося в то время замедления темпов научного прогресса. По-видимому, часть аналитиков растеряла свой энтузиазм под влиянием общей застойной атмосферы в стране. Однако не следует делать слишком резких и торопливых обобщений. «Застоя» в отечественной аналитической химии в целом не было. В рассматриваемый период, как и во все предыдущие, в нашей стране создавались принципиально новые аналитические методы, отвечающие уровню мировой науки или даже превышающие его.

Можно привести несколько примеров. Так, А.А. Жуховицкий предложил новые варианты хроматографического анализа (теплодинамический метод, вакантную ступенчатую хроматографию, газовую хромато-

графию без газа-носителя). Еще один предложенный им метод — хроматидистилляция (1976) — позволял очень сильно концентрировать микропримеси. А. А. Жуховицкий развил также теорию размывания зон в газовой хроматографии. В работах М. С. Вигдергауза (Самара) были реализованы новые подходы к хроматографическому анализу (многомерная хроматография, идентификация на основе применения банков данных). Начиная с 1980-х гг. Л. Н. Москвин и его коллеги из Ленинградского (теперь — Санкт-Петербургского) университета успешно развивают оригинальный хроматомембранный метод. В Санкт-Петербурге Б. В. Иоффе, А. Г. Витенберг и другие исследователи существенно продвинули вперед вариант хроматографии, называемый анализом равновесного пара (в англоязычном варианте — Head Space Analysis). Близким к хроматографии новым аналитическим методом был капиллярный изотахофорез, созданный Б. П. Константиновым и О. В. Ошурковой в 1970-е гг. В Институте катализа СО АН СССР (Новосибирск) В. В. Малахов создал новый вариант фазового анализа — стехиографию. Метод основан на дифференцирующем растворении твердого многофазного образца при непрерывном контроле элементного состава продуктов растворения. Оригинальный метод «молекулярных ядер конденсации» предложил еще в 1960-е гг. в одном из закрытых научных учреждений Я. И. Коган\*. Б. Н. Гречушников, работавший в Институте кристаллографии АН СССР, стал одним из создателей фурье-спектроскопии. В конце XX в. в нашей стране были изобретены и новые варианты масс-спектрометрии, охарактеризованные нами в гл. 4 (см. с. 160—162; масс-рефлектор Мамырина, метод ЭРИАД для масс-спектрометрического анализа биополимеров и др.).

### ***Кризисный период (1991 — 2000)***

Детально рассматривать последний период в развитии отечественной науки в XX в., выделять достижения и анализировать деятельность ныне здравствующих химиков-аналитиков было бы, очевидно, преждевременно, для этого не хватает необходимой исторической дистанции («Большое видится на расстоянии»). Однако необходимо отметить, что период, начавшийся с распадом СССР и резким изменением экономической и политической системы, характеризуется существенным уменьшением государственной поддержки исследований и разработок. Это привело к значительным трудностям в обеспечении материальной базы (приборы, реактивы и т. д.) научных работ, уменьшению притока молодежи в лаборатории, уходу уже сложившихся специалистов в другие сферы деятельности. Результатом было сокращение масштаба исследований и некоторое снижение их среднего уровня; научный мир стал меньше обращать внимания на работы, выполнен-

---

\* Этот интересный метод описан в Российском химическом журнале (2002 г., т. 46, с. 20).

ные в России. Все это в полной мере относится и к аналитической химии.

Через десять лет такого застоя началось медленное оживление и укрепление позиций российской аналитической химии. Этому способствует постепенное увеличение востребованности результатов химического анализа, особенно в области охраны окружающей среды, медицинской диагностики, борьбы с терроризмом. Оживление проявилось, например, в появлении большого числа фирм, разрабатывающих и выпускающих аналитические приборы, росте числа публикаций в международных журналах, появлении современных учебников, увеличении числа конференций и других мероприятий в области аналитической химии.

#### 8.4. Научные школы и география исследований

**Научные исследования в вузах.** Одним из основных «пластов» науки в нашей стране всегда была (и остается!) вузовская наука. Отличительным признаком истории российской аналитической химии второй половины XX в. стало усиление ее вузовской составляющей. В 1960—1980-е гг. во многих вузах СССР были созданы новые кафедры аналитической химии или многопрофильные кафедры с включением аналитической химии. Повысилась эффективность исследований и в тех вузах, где такие кафедры были созданы достаточно давно. Крупнейшими центрами фундаментальных и прикладных исследований стали кафедры аналитической химии Московского и Санкт-Петербургского государственных университетов, они имели высококвалифицированные кадры, существенные научные достижения, неплохое приборное обеспечение, служили базой для проведения всероссийских конференций и семинаров. На этих кафедрах работали и работают десятки преподавателей и научных сотрудников. Историю этих кафедр стоит рассмотреть более детально.

**Кафедра аналитической химии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.** Кафедра была создана в 1929 г. вместе с химическим факультетом; тогда в состав факультета входило пять кафедр. Первым заведующим кафедрой был профессор А. Е. Успенский. Затем с 1931 по 1953 г. кафедрой заведовал профессор Е. С. Пржевальский, одновременно работавший в ИРЕА и занимавшийся разработкой методик анализа реактивов. Е. С. Пржевальский был одно время деканом химического факультета и директором Научно-исследовательского института химии при университете. В течение 36 лет (1953—1989) заведующим кафедрой был член-корреспондент АН СССР (1953), затем академик (1966) И. П. Алимарин. Под его руководством кафедра стала крупным исследовательским центром и заняла лидирующее место в преподавании аналитической химии в СССР (рис. 8.3). С 1989 г. кафедрой заведует академик

Ю. А. Золотов. Научным направлением кафедры долгое время были методы выделения и определения редких и рассеянных элементов, органические аналитические реагенты, экстракция элементов, электрохимические методы анализа, анализ веществ высокой чистоты, особенно полупроводниковых. Позднее в центре внимания оказались анализ объектов окружающей среды, методы сорбционного концентрирования микроэлементов, люминесцентные методы, жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, термолинзовая спектрометрия и другие направления.

**Кафедра аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета.** Кафедра имеет давнюю историю. Д. И. Менделеев реформировал преподавание химии в университете, было организовано три основных курса — общая химия, органическая химия и техническая химия с большим практикумом по аналитической химии. В 1869 г. была создана кафедра технической и аналитической химии, которую возглавил Н. А. Меншуткин; впоследствии ею руководили Д. П. Коновалов, А. Е. Фаворский, В. Е. Тищенко. В 1933 г. кафедру разделили, заведовать кафедрой аналитической химии стал С. А. Толкачев. С 1944 по 1961 г. кафедрой руководил известный специалист по анализу минерального сырья и геохимии Ю. В. Морачевский. В последующие годы кафедрой руководили В. И. Тихомиров, Б. П. Столяров, Л. И. Лебедева и др. Уже длительное время заведует кафедрой Л. Н. Москвин. Если в то время, когда кафедрой руководил Ю. В. Морачевский, много для нее сделавший, научная тематика была связана в значительной степени с анализом геологических объектов, то в последующем сотрудники успешно развивали другие многочисленные направления. Это методы разделения и концентрирова-



Рис. 8.3. Профессор И. М. Кольтгоф — гость кафедры аналитической химии МГУ им. М. В. Ломоносова (конец 1950-х гг.). Слева направо: И. П. Алимарин, И. М. Кольтгоф, А. И. Бусев, Е. Н. Виноградова, И. М. Гибало, П. К. Агасян, А. П. Головина, З. И. Подгайская, З. Ф. Шахова



ния, особенно хроматографические, мембранные и экстракционные, люминесцентный анализ, атомная спектрометрия, проточный анализ, анализ объектов окружающей среды.

Большое число научных публикаций выходит из Казанского, Саратовского, Ростовского, Иркутского, Омского университетов, из университетов Краснодар, Твери, Перми, Воронежа. Сильные в научном отношении кафедры аналитической химии созданы в Томском политехническом университете, Уральском техническом университете (бывшем Уральском политехническом институте), химико-технологических университетах Москвы, Казани, Санкт-Петербурга, а также в некоторых других вузах. В 1970 — 1980-е гг. вузовские кафедры давали около четверти научных публикаций в области аналитической химии, в настоящее время эта доля еще выше.

В ряде крупных вузов интересные химико-аналитические исследования проводятся и на других кафедрах, например в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова — на кафедрах химической энзимологии и лазерной химии, в Санкт-Петербургском государственном университете — на кафедрах радиохимии и органической химии. При некоторых вузах созданы целые научно-исследовательские институты, где тоже занимаются разработкой методов анализа.

**Научные школы.** К 1991 г. центрами химико-аналитических исследований в России были Москва, Ленинград, Свердловск, Горький, Томск, Саратов, Казань, Иркутск, Ростов. Серьезные исследования проводились и в других крупных городах РСФСР (Воронеж, Новосибирск, Иваново, Пермь, Новочеркасск). Велись они и в столицах союзных республик и в других крупных городах, прежде всего на Украине и в Казахстане. Во многих местах сложились и успешно работали свои научные школы.

В нашей книге термин «научная школа» использовался уже не раз. Что же включает это понятие? Для научной школы характерны определенная проблематика исследований, сложившийся подход к организации исследований, конкретный круг объектов и методов, система взаимоотношений членов школы, некоторые этические правила. У истоков школы обычно стоит крупный ученый (реже — группа ученых), его традиции передаются ученикам первого поколения, а те, став крупными специалистами, передают их новому поколению. Постепенно школа разрастается и разветвляется подобно дереву. Если разобраться, кто у кого учился и чьи традиции продолжает, можно нарисовать это «генеалогическое древо». Обычно школа существует на протяжении нескольких десятилетий, потом научное направление оказывается истощенным, а вместе с ним исчезает и школа. Ее воспитанники начинают работать в других направлениях, создают свои школы. Иногда научная школа географически локализована, ее представители

работают в одном городе и даже в одном научном учреждении. Иногда же (особенно во второй половине XX в.) научная школа объединяет исследователей, работающих в разных городах и даже в разных странах. Складывается незримый коллектив ученых-единомышленников. Идейная общность работ данной школы может быть настолько велика, что, например, представители одной из французских математических школ все свои работы (кто бы их ни написал) подписывали в начале XX в. одной и той же вымышленной фамилией — Н. Бурбаки. Не каждый крупный ученый принадлежит той или иной научной школе, продолжает исследования своих учителей. Да и далеко не каждый большой ученый формирует абсолютно новую область исследований и становится родоначальником своей школы. Это зависит от внешних факторов, от биографии и личностных качеств ученого. Так, по различным причинам не создали своих школ А. Эйнштейн и М. Фарадей, М. В. Ломоносов и М. С. Цвет. Но, конечно, создание школы способствует развитию науки и является крупной заслугой их основателей. Некоторые школы оставили глубокий след в истории науки. Их, в частности, создали: К. Гаусс в области математики, Н. Бор — в теоретической физике, Ю. Либих — на стыке органической и аналитической химии, В. Оствальд — в физической химии. В России в XIX в. сложилась и до сих пор существует знаменитая Казанская школа в области органического синтеза, основанная еще Н. Н. Зининым. Можно говорить о Петербургской школе физико-химиков, хотя в этом случае назвать ее отца-основателя довольно трудно, или о школе В. И. Вернадского в области геохимии и радиохимии.

В области аналитической химии в России до начала XX в. не существовало научных школ такого типа и уровня, как Казанская школа химиков-органиков. Однако к 1970-м гг. такие школы сформировались, добились немалых научных успехов. Большинство этих школ плодотворно работает и сегодня. Знать об этих школах полезно и, вероятно, интересно каждому аналитику. Далее будут кратко охарактеризованы некоторые отечественные школы в области химического анализа; разумеется, не все, чтобы подробно рассказать обо всех таких школах, понадобилась бы целая книга. Мы будем выделять школы не столько по основателю, сколько по направленности исследований, а также по месту возникновения школы. Однако следует учесть, что «местных» школ в чистом виде теперь нет, представители любой школы работают в разных городах, а иногда и в разных странах. По-видимому, первыми из сложившихся в нашей стране научных школ в области химического анализа были киевская и одесская, которые возникли еще в 1920-е гг. В 1930—1940-е гг. возник ряд научных школ в Москве и Ленинграде. В 1950—1960-е гг. подобные школы появились в Томске, Харькове, Иркутске, Саратове, Казани и других городах.

**Киевская школа.** Эта школа была создана в 1920-е гг. Н.А.Тананаевым, работавшим в то время в Киевском политехническом институте. Его лучшими учениками стали А.К.Бабко и И.В.Тананаев. Учениками академика А.К.Бабко были И.В.Пятницкий, А.Т.Пилипенко и десятки других крупных украинских аналитиков, в том числе шесть докторов наук. Другая ветвь киевской школы связана с исследованиями академика И.В.Тананаева, проводившимися в основном в Москве.

*Иван Владимирович Тананаев\** (1904—1993), крупный специалист в области аналитической и неорганической химии, в 1934 г. переехал из Киева в Москву, работал в ИОНХ АН СССР и развивал там идеи киевской школы в новой области — применительно к аналитической химии фтора и исследованию фторидных комплексов разных элементов. Он применил в аналитической химии идеи Н.С.Курнакова. Заведовал кафедрами аналитической химии в нескольких московских и тбилисских вузах. Удостоен звания Героя Социалистического Труда, избран действительным членом АН СССР. Подготовил 15 докторов наук, в их числе видные химики-аналитики (Ш.Т.Талипов, В.М.Тараян и др.).

Еще одна ветвь киевской школы «протянулась» в Екатеринбург, куда в 1938 г. переехал сам Н.А.Тананаев. Там выросли его новые ученики (Ю.В.Карякин, В.Ф.Мурашова и др.), там были созданы бесстружковый анализ и выросший из него вариант дробного анализа. Замечательные традиции киевской школы, традиции Тананаевых и Бабко приняты новыми поколениями аналитиков, где бы они ни работали — в Киеве, Москве или на Урале.

Основным научным направлением киевской школы на многие годы стало изучение равновесий в растворах (в частности, реакций ступенчатого комплексообразования) и применение соответствующих реакций в анализе. Таким образом, киевская школа была тесно связана с физической и координационной химией, а также с математикой, во многом продолжая традиции школы В.Оствальда. И это естественно, ведь ее основатель — Н.А.Тананаев — сам учился у Таммана и Писаржевского — учеников В.Оствальда. Теоретическими достижениями киевской школы являются: новые методы определения состава и устойчивости комплексных соединений, в том числе полиядерных и смешанных (разнолигандных); детальные исследования состояния многовалентных элементов в растворе; способы априорной оптимизации условий фотометрического определения различных металлов и неметаллов; достоверные данные о механизме многих аналитических реакций, в том числе реакций осаждения, комплексообразования с кислород- и серасодержащими органическими реагентами, а также о механизме окислительно-восстановительных (в частности, хемилюминесцентных) реакций, применяемых в анализе. Кроме того, И.В.Тананаевым был разработан новый метод объемного анализа — фторометрия. Практическими успехами киевской школы стали многочисленные высокочувствительные и селективные методики

---

\* И.В.Тананаев был племянником Н.А.Тананаева.

определения металлов и неметаллов в природных и сточных водах, химических реактивах, минералах и других объектах. Работы киевской школы в 1950—1970-е гг. занимали очень важное место в отечественной аналитической химии. Центрами научных исследований были Киевский университет, Киевский политехнический институт, академические институты — Институт общей и неорганической химии, Институт физической химии, Институт коллоидной химии и химии воды, а также отраслевые НИИ. К сожалению, в конце XX в. значимость и результативность исследований киевской школы аналитиков стала снижаться.

**Одесская школа.** Эта школа может быть примером локальной (а не широко разветвленной, как киевская) научной школы. Она возникла в первые послереволюционные годы, у ее истоков стояли крупные химики: А. С. Комаровский и Е. С. Бурксер. Еще в 1910 г. Е. С. Бурксер организовал Одесскую радиологическую лабораторию и изучал там состав природных вод юга России. Со временем его лаборатория, пройдя ряд этапов, была превращена в Физико-химический институт АН УССР. При поддержке В. И. Вернадского Е. С. Бурксер разработал множество методик определения радиоактивных, редких и рассеянных элементов. А. С. Комаровский ввел в практику немало ценных аналитических реагентов, например дипикриламин (вместе с Н. С. Полуэктовым). Учениками Е. С. Бурксеры и А. С. Комаровского были будущий академик Н. С. Полуэктов (АН УССР) и другие известные советские аналитики — член-корреспондент АН УССР В. А. Назаренко, Н. Ф. Захария, И. М. Коренман (позднее работал в Горьком), В. Т. Чуйко. Следующим поколением этой школы стали профессора В. П. Антонович, С. В. Бельтюкова, Л. И. Кононенко, Ю. В. Зелюкова, С. П. Мешкова и др.

Большинство представителей одесской школы работали или работают в Физико-химическом институте АН УССР. Их объединяет единое научное направление — применение всевозможных оптических методов для определения микроколичеств редких и рассеянных элементов (Ga, Ge, В, Ве, Nb, редкоземельные элементы и т. п.). В Одессе разработаны первые в нашей стране методики пламенно-фотометрического и атомно-абсорбционного анализа, созданы новые варианты люминесцентного и экстракционно-фотометрического анализа, предложены перспективные органические реагенты (например, триоксифлуороны). Именно в Одессе Е. С. Бурксер в начале 1930-х гг. развивал отечественную полярографию. Исследования в Физико-химическом институте Национальной Академии наук Украины успешно продолжаются и в настоящее время.

**Харьковская и днепропетровская школы.** Интересна харьковская научная школа в области метрологии химического анализа, анализа чистых веществ и лекарственных препаратов, созданная Н. П. Комарем (А. А. Бугаевский, А. Б. Бланк, Л. П. Логинова). Днепропетровская школа в основном нацеливала свои работы на анализ черных и цветных металлов (А. Л. Давыдов, А. М. Занько, Ю. И. Усатенко, Ф. М. Тулюпа, Б. Е. Резник, Л. П. Цыганок). Новое поколение ученых Украины в основном сохраняет тесные контакты с российскими аналитиками, и возникшие в 1991 г. государственные границы не мешают этим контактам. Так, нынешние лидеры одесской и харьковской научных школ В. П. Антонович и А. Б. Бланк

активно сотрудничают с Научным советом по аналитической химии Российской академии наук.

**Московская школа в области анализа минерального сырья и чистых веществ.** Можно было бы сказать короче — школа А. П. Виноградова и И. П. Алимарина. Она сложилась в 1940—1950-е гг. в ВИМС, ГЕОХИ АН СССР и МГУ им. М. В. Ломоносова. У А. П. Виноградова и И. П. Алимарина было много учеников. Достаточно сказать, что только под непосредственным руководством И. П. Алимарина было выполнено около 100 кандидатских и 18 докторских диссертаций. Некоторые из его учеников в настоящее время создали свои научные школы (Ю. А. Золотов), другие проводят исследования в том же направлении, что и их учитель, т. е. по-прежнему занимаются развитием методов определения микропримесей в минеральном сырье, в материалах электронной техники и других объектах. Сегодня в ГЕОХИ РАН успешно продолжают работать представители этой школы — член-корреспондент РАН Б. Я. Спиваков (вещественный анализ, методы разделения), В. П. Колотов (ядерно-физические методы определения микропримесей), Г. М. Колесов и др. Ведутся такие работы и в других научных учреждениях.

**Школы в области органических реагентов.** В Москве такая школа сложилась в 1930-е гг., но ее корни уходят в предшествующий период, в Петербург, к Л. А. Чугаеву и Н. С. Курнакову. С 1930-х гг., после переезда ряда академических научных учреждений в Москву, исследования органических аналитических реагентов были продолжены в Москве, в частности в ИРЕА, МГУ им. М. В. Ломоносова, ГЕОХИ АН СССР. Научное направление этой школы тесно связано как с органической (синтез реагентов), так и с координационной (изучение строения и устойчивости комплексных соединений с участием этих реагентов) химией. Вероятно, эта школа была и остается до сих пор самой многочисленной. К ней можно отнести таких специалистов, как В. И. Кузнецов, А. М. Лукин, В. М. Пешкова, С. Б. Саввин, Г. В. Мясоедова, В. М. Дзиомко, Ю. М. Дедков, В. М. Иванов, а также ряд аналитиков следующего поколения, которые в 1980-е гг. только входили в науку.

Отдельную большую ветвь составляют саратовские исследователи. В Саратовском государственном университете еще в 1940-е гг. было начато изучение реакций органических реагентов с ионами металлов. Ими руководил талантливый профессор Л. М. Кульберг, по своему «научному происхождению» — представитель киевской школы химиков-аналитиков, переехавший после войны в Саратов. В 1950—1970-е гг. значительную роль в развертывании аналитических исследований в Саратове сыграл А. И. Черкесов, одним из первых применивший квантовохимические расчеты для изучения координационных соединений с участием органических реагентов (в частности, фталексонов). В последующие десятилетия исследования в области органических реагентов, продолжавшиеся И. С. Мустафиным, Р. К. Черновой, С. Н. Штыковым и другими специалистами, проходили в тесном содружестве с москвичами, в основном с группой С. Б. Саввина из ГЕОХИ АН СССР. В последние годы работы саратовских аналитиков получили своеобразный уклон: исследуются реакции органических реагентов с металлами не в обычных водных раство-

рах, а в организованных средах (например, в растворах ПАВ). Этот прием позволяет модифицировать свойства реагентов и улучшать чувствительность, а иногда и селективность соответствующих методов анализа.

Другую ветвь составляют пермские аналитики (С. И. Гусев, В. П. Живописцев и их многочисленные ученики), развивавшие экстракционно-фотометрический метод путем применения определенных групп органических реагентов (пиразолон, диантипирилметан и т. п.).

Ленинградская (Петербургская) школа в области спектрального анализа. Ее возникновение можно связать с именами В. И. Вернадского и старейшего петербургского физика-оптика Д. С. Рождественского. Еще перед Первой мировой войной они создали самую современную по тем временам спектральную лабораторию, а затем исследовали там состав геохимических объектов. В последующие годы исследования по спектральному анализу велись совместно с кафедрой оптики Ленинградского государственного университета и Государственным оптическим институтом. Там работали крупные специалисты в области атомной спектроскопии, ученики Д. С. Рождественского (С. Э. Фриш, А. Н. Филиппов, В. К. Прокофьев и др.). Разработанные методики внедрялись на ленинградских предприятиях. Были созданы спектральные атласы (А. Н. Зайдель), учебники и методические материалы. В послевоенные годы Ленинград стал главным центром оптического приборостроения (ЛОМО). С помощью физиков-спектроскопистов и аналитиков с 1946 г. был начат массовый выпуск хороших спектрографов, искровых и дуговых генераторов, вспомогательной техники.

Спектроскописты третьего поколения, ученики С. Э. Фриша и А. Н. Зайделя (А. А. Петров, В. М. Немец и др.) в 1950—1960-е гг. создали новые варианты атомно-эмиссионной спектроскопии. Изотопно-спектральный анализ, родственный методу изотопного разбавления, понадобился при выполнении уранового проекта и в дальнейшем для анализа материалов атомной энергетики. Корреляционный спектральный анализ позволил заметно повысить точность результатов и уменьшить влияние матричных эффектов. Исследования по этим направлениям проводились в ЛГУ на кафедре оптики в содружестве с химиками. Самый знаменитый представитель того же поколения — Борис Владимирович Львов родился в 1931 г., учился и на физическом, и на химическом факультете ЛГУ, воспринял традиции А. Н. Зайделя и других ленинградских спектроскопистов. Он изобрел уже неоднократно упоминавшийся в этой книге способ электротермической атомизации, т. е. предложил принципиально новый вариант атомно-абсорбционного спектрального анализа. Исследования в этом направлении он продолжал почти 20 лет. Первые работы были выполнены Б. В. Львовым в Государственном институте прикладной химии (Ленинград) еще в 1958 г. и затем продолжены на кафедре аналитической химии Ленинградского политехнического института. Ныне работы Б. В. Львова являются гордостью не только ленинградской школы спектроскопистов, но и отечественной науки в целом.

Следует отметить, что ленинградская школа в XX в. «разветвилась» в очень большой степени, взаимодействуя и «переплетаясь» с другой школой спектроскопистов — московской, созданной Г. С. Ландсбергом.

С. Л. Мандельштамом, А. К. Русановым. Новые школы спектроскопистов сложились в 1950 — 1960-е гг. в Свердловске и Иркутске. Уральская школа особое внимание уделяла разработке стандартных образцов для черной металлургии, метрологии спектрального анализа (А. Б. Шаевич, Ю. Л. Плинер, В. Н. Музгин). Другим крупным центром в 1960 — 1980-е гг. стал Иркутский государственный университет. Основное внимание здесь уделялось атомно-эмиссионному и рентгенофлуоресцентному анализу минерального сырья (Я. Д. Райхбаум, В. П. Афонин, Н. Ф. Лосев, А. Н. Смагунова, Л. Л. Петров).

**Научные школы в области электрохимических и хроматографических методов анализа.** В гл. 3 мы уже охарактеризовали московскую школу в области аналитической химии неводных растворов (А. П. Крешков, Л. Н. Быкова). Следует упомянуть Томскую школу по электрохимическим методам анализа (А. Г. Стромберг, А. А. Каплин, Ю. А. Карбаинов). Другие школы в той же области были созданы в Ленинграде (Б. П. Никольский), Казани (В. Ф. Торопова, Г. К. Будников), Алма-Ате (М. Т. Козловский, О. А. Сонгина), Свердловске (Х. З. Брайнина). Все они добились немалых успехов в 1970 — 1980-е гг., тесно взаимодействовали друг с другом и успешно развивали электроаналитические исследования.

Необходимо также упомянуть мощную московскую школу в области анализа органических веществ, созданную А. П. Терентьевым; московскую, самарскую и нижегородскую школы хроматографистов.

**География аналитической химии.** География отечественной аналитической науки в XX в. существенно изменилась. Если в начале века почти все отечественные исследования по аналитической химии выполнялись в Петербурге и Москве, то к 1970-м гг. многочисленные и мощные научные учреждения были целенаправленно созданы не только на периферии России (Новосибирский Академгородок и др.), но и в союзных республиках. При этом столичная наука вовсе не потеряла своего значения. Внутрисоюзная кооперация лишь способствовала ее успехам. Историю отечественной аналитической химии нельзя рассматривать, ограничиваясь территорией нынешней России. Хотя бы потому, что во времена Российской империи на территории национальных окраин, а в советский период — на территории союзных республик (ныне — независимых государств) работало множество русских аналитиков, а многие ученые переезжали оттуда в Россию, где плодотворно работали. Отечественная наука и в XIX в., и в XX в. была единой, не делилась по географическому или национальному признаку. Научные связи не ограничивались какими-либо рамками, издавались всесоюзные научные журналы, проводились единые конференции — в основном их формировали не по региональному, а по отраслевому принципу. Мы стремились к одним целям, имели общие традиции, общие радости и общие беды. Вне нынешней территории России, т. е. в тогдашних союзных республиках еще в 1960-е гг. сложился ряд научных центров в области

**Направления химико-аналитических исследований в научных центрах, созданных в советский период вне России**

Республика	Город, научное учреждение	Развиваемые направления	Преимущественные объекты исследования	Ведущие ученые (1970—1980-е гг.)
Азербайджан	Азербайджанский государственный университет (Баку), Институт химии и нефти, Педагогический институт, отраслевые НИИ	Фотометрия и экстракционная фотометрия, синтез и квантовохимические расчеты органических реагентов, потенциометрия и полярография, люминесцентный анализ	Нефти и нефтепродукты, стали и сплавы, почвы, алуниты, морская вода	М. К. Ахмедли, А. А. Вердизаде, Д. Г. Гамбаров
Армения	ИОНХ АН АССР, Ереванский ГУ	Экстракционная фотометрия, флуориметрия, амперометрия, тонкослойная и бумажная хроматография,	Редко- и полиметаллические руды, минеральное сырье	В. И. Тараян, Ф. В. Мирзоян
Белоруссия	Белорусский ГУ (Минск), ИОНХ АН БССР (Минск)	Экстракция, экстракционная фотометрия, ионометрия, ионообменная хроматография	Почвы, природные воды, полупроводниковые материалы	Г. Л. Старобинец, В. В. Егоров, Е. М. Рахмапыко
Казахстан	Казахский ГУ, Институт геологии, Институт минерального сырья, Горнометаллургический институт, ВНИИЦветмет (Усть-Каменогорск)	Полярография, амперометрическое титрование, люминесцентный анализ, атомная абсорбция, атомно-эмиссионный спектральный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ	Полиметаллические и редкометаллические руды, другое минеральное сырье, полупроводниковые материалы	М. Т. Козловский, О. А. Сонгина, В. А. Захаров, А. И. Зебрева, Д. П. Щербов
Латвия	Институт неорганической химии, Институт органического синтеза (Рига), Политехнический инсти-	Концентрирование микропримесей (сорбция, экстракция и др.), ионометрия, экстракционная фотометрия, синтез новых	Объекты окружающей среды (определение тяжелых металлов).	Ю. А. Банковский, Я. П. Стралынь, Г. П. Рудзит



	тут, Латвийский ГУ (Рига)	органических реагентов, активационный анализ, полярография	лекарственные препараты	
Литва	Каунасский политехнический институт, Вильнюсский ГУ	Фотометрия, экстракционная фотометрия, кинетические методы, ионометрия	Полупроводниковые материалы, воды, биообъекты	Э. В. Рама-наускас
Молдавия	Кишиневский ГУ, Институт химии АН МССР	Полярография, другие электрохимические методы	Природные воды, пищевые продукты	Ю. С. Ляликов И. И. Ватаман
Украина	Харьковский НИИ чистых веществ и монокристаллов, Львовский ГУ, Ужгородский ГУ, Донецкий ГУ, Днепропетровский ГУ, Днепропетровский ХТИ	Фотометрический анализ, амперометрия, ионометрия, полярография неводных растворов, спектральный анализ, соосаждение, экстракционная фотометрия, кинетические методы, моделирование равновесий, кинетические расчеты равновесий	Стали, руды, цветные металлы, минеральное сырье, природные воды, химические реактивы, полупроводниковые материалы и др.	Н. П. Комарь, А. Б. Блак, В. Т. Чуйко, Ю. И. Усатенко, Ф. М. Тулюпа В. Д. Безуглый
Узбекистан	Ташкентский ГУ, Институт ядерной физики АН УзССР, Самаркандский ГУ	Экстракционная фотометрия, моделирование кривых титрования, амперометрия, титриметрия, люминесцентный анализ, сенсоры, нейтронно-активационный анализ	Редкие металлы, пестициды, радионуклиды, токсиканты в воздухе и водах	Ш. Т. Талипов, В. А. Хадеев, Р. М. Джиянбаева, Т. К. Хамракулов
Эстония	Институт химии (Таллин), Таллинский политехнический институт, Тартуский ГУ	Хроматография, спектроскопия ЯМР, изотопные методы	Анализ сланцев	Э. Липпмаа, Ю. Л. Халдна

аналитической химии. Они создавались в рамках национальных академий наук (в химических НИИ) или чаще в крупных вузах. Иногда (например, в Киеве) это происходило на базе серьезных достижений местной науки и культуры, иногда (в Душанбе) без готовых предпосылок, просто в расчете на большое будущее соответствующего региона. В области аналитической химии крупнейшие научные центры сложились на Украине (Киев, Одесса, Харьков, Днепропетровск)\*; серьезных успехов добились также аналитики Казахстана, Азербайджана, Латвии.

К сожалению, сегодня в новых независимых государствах появились люди, старающиеся не вспоминать об успехах, достигнутых в советский период при помощи российских коллег, но подчеркивать эту страницу истории нам не следует. Оговоримся, что не все научные центры, о которых идет речь, существуют и сейчас. Кое-где новые власти посчитали академические научные учреждения ненужными и закрыли их. В других случаях традиции, возникшие в рамках единой отечественной науки, бережно сохраняют, а сами центры продолжают свое развитие. О первоклассных научных школах, созданных в Киеве, Харькове и Одессе, мы уже говорили. Характеризуя другие центры, употреблять термин «школа» было бы, пожалуй, преувеличением, к моменту распада СССР не везде успели сложиться настоящие исследовательские школы. Но работоспособные коллективы и интересные исследования в области химического анализа были во всех столицах союзных республик и некоторых других городах (табл. 8.1). Комментировать данные таблицы, вероятно, нет необходимости, они говорят сами за себя. Более детальные сведения о направленности исследований в разных научных центрах в 1970 — 1980-е гг. можно найти в книге Ю.А. Золотова «Очерки аналитической химии» (М.: Химия, 1977. — С. 198 — 214).

---

\* Развитие аналитической химии на Украине / под ред. А.Т. Пилипенко. — Киев: Наук. думка, 1982.

ИСТОРИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
КАК УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

## 9.1. Общие замечания

Преподавательской деятельностью занимаются тысячи аналитиков. Далее речь пойдет о двух основных направлениях этой работы: 1) о базовом курсе аналитической химии как части общей подготовки большого числа специалистов (химиков, инженеров, врачей, фармацевтов); 2) о специальной подготовке относительно небольшого числа профессиональных аналитиков. Оба направления взаимосвязаны, имеют общие исторические корни. Эти направления определились не так давно, профессиональная подготовка аналитиков выделилась из общей лишь в XX в. Но и теперь оба направления реализуются в рамках одной системы высшего образования. Зачастую одни и те же преподаватели читают всем студентам-химикам своего университета общий курс аналитической химии, а некоторым — специальные курсы по отдельным методам, объектам или направлениям анализа. Естественно, специальная подготовка будущего аналитика должна опираться на знания, ранее полученные им при изучении общего курса аналитической химии. Поскольку оба направления преподавания уже имеют собственную историю, специфичны в научном и методическом отношении, мы будем рассматривать их по отдельности. Основное внимание будет уделено содержанию химико-аналитической подготовки современных российских студентов.

Проблема подготовки кадров аналитиков не исчерпывается двумя названными направлениями. Весьма важное дело — подготовка квалифицированных лаборантов химического анализа, техников-прибористов и других работников лабораторий. Этим занимаются многочисленные учреждения начального и среднего профессионального образования (колледжи, лицеи). Не менее важно целенаправленно растить кадры аналитиков высшей квалификации (аспирантура, докторантура). Необходимо также систематически повышать профессиональную квалификацию всех специалистов, связанных с химическим анализом (лаборантов, инженеров, руководителей лабораторий, научных сотрудников, преподавателей и др.). Однако три последних направления мы рассматривать не будем. По этим направлениям немало интересного можно найти в материалах конференций по преподаванию аналити-

ческой химии. В нашей стране проведено несколько таких конференций, ссылки на их материалы приведены в списке литературы.

## 9.2. История изучения химического анализа в высшей школе

В начальный период истории химического анализа «пробирное искусство» рассматривалось как одно из множества ремесел. Подготовка металлургов, ювелиров, аптекарей и представителей некоторых других профессий, связанных с анализом, была чисто практической и строго индивидуальной. Обучение приемам «пробирного искусства» по сути не отличалось от обучения учеников другим ремеслам, оно сводилось к реализации принципа: «Делай как я».

В высших учебных заведениях Европы курс химии появился только в начале XVIII в. Учили, естественно, не всех, преимущественно — будущих врачей и горных инженеров. Отдельного курса аналитической химии тогда еще не было, но методы и результаты химического анализа неорганических веществ составляли важнейшую часть общего курса химии. Об этом говорит содержание тогдашних учебников по химии (например, книг А. Либавия или Н. Лемери). О способах разделения и обнаружения разных веществ рассказывали на лекциях. Разумеется, чтобы подготовить специалиста, одних лекций недостаточно. Дополнявший их практикум по общей химии впервые был организован примерно в 1735 г. в Горной академии Банска-Штьявницы (в Австрийской империи). Практикум включал знакомство со свойствами руд и минералов, с техникой лабораторных работ, с приемами «пробирного искусства». Несколько позже практическое обучение студентов началам химии было организовано в ряде университетов Англии (Оксфорд) и Франции (Медицинская школа и Ботанический сад Парижского университета). Особенно высоким был уровень химической подготовки выпускников университета в городе Упсала (Швеция), где преподавал Т. Бергман, где учился Й. Я. Берцелиус.

В XVIII в. в европейских университетах стали создавать особые кафедры химии. Так, кафедра химии в Медицинской школе Парижского университета была основана в 1770 г., занимал ее аналитик Дарсе. Первым профессором химии в Берлинском университете был выдающийся аналитик М. Клапрот. В Московском университете профессор химии и доктор медицины И. Х. Керштенс в 1760—1761 гг. читал общую и специальную химию, а для тех студентов, которые «впредь к горному и монетному делу определены могут быть», — курс рудокопной и пробирной химии. Особое внимание химическому анализу уделялось в Санкт-Петербургском горном институте, основанном в 1773 г. как Горное училище. Там и была открыта первая в России кафедра химии. Лабораторный

практикум по химии включал методы определения металлов «как в плавильном, так и в пробирном деле». При создании учебных лабораторий использовали опыт и оборудование лаборатории Берг-коллегии (см. гл. 8, с. 277). Со временем в этом вузе была создана и первая в России самостоятельная кафедра аналитической химии (в 1899 г.). Однако еще раньше были организованы объединенная кафедра аналитической и технической химии в Петербургском университете и аналитико-органическое отделение в Московском университете.

Сведения о проведении химических анализов студент мог найти в книгах. Написанные в XVI—XVII вв. книги Агриколы, Бирингуччо, Ван Гельмонта, Бойля и других авторов содержали много ценных сведений, их применяли в учебном процессе вплоть до XIX в. Однако эти книги еще нельзя было считать учебниками в современном смысле этого слова. Настоящие учебники по химическому анализу появились лишь в XVIII в. Примером может быть изданная в 1746 г. в Германии книга И. Крамера «Пробирное искусство», где были детально освещены все известные к тому времени способы проведения анализа металлов, руд, минералов, минеральных вод и т. п. Были описаны методы анализа веществ «сухим» путем (малая металлургия), а также методы анализа «мокрым» путем (качественные реакции). Настоящими учебниками по аналитической химии можно считать появившиеся в конце XVIII в. книги И. Гетлинга, Т. Бергмана, Л. Н. Воклена и особенно книгу В. А. Лампадиуса (1801), о которых уже шла речь в первых главах. Такие книги были рассчитаны на весьма широкую аудиторию, об этом говорит, например, название изданной в 1821 г. в Германии книги К. Пфаффа «Руководство по аналитической химии для химиков, государственных врачей, аптекарей, сельских хозяев и рудознатцев». В России аналогичную роль сыграли книги В. М. Севергина. В 1798—1799 гг. В. М. Севергин прочитал в Горном институте лекционный курс, на основе которого издал в 1801 г. книгу «Пробирное искусство, или руководство к испытанию металлических руд». По своему содержанию эта книга являлась не только первым в России учебником по аналитической химии, но и практическим руководством для специалистов-металлургов. Прекрасно зная современную ему химическую литературу, В. М. Севергин в своей книге хотел «...ничего не упустить из тех открытий, кои в новейшие времена искуснейшими химиками учинены были».

Самостоятельный курс аналитической химии в университетах Европы преподавали в самом начале XIX в. во Франции, Англии, Швеции, затем в Германии. В Московском университете лекционный курс по аналитической химии впервые начал читать Р. Д. Гейман в 1826—1827 учебном году. Были поставлены и практические занятия по качественному и количественному анализу, в частности, на медицинском факультете, где преподавал А. А. Иовский.

Несколько позднее курс аналитической химии появился в университетах Санкт-Петербурга (1837), Харькова (1842) и Казани (1844), в вузах других стран Европы, а также в американских вузах.

Следует подчеркнуть, что объем накопленных человечеством знаний по химии в XIX в. был еще относительно небольшим. Все теоретические знания и практические навыки, необходимые специалисту в области химического анализа, студент мог получить при изучении курса аналитической химии. Дополнительная профессиональная подготовка студентов-старшекурсников еще не была необходимой. Освоение курса аналитической химии позволяло выпускнику самостоятельно выполнять качественный и количественный анализ неорганических веществ по известным методикам и даже разрабатывать новые методики. Разумеется, вузовская программа ограничивалась элементарным анализом, определяли лишь макрокомпоненты пробы и лишь химическими методами.

Преподавать аналитическую химию в то время, как и теперь, было нелегко, но по другим причинам. Во-первых, предмет «химия» в школьной программе XIX в. отсутствовал, и студенты должны были обучаться «с чистого листа». Во-вторых, изучение химии в университете традиционно начиналось именно с изучения химического анализа. Освоив методы разделения и обнаружения веществ, студент переходил к другим дисциплинам (технология, теоретическая химия, медицинская химия и т. п.). Следовательно, на преподавателей аналитической химии ложилась особая ответственность. В-третьих, в большинстве университетов не было химических лабораторий, студентов учили анализу «чисто теоретически». По воспоминаниям тогдашних студентов (например, Ю. Либиха), часто преподаватели аналитической химии сами не умели делать анализы.

Системы обучения студентов в разных странах были весьма различны. Российская модель занимала промежуточное положение между строго регламентированной французской системой высшего образования и полной академической свободой немецких университетов. «В Германии каждый преподаватель обучал студентов тому, что считал нужным и в чем более всего разбирался сам... Свобода учить означала право каждого преподавателя излагать предмет по своему усмотрению, не придерживаясь никаких программ, которые, впрочем, отсутствовали... Последовательность изучения предметов, их количество, выбор преподавателей, посещение или непосещение лекций — все это целиком оставлялось на усмотрение студента. Обязательных экзаменов не было\*». В каждом университете был только один профессор химии, который в своем курсе уделял основное внимание какой-то одной отрасли этой науки, обычно той, в которой сам занимался научными исследованиями. Для последовательного освоения разных областей химии было принято переходить из одного университета в другой, обучаясь в каждом только один-два семестра.

Столь высокая степень академической свободы имела, с одной стороны, массу отрицательных последствий, с другой стороны, свои преимущества, о чем свидетельствуют успехи германской химической науки, за-

---

\* Красногоров В. Юстус Либих. — М.: Знание, 1980. — С. 14.

нимавшей во второй половине XIX в. первое место. Академическая свобода позволяла лучшим немецким преподавателям работать без оглядки на официальные предписания и смело ломать устаревшие традиции. В некоторых германских университетах были поставлены на весьма высоком для своего времени уровне практические занятия по химическому анализу неорганических веществ. Знаменитой стала учебная лаборатория Ю. Либиха в Гиссене, из которой вышли десятки прославленных ученых-химиков. В этой лаборатории студент занимался не только анализом. Вначале его учили технике лабораторных работ, затем качественному и количественному анализу веществ по известным методикам, затем методам органического синтеза. В конце обучения давали тему самостоятельной работы, включавшей в себя и анализ, и синтез ряда органических соединений (прообраз современных дипломных работ). Ю. Либих стремился воспитать у своих учеников самостоятельность мышления и интерес к научным исследованиям. Сходная методика обучения, но ориентированная на анализ руд и металлов, была развита независимо от Ю. Либиха Г. И. Гессом в Петербурге. Г. И. Гесс ввел в институте систематические практические занятия по аналитической химии. Один из современников писал, что благодаря Г. И. Гессу на аналитическую химию стали обращать больше внимания и скоро она сделалась одним из главных предметов в Горном институте.

Прогрессивные тенденции в методике преподавания аналитической химии особенно последовательно проявились в деятельности К. Р. Фрезениуса (см. гл. 3). К. Р. Фрезениус как талантливый методист полностью перестроил всю систему обучения студентов анализу. Созданная в Висбадене лаборатория Фрезениуса была не только местом его собственных исследований — очевидно, это была первая в мире специализированная учебная лаборатория аналитической химии. Каждый студент местного сельскохозяйственного института или любой приезжий мог выполнить там (самостоятельно, но под контролем опытного лаборанта) большую серию экспериментальных задач постепенно возрастающей сложности. В учебных целях К. Р. Фрезениус систематизировал аналитические задачи, объекты обнаружения (элементы), методы и методики анализа, химические реактивы, аппаратуру и даже посуду. Студенты всей Европы учились по многократно переиздаваемым учебникам К. Р. Фрезениуса. Систематический характер рассмотрения материала и логичность изложения обеспечили трудам К. Р. Фрезениуса заслуженную популярность. В течение полувека они были энциклопедией методов анализа. В результате деятельности К. Р. Фрезениуса изучение систематического хода качественного анализа стало во всем мире важнейшей частью общей подготовки химиков, и не только химиков.

Система последовательно выполнявшихся учебных задач по качественному анализу была принята и в российских университетах. Так, в Дерптском университете студенты-химики должны были выполнить по 90 таких задач, не считая задач по количественному анализу. Последние, введенные в учебный процесс Й. Я. Берцелиусом, считались не столь важными.

Качественный анализ модельных смесей с применением групповых реагентов стал для нескольких поколений химиков прекрасной возможностью изучения свойств элементов и их соединений, получения навыка

проведения экспериментов, а самое главное — способом приобретения специфического «химического мышления». Трудно указать другой метод, изучение которого было бы в такой же степени полезно для общехимической подготовки, как систематический качественный анализ. Вот почему химические методы качественного анализа и сегодня сохраняются в программе некоторых вузов, готовящих химиков, несмотря на то что для практического решения соответствующих задач теперь имеются гораздо более быстрые, чувствительные и надежные инструментальные методы.

Большое значение преподаванию аналитической химии придавал Д. И. Менделеев. Работая в Петербургском университете, он оборудовал учебную лабораторию спектрального анализа, впервые организовал регулярные занятия по объемному анализу. Вначале Д. И. Менделеев издал краткое пособие по этому разделу, затем перевел и издал первую часть большого учебника Ш. Жерара и Г. Шанселя (качественный анализ). Д. И. Менделеев планировал издать и вторую часть этого учебника, посвященную количественному анализу. Однако оказалось, что материал зарубежного учебника устарел и не удовлетворяет его требованиям. Новый учебник был написан авторским коллективом, созданным и руководимым Д. И. Менделеевым. Ряд разделов он написал сам, в частности по анализу почв, газов, сахаристых веществ и др. А для раздела «Объемный анализ» источником послужили оригинальные лекции Д. И. Менделеева по аналитической химии, которые он с успехом читал в Технологическом институте. Впрочем не только Д. И. Менделеев, но и другие известные российские химики, преимущественно органики (Н. Н. Зинин, В. В. Марковников, Н. А. Меншуткин и др.), преподавали аналитическую химию в высших учебных заведениях России и писали учебники.

Методика преподавания химического анализа, созданная Й. Я. Берцелиусом, Ю. Либихом, Г. И. Гессом и развитая К. Р. Фрезениусом\*, ставила во главу угла приемы анализа, технику его проведения, но не теорию. И это естественно, нельзя было преподавать то, что еще не было выработано тогдашней наукой! Соответствующее направление в методике преподавания называют *лабораторно-техническим*. Оно, вне всяких сомнений, полезно и достаточно эффективно. Применяют такой подход и сейчас, особенно в учреждениях начального и среднего профессионального образования. Но для подготовки специалистов более высокого уровня лабораторно-технический подход совершенно недостаточен. Это начали понимать уже в XIX в.

Для 80—90-х гг. XIX в. была характерна острая дискуссия между сторонниками «практицизма» и сторонниками нового, «научного» подхода к преподаванию аналитической химии (вероятно, правильнее было бы называть его «теоретическим»). Сторонники научного подхода (В. Оствальд, Н. А. Меншуткин, В. В. Марков-

---

\* Сам К. Р. Фрезениус вовсе не одобрял эмпирический подход, особенно те формализованные прописи и таблицы, которые составляли его ученики (Виль) и которые воспринимались как основное содержание аналитической химии.



ников и др.) выражались достаточно резко. В. Оствальд писал, что аналитическая химия обречена занимать прежнее подчиненное положение по отношению к другим отраслям науки, если только химики-аналитики не перестанут рассматривать химический анализ и обучать ему исключительно как эмпирической технике и искусству.

Н. А. Меншуткин и В. В. Марковников на рубеже XIX и XX в. во многом перестроили преподавание аналитической химии в ведущих российских университетах. Новая методика не сводилась к переносу акцентов с освоения техники выполнения анализа на изучение его теоретических (в основном физико-химических) основ. Основная идея Н. А. Меншуткина как выдающегося аналитика-методиста заключалась в придании самим практическим занятиям характера научного исследования. Еще в 1871 г. он написал свой известный учебник «Аналитическая химия» (рис. 9.1). Учебник отличался максимально возможной в то время теоретической глубиной, стремлением развить творческий подход студента к проведению анализа. Этот учебник издавался в России 16 раз, его переводили на основные европейские языки и использовали в вузах других стран. В учебнике почти не было готовых прописей и таблиц, конкретную методику анализа должен был составлять сам студент — применительно к решаемой задаче. Консультировать студентов должен был не только лаборант, но и профессор. Обязательными стали задачи по количественному анализу. Современники писали, что Н. А. Меншуткин стремится сделать из аналитической химии не работу по готовым формулам и рецептам, а работу для головы. Впоследствии этот стиль преподавания бережно сохранял известный историк химической науки Б. Н. Меншуткин, занимавший в предреволюционные годы отцовскую кафедру в Политехническом институте. Выработанный Н. А. Меншуткиным подход к обучению студентов был принят и в других российских вузах. Отметим, что в начале XX в. кроме основного курса аналитической химии уже читали небольшие спецкурсы по техническому анализу некоторых объектов (металлы, минералы, почвы), но их слушали далеко не все студенты. Обычно такие курсы изучали студенты технических и технологических вузов.

В начале XX в. в лекционные курсы по аналитической химии проникли новые теоретические положения, связанные с управлением равновесиями аналитических реакций. Соответствующие изменения в содержание курса аналитической химии первыми внесли: в Германии — В. Бётгер (1905), в России — А. М. Беркенгейм (1909), позднее — Н. А. Тананаев. В России закон действия масс, электролитическая диссоциация и гидролиз попали в обязательную программу университетского курса аналитической химии лишь в 1915 г. Еще медленнее входил в программу базового курса аналитической химии материал по физико-химическим методам анализа. Вначале их изучали в виде отдельных спецкурсов, не включая в базовый курс. Так, начиная с 1890-х гг. в некоторых вузах Германии читали особые спецкурсы по колориметрии и электроанализу. Несколько раньше началось изучение спектро-

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ Х И М И Я.

Н. Меншуткина.

Проф. С.-Петербургскаго Университета.

*М. Меншуткина*



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.  
Въ Тип. В. Демакова. В. О., 9 л., д. № 22.



1871.

Рис. 9.1. Титульный лист учебника Н.А. Меншуткина  
«Аналитическая химия»

скопии (Р. Бунзен). Конечно, в базовый курс аналитической химии сведения об инструментальных методах тоже попадали, но с большим опозданием (лишь в 1940-е гг.) и в очень небольшом объеме. В этом можно убедиться, если открыть один из лучших

отечественных учебников по количественному анализу — учебник В. Н. Алексеева. Даже в последнем его издании (1972), дополненном и осовремененном научным редактором, инструментальным методам уделялось не более 10 % от общего объема, а 90 % было отдано гравиметрии и титриметрии. А ведь в химико-аналитических лабораториях промышленно-развитых государств уже к 1980-м гг. доля гравиметрических методов снизилась до 1 %, а титриметрических — до 3 %\*.

Конечно, студент мог познакомиться с инструментальными методами химического анализа при изучении других учебных дисциплин и особенно в ходе своей специализации на кафедре аналитической химии. Во второй половине XX в. в российских вузах становилось все больше спецкурсов по методам анализа, их суммарный объем (в часах) приблизился к объему базового курса аналитической химии. Однако спецкурсы аналитической направленности изучали лишь студенты-химики ведущих университетов, причем даже не все студенты-химики, а только те немногие, кто собирался стать профессиональным аналитиком.

Выделение из общего курса аналитической химии специальной подготовки будущих профессиональных аналитиков и создание системы спецкурсов по направлениям, методам и объектам анализа были важными и абсолютно необходимыми в истории химического образования. Однако формирование системы спецкурсов привело и к негативным побочным результатам. Появилось мнение, что в программу общего курса аналитической химии следует включать лишь достаточно устоявшийся материал, классические методы, остальное следует давать на спецкурсах. Мнение это, безусловно, ошибочно. И базовый курс аналитической химии, и сумма спецкурсов химико-аналитического профиля должны в равной степени соответствовать современному уровню науки. Цели изучения основного и специальных курсов различны, разными должны быть степень охвата учебного материала, уровень его рассмотрения, методика преподавания. Однако предмет изучения должен быть одним и тем же!

Реализация охарактеризованного выше ошибочного методологического подхода вела к консервации устаревшего содержания общего курса, отрыву вузовских кафедр аналитической химии от научных исследований ученых-аналитиков, да и от практики работы ведущих контрольно-аналитических лабораторий. Это особенно коснулось кафедр аналитической химии нехимических вузов, которые не готовили профессиональных аналитиков, а следовательно, не имели спецкурсов по новым методам анализа. В не-

\* Эти оценки приведены Л. Н. Москвиным в книге «Проблемы преподавания аналитической химии в высшей школе» (Ростов: Изд-во РГУ, 1987. — С. 20). За их точность и объективность авторы настоящей книги не ручаются, но общую тенденцию эти оценки, безусловно, отражают правильно.

химических вузах базовый курс аналитической химии мог превратиться в общеобразовательную и не очень нужную дисциплину, вовсе не связанную с профессиональной подготовкой выпускников. В этом случае престиж этого курса и соответствующих кафедр катастрофически снизился бы. Следует учесть еще одну опасность. В аналитические лаборатории ежегодно приходит на работу гораздо большее число молодых специалистов, чем их выпускают кафедры аналитической химии. Неизбежно становятся аналитиками и те выпускники, которые изучали аналитическую химию только в объеме базового курса. Если ограничить содержание этого курса классическими методами анализа, они просто не смогут эффективно работать в современной лаборатории.

Отмеченные тенденции рано или поздно должны были привести к новому кризису. Кафедры аналитической химии столкнулись с ним в 1970—1980-е гг. О кризисных явлениях свидетельствовали объективные данные — уменьшение числа кафедр аналитической химии и руководство ими специалистами другого профиля, сокращение часов, выделяемых вузами на базовый курс аналитической химии. Руководители аналитических лабораторий стали давать негативные отзывы о качестве подготовки молодых специалистов. О недостатках преподавания писали видные аналитики, и зарубежные (Д. Массар, Х. Малисса, Р. Кельнер), и отечественные (И. П. Алимарин, Ю. А. Золотов, Л. Н. Москвин). В печати даже стали появляться торопливые статьи с хлесткими заголовками, например: «Аналитическая химия — отмирающая дисциплина?».

По мнению выдающегося венгерского аналитика Э. Пунгора, основной причиной несоответствия блестящего положения аналитической химии в науке, технике и промышленности и плачевного ее положения в вузах является прежде всего быстрое развитие нашей области. Между той аналитической химией, которая преподается в вузах, и той, которая используется для решения практических задач, время от времени образуется разрыв, он-то и привел к кризисным явлениям 1970-х гг. С мнением академика Э. Пунгора нельзя не согласиться, но его можно дополнить. По-видимому, кризисные явления характерны для таких периодов в развитии учебных дисциплин, когда их привычное содержание расходится с ведущим направлением научных исследований в соответствующей области науки. Негативное отношение к аналитической химии как к эмпирической дисциплине было характерно для рубежа XIX—XX вв., а это совпадает по времени с созданием теоретических основ химических методов анализа. Коренной пересмотр содержания учебных планов и учебников по аналитической химии в начале XX в. поднял эту дисциплину на новый уровень и привел к длительному периоду ее бескризисного развития. Однако в 1970—1980-е гг. бурное развитие физических методов,

метрологических аспектов и общетеоретических основ анализа вновь заставило говорить, что на кафедрах аналитической химии студентов учат вовсе не тому, чему надо. Чтобы выйти на требуемый наукой и практикой уровень подготовки кадров, в конце XX в. понадобился новый пересмотр содержания курса аналитической химии; более того — пересмотр самой методологии нашей науки (см. гл. 10). Резкое изменение содержания учебной дисциплины — дело весьма болезненное, но необходимость таких изменений несомненна.

### 9.3. Базовый курс аналитической химии в российских вузах

Аналитическая химия — учебная дисциплина, которую изучают десятки тысяч российских студентов не менее чем в 600 вузах. Будущие аналитики составляют небольшую часть этих студентов. Их профессиональная подготовка при изучении курса аналитической химии только начинается, в основном она идет на старших курсах. Возникает вопрос: зачем, собственно, нужен курс аналитической химии студенту, если он не будет после окончания учебы работать в аналитической лаборатории. Мнения на этот счет противоречивы. Так, по распространенному мнению некоторых преподавателей, прежде всего преподавателей отраслевых вузов, анализ «сам по себе» студентам не важен («аналитику в школе наши выпускники-учителя преподавать не будут», «наши выпускники-инженеры будут работать не в лабораториях, а в цехах»). С точки зрения этих преподавателей, курс аналитической химии призван закрепить теоретические знания студентов по общей и неорганической химии, дать примеры применения теории равновесий, сформировать некоторые практические навыки. С таким подходом согласиться нельзя, поскольку это далеко не все актуальные задачи, даже не самые главные. Систематизируя и суммируя разные мнения, можно составить целый перечень задач, одновременно решаемых при преподавании курса аналитической химии (табл. 9.1). От типа вуза зависит лишь приоритетность задач, а определять приоритеты в каждом случае следует с учетом требований к выпускникам. Вероятно, для студентов-химиков, обучающихся в университетах, важны все перечисленные задачи, расставить приоритеты здесь трудно. В технических вузах на первый план должны выйти ознакомительный и профессиональный аспекты курса. Возможно, выпускники этих вузов не будут самостоятельно выполнять анализы, но их деятельность будет, безусловно, связана с аналитическим контролем производства. Необходимые для этого знания студенты должны получить именно в базовом курсе аналитической химии, поскольку спецкурсы аналитической направленности в технических вузах в отличие от университетов почти не изучаются.

В педагогических вузах на первое место, вероятно, следует ставить историко-методологический аспект. Сейчас многие выпускники педагогических вузов хорошо знают, как устроены молекулы белков и как именно проходит реакция замещения, успешно обучают этому школьников, но, к сожалению, плохо представляют себе, откуда подобные знания стали известны человечеству, как можно проверить соответствующие утверждения. Схоластика книжного обучения учителей может и должна быть преодолена именно в ходе изучения курса аналитической химии.

Очень важен и воспитательный аспект, который часто недооценивается. Собственноручное выполнение анализов предоставляет уникальную возможность развить целый ряд личностных качеств, которые невозможно выработать на лекциях или иным путем.

В этой связи стоит вспомнить прекрасные советы К. Р. Фрезениуса начинающим химикам. «Знание и умение должны сочетаться со стремле-

Таблица 9.1

**Основные задачи курса аналитической химии при подготовке специалистов разного профиля**

Аспект подготовки	Суть задачи	Вузы, где эта задача приоритетна
Общехимический (фундаментальный)	Изучение материала по химическим процессам, не входящего в другие курсы (свойства атомов, ионов и молекул, комплексообразование в растворе, экстракция и др.)	Университеты, химико-технологические вузы, педагогические вузы
Ознакомительный	Ознакомление с методами химического анализа и их возможностями	Все вузы
Дидактический (межпредметный)	Формирование знаний и умений, обеспечивающих последующее изучение других дисциплин. Закрепление учебного материала других курсов	Все вузы
Историко-методологический	Обоснование происхождения знаний о составе веществ, химизме и механизме реакций. Формирование научного мировоззрения	Педагогические вузы, университеты
Воспитательный	Развитие творческих способностей, логики мышления, аккуратности и т. п.	Университеты
Профессиональная подготовка	Обучение самостоятельному выполнению анализов, работе на приборах, выбору методик, оценке точности результатов и т. п.	Технические и фармацевтические вузы

нием к достижению цели, а также с честностью и добросовестностью. Каждый аналитик иногда сомневается в точности полученных результатов, а иногда и заведомо знает, что они неверны. Он может пролить несколько капель раствора или сделать какую-либо другую ошибку. Единственное, что должен сделать аналитик в такой ситуации, это повторить анализ; оценивать потерю на глаз или вносить поправку недопустимо. Тот, у кого на это не хватит силы воли, не годится в аналитики, даже если он хорошо владеет техникой анализа и обладает достаточными знаниями. Химик, который не может поклясться, что результаты его работ надежны и достоверны, не должен их публиковать, ибо если он все же делает это, то причинит вред не только себе, но и всей науке\*. Очевидно, эти советы, высказанные К.Р.Фрезениусом еще в 1847 г., не устарели и важны не только для аналитиков.

**Кто изучает аналитическую химию?** В настоящее время в России курс аналитической химии обязателен лишь для немногих специальностей, во многих классических университетах — только при подготовке химиков, хотя в середине XX в. этот курс изучали и биологи, и геологи, и геохимики, и студенты некоторых других специальностей. В отдельных университетах эта практика сохранилась, но курс аналитической химии иногда вводят там как элективную дисциплину, временно или как факультатив для желающих. К сожалению, курс аналитической химии не изучают будущие физики. В свое время на этом безуспешно настаивал И. П. Алимарин. Сегодня в аналитических лабораториях работает много физиков, но специальные знания им приходится получать самостоятельно начиная с нуля.

Обычно в классических университетах России студенты-химики изучают аналитическую химию в течение двух семестров (на втором или третьем году обучения). Они слушают лекции, выполняют множество лабораторных работ, участвуют в семинарах, сдают зачеты и экзамены. Объем аудиторных часов, выделенных на курс аналитической химии, в разных университетах составляет от 250 до 400 ч.

Курс аналитической химии в обязательном порядке изучают многие студенты педагогических и все студенты фармацевтических вузов, хотя и в меньшем объеме, чем студенты-химики классических университетов. Но этот курс вовсе не изучают в медицинских вузах, даже при подготовке санитарных врачей, хотя их выпускники потом попадают в санитарно-гигиенические лаборатории и в лаборатории клинического анализа, руководят ими, даже разрабатывают методики. Прием же выпускников университетов (химиков-аналитиков по образованию) на должности врачей-лаборантов затруднен, а квалификационные категории, необходимые для служебного роста и достойной оплаты труда, им

---

\* Цит. по кн.: *Сабадвари Ф., Робинсона А. История аналитической химии.* — С. 121.

практически не присваиваются. Вероятно, это обстоятельство — одна из причин отставания российских аналитических лабораторий медицинского профиля от зарубежных.

Особое значение курс аналитической химии имеет в технических вузах, где его изучают студенты двух десятков инженерных специальностей, например химии-технологи. К сожалению, его не изучают будущие метрологи, и это изначально затрудняет взаимопонимание специалистов (инженеров-метрологов и профессиональных химиков-аналитиков). Единый курс в технических вузах традиционно разорван на две части: «Аналитическая химия» (на 2-м году обучения) и «Физико-химические методы анализа» (на 3-м или на 4-м году обучения). Такое разделение является научной, методической и терминологической ошибкой. Перенесение части материала по аналитической химии на заключительный этап обучения может быть полезно, но переносится не тот материал. Вначале следовало бы изучать все методы: и химические, и физические, а на старших курсах — особенности анализа объектов, соответствующих той или иной специальности (анализ продуктов питания, анализ нефтепродуктов и т. п.). Одновременно стоило бы подробно изучать метрологию анализа и организацию аналитического контроля в данной отрасли. Такая или аналогичная схема действует в аграрных вузах, где будущие агрохимики после курса аналитической химии дополнительно изучают методы исследования почв и удобрений.

**Содержание курса аналитической химии.** Содержание любой учебной дисциплины определяется не только уровнем развития соответствующей науки, но и многими другими факторами. Нельзя забывать, что в любом вузе аналитическая химия изучается не «сама по себе», а как часть единой системы учебных предметов. Содержание базового курса аналитической химии в российских вузах определяется государством и отражается в периодически переутверждаемых государственных стандартах высшего профессионального образования. Однако в преподавании курса аналитической химии и вуз, и кафедра, и конкретный преподаватель сохраняют за собой некоторые степени свободы.

Содержание и методика преподавания базового курса аналитической химии в вузах того или иного профиля неоднократно обсуждались в печати и на специальных научных конференциях. В последние годы отмечают, что реформированная в 1990-е гг. и утвержденная Учебно-методическим объединением (УМО) программа курса аналитической химии для классических университетов приблизилась к современному содержанию нашей науки и требованиям практики. Этому способствовало появление учебников нового поколения, вначале переводных (учебники Скуга и Уэста, Лайтинена, Кунце и Шведта), а затем и отечественных. Следует отметить три издания двухтомного учебника для классических университетов (под редакцией Ю. А. Золотова).



В отраслевых вузах перечень разделов и подразделов курса сильно сокращен по сравнению с университетской программой. Дело в том, что объем аудиторных занятий по аналитической химии там меньше в 2—6 раз. К сожалению, составители программ исключают важные разделы курса: физические методы анализа, автоматизация и компьютеризация, пробоотбор и пробоподготовка. Нередко исключают и теоретическое рассмотрение аналитических реакций, позволяющее выбирать и оптимизировать условия анализа. В стандартах инженерных специальностей даже не упомянуты метрологические аспекты анализа. В ряде стандартов не упоминается важнейший из современных методов анализа — хроматография. Зато маловажный для аналитической службы и устаревший метод гравиметрического анализа сохраняет свое место. Таким образом, стандарты и типовые программы ряда специальностей ориентируют преподавателей отраслевых вузов не на сегодняшний, а на вчерашний день нашей науки. Неудачные стандарты и программы, в принципе, можно компенсировать удачными учебниками. Классические для своего времени и весьма удачные в методическом отношении учебники В. Н. Алексеева и А. П. Крешкова уже не соответствуют современным требованиям. В последние годы вузы получили ряд новых учебников по аналитической химии, отчасти решающие эту проблему. Можно назвать учебник В. П. Васильева для технических вузов, И. К. Цитовича для сельскохозяйственных вузов, Ю. Я. Харитонову для фармацевтических вузов. Пока что не обеспечены новыми учебниками лишь педагогические вузы.

Разумеется, определяя сегодня содержание курса аналитической химии, преподаватели-аналитики должны ориентироваться не только на российские стандарты, но и на опыт других стран; этого, в частности, требует болонский процесс. Расхождения между российскими и европейскими нормативными документами, регламентирующими содержание курса аналитической химии, очень велики. В России гораздо большее внимание уделяется теоретическим основам химических методов анализа, качественному анализу с применением химических реакций, титриметрии и фотометрии, в странах Евросоюза — различным физическим методам, химическим сенсорам, хеометрике, анализу объектов окружающей среды, биообъектам. При определении содержания курса аналитической химии в России традиционно идут «от метода», а не от объекта анализа, тогда как в нынешних зарубежных стандартах, учебных планах и учебниках эти подходы совмещены или основным является «объектный» подход. Оба подхода имеют свои достоинства и недостатки, они обусловлены различиями в традициях, оснащении лабораторий, да и различным пониманием целей изучения курса аналитической химии. Механическое заимствование нашими вузами европейских программ было бы серьезной ошибкой. Столь же серьезной ошибкой (только противоположной по знаку!) было бы полное пренебрежение зарубежным опытом, консервация устаревшего содержания курса. Этим грешат многие кафедры аналитической химии, иногда из-за незнания современного состояния аналитической химии как науки, иногда из-за отсутствия современных приборов.

Содержание курса аналитической химии менялось и должно меняться в будущем, во-первых, в связи с новыми достижениями

аналитической химии как науки, во-вторых, ввиду изменений в системе высшего образования и требованиях рынка труда. Можно отметить две тенденции: 1) постепенное увеличение доли разделов, посвященных физическим методам анализа, с одновременным сокращением разделов, относящихся к химическим методам; усиление акцента на метрологию анализа, математические и компьютерные методы; 2) расширение разделов по анализу конкретных объектов и одновременно с этим изменение приоритетности самих объектов — сдвиг от анализа минералов и сплавов к анализу органических веществ, объектов окружающей среды, биомедицинских объектов и пищевых продуктов. Обе тенденции отвечают логике исторического развития аналитической химии как науки и целям изучения курса аналитической химии. Естественно, содержание курса аналитической химии в отраслевых вузах должно быть как-то профилировано, типовые программы курса для разных вузов должны отличаться друг от друга и от университетской программы. Кафедры могут и должны варьировать содержание курса аналитической химии, не копируя в урезанном виде университетскую программу, а учитывая профиль вуза и специальности. Это положение не следует доводить до абсурда: внимание к профильным объектам анализа не должно противоречить рассмотрению фундаментальных вопросов и изучению методов анализа. «Объектный подход» следует особенно осторожно применять в классических университетах.

**Проблемы преподавания курса аналитической химии.** Несомненно, во всем мире кафедры аналитической химии сталкиваются с немалыми трудностями в своей работе. Одна из таких проблем — необходимость наличия оборудования. Преподавание аналитики без использования сложных физических приборов сегодня просто недопустимо — это дезориентирует выпускников и подрывает престиж кафедр аналитической химии. Но огромное разнообразие аналитических приборов, постоянное появление все более и более совершенных моделей, высокая стоимость и сложность обслуживания современных приборов приводят к невозможности обеспечить этими приборами вузовские кафедры. Эта проблема не является специфически российской; в той или иной степени она затрагивает все страны. Есть несколько способов выхода из положения (например, использование ресурсов НИИ и промышленных предприятий), но добиться успеха весьма сложно.

Другая серьезная проблема — это нерешенность методологических и концептуальных вопросов, связанных с аналитической химией как учебной дисциплиной. Глубоко думающие преподаватели задают себе вопрос, чему же именно они учат студентов, что должен представлять собой курс аналитической химии. Не имея основной концепции, трудно добиться того, чтобы эта наука воспринималась студентом как единое целое, а не как случайное со-

бране разнообразных теоретических сведений о разных методах анализа. Известный бельгийский аналитик Д. Массар писал, что аналитики ищут общую тематическую характеристику аналитической химии и некоторую фундаментальную теорию, на которой можно строить курс. По-видимому, в базовом курсе аналитической химии необходимо делать акцент не на детальное изучение отдельных методов анализа, а на то общее, что объединяет разные методы — как химические, так и физические. Это, например, учение об аналитическом сигнале, принципы пробоотбора, принципы сравнения методов, критерии сравнения методик, метрологические аспекты анализа и т. п.

Выше уже отмечалось, что курс аналитической химии должен приблизиться к современному состоянию аналитической химии как науки, отражать ее новые достижения. Это положение бесспорно, но его реализация приводит к противоречию: курс аналитической химии на химических факультетах традиционно рассматривают как составную часть общехимической подготовки студента, тогда как основные достижения аналитической химии в XX в. (например, спектроскопия ЯМР, нейтронно-активационный анализ, иммуноанализ, хеометрика и т. п.) зачастую лежат в стороне от химии! Очевидно, здесь должно быть найдено компромиссное решение. Возможные и необходимые изменения в содержании и методике преподавания курса аналитической химии в российских вузах детально рассмотрены в ряде статей аналитиков-методистов.

Ввиду начавшегося сближения российской высшей школы (в рамках болонского процесса) с западноевропейской системой высшего образования особенно актуально изучение опыта европейских вузов в области преподавания аналитической химии. В последние годы выработан и утвержден единый учебный план подготовки бакалавров химии в странах Евросоюза. Многие европейские университеты его категорически отвергли, другие поддержали и начали использовать. Была выработана и общеевропейская программа базового курса аналитической химии. В программе *Eurocurriculum II\** отсутствуют такие традиционные разделы, как классический качественный анализ, гравиметрия, почти не рассматриваются равновесия аналитических реакций. Резко снижено внимание к титриметрии и фотометрии. Важнейшими разделами программы стали «Метрологические аспекты анализа», «Хеометрика», «Сенсоры», «Стратегия выбора метода анализа». Представление об этой программе дает и учебник под редакцией Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто и М. Видмера, вышедший в русском переводе. Хотя это скорее не учебник в традиционном смысле слова, а энциклопедия современной аналитической химии.

\* Развернутую характеристику этой программы можно найти в статье: *Salzer R. // Analytical and Bioanalytical Chemistry. — 2004. — V. 378. — P. 28.*

#### 9.4. Подготовка профессиональных аналитиков

В начале XIX в. аналитиков в России готовили преимущественно в Горном институте (Санкт-Петербург)\*. В программу обучения входили специальные курсы по разным методам и объектам анализа. Г. И. Гесс ввел в институте систематические практические занятия по аналитической химии. Обучение заканчивалось строгим итоговым экзаменом. С точки зрения уровня преподавания аналитической химии соответствующая кафедра (первая в стране) до конца XIX в. оставалась самой основательной в России. Профессиональных аналитиков со средним образованием готовили в нескольких технических училищах.

Для Западной Европы и особенно для Германии характерна была иная система профессиональной подготовки, она складывалась именно в университетах. Некоторые студенты после успешного освоения основных химических дисциплин (в том числе курса аналитической химии) получали по собственному желанию дополнительную подготовку в исследовательских лабораториях крупных аналитиков (К. Р. Фрезениус, Р. Бунзен). Обязательно выполняли там самостоятельные исследования, а впоследствии защищали результаты этих исследований в качестве магистерских или даже докторских диссертаций. В аналитических лабораториях стажировались и некоторые выпускники прошлых лет, и молодые химики из других городов, даже из других стран. Пример — стажировка молодого Д. И. Менделеева в лаборатории Бунзена.

На рубеже XIX—XX вв. схожая система специализации старшекурсников стала формироваться и в российских университетах. Профессора начали читать для некоторых старшекурсников (своих будущих дипломников) факультативные лекционные курсы по отдельным методам анализа. В ходе реформы высшего образования в 1930—1940-е гг. эта система была существенно усилена. В советских университетах появились наборы обязательных спецкурсов, появилось понятие «выпускающей кафедры». Специализация студентов на выпускающих кафедрах включала кроме ряда спецкурсов и спецпрактикумов подготовку курсовых работ, выполнение дипломной работы (обычно по тематике научных исследований выпускающей кафедры), а также производственную практику, например в НИИ или в лабораториях промышленных предприятий. Суммарный объем дисциплин специализации обычно составлял 200—300 аудиторных часов. Система специализаций, безусловно, стала одним из достижений отечественного высшего образования. Направление специализации учитывалось (в опреде-

---

\* Этот вуз — первый технический вуз России — неоднократно переименовывался (Горное училище, Горный кадетский корпус и др.). Существует он и сейчас как Санкт-Петербургский горный институт им. Г. В. Плеханова (технический университет). Но кафедры аналитической химии теперь в нем нет.

ленной степени) при трудоустройстве выпускников вузов. Даже сейчас после отмены в России государственной системы распределения специализация выпускника учитывается в ходе его трудоустройства.

В лучших университетах страны специализация студентов в области аналитической химии являлась и является весьма эффективным (но не единственным) способом их профессиональной подготовки. Ведь на кафедрах аналитической химии в нашей стране обычно специализировалось лишь 10—15 % выпускников, а профессионально занимаются химическим анализом, по разным оценкам, 20—30 % выпускников химических факультетов. Это означает, что в аналитические лаборатории приходят и выпускники других кафедр. Там работает также немало выпускников других факультетов (физики, биологи, математики) и даже других вузов (врачи, педагоги, инженеры). Примерно те же тенденции характерны для США, Германии, Японии и ряда других развитых стран, хотя понятие выпускающей кафедры и специализации там не прижилось. В этих странах стремятся усилить профессиональную подготовку (в том числе и подготовку будущих аналитиков), начав ее как можно раньше, в частности путем модернизации содержания базового курса аналитической химии. Для студентов доступно большое число факультативных дисциплин профессиональной направленности (особенно популярны они у будущих магистров). Значительно лучше, чем в России, организовано дополнительное обучение выпускников, уже работающих в лабораториях. Так, японские фирмы нередко присылают своих молодых сотрудников обратно в университеты для глубокого освоения тех или иных методов анализа, необходимых этим специалистам по роду их нынешней деятельности.

Профессиональная подготовка студентов отечественных университетов в области аналитической химии сталкивается с весьма сложной проблемой. В 1970-е гг. стало ясно, что многие университетские выпускники, имеющие широкую подготовку в области аналитической химии, попадая на работу в контрольно-аналитические лаборатории промышленных предприятий, с трудом там адаптируются. Во-первых, они недостаточно разбираются в конкретных производствах и технологиях, не знают соответствующих объектов анализа. Во-вторых, выпускающие кафедры нацеливали их преимущественно на исследовательскую деятельность, не учитывая требования массового производства. Как правило, молодые аналитики плохо представляют себе организационные, метрологические, экономические, правовые и социальные аспекты работы своих лабораторий.

В то же время выпускники специализированных (технических, агрохимических и т.п.) вузов, в целом хорошо знающие свою предметную область, довольно быстро адаптировались в соответствующих лабораториях, их проблемой было другое — слабое знание современных методов и средств анализа. Очевидно, проблему подготовки кадров для контрольно-аналитических лабораторий можно было решить выпуском аналитиков-инженеров, аналитиков-фармацевтов, аналитиков-агрохимиков (наряду с аналитиками широкого профиля, которых по-прежнему будут готовить университеты). Тем более что был прецедент и имеется опыт: Ураль-

ский политехнический институт длительное время готовил аналитиков-инженеров для Министерства среднего машиностроения (ныне Росатом). Идея о целесообразности подготовки инженеров-аналитиков была, по-видимому, выдвинута еще Н.А. Тананаевым (см. гл. 8), впоследствии к ней неоднократно возвращались.

В 1975 г. НСАХ начал соответствующую кампанию, опубликовав в начале статью (Ю.А. Золотов) в журнале «Заводская лаборатория», а затем обратившись в соответствующие министерства и ведомства. В итоге обсуждения этих обращений решено было начать подготовку профессиональных аналитиков в целом ряде технических вузов, сделать кафедры аналитической химии этих вузов выпускающими. На рубеже XX и XXI в. инженеров-аналитиков готовили в Московской академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, Казанском химико-технологическом университете, Санкт-Петербургском, Уральском и Ярославском технических университетах. Специалистов в области аналитического обеспечения организаций медицины стали готовить в Башкирской медицинской академии; в общей сложности эти вузы выпускали не более 100 аналитиков в год. Пока что задача подготовки профессиональных аналитиков по-прежнему ложится на классические университеты. Поэтому надо совершенствовать систему специализации выпускников, в большей мере ориентируя их на требования рынка труда. Одним из средств решения проблемы является подготовка профессиональных аналитиков через магистратуру, в том числе в технических и технологических вузах.

Содержание университетской специализации «Аналитическая химия» не регламентировано государственными стандартами, и каждый вуз вправе формировать свою систему профессиональной подготовки аналитиков, учитывающую традиции и возможности вуза. Особенности региона и внешние связи выпускающих кафедр учитываются в классических университетах путем выбора профильной группы объектов анализа. В Ростовском государственном университете повышенное внимание уделяется фармацевтическим препаратам и пищевым продуктам, в Красноярском — объектам криминалистической и экологической экспертизы, в Омском — нефтепродуктам и т.д. Эта тенденция представляется естественной, если не доводится до абсурда — никакой университет не должен готовить специалистов, которые могут анализировать объекты только одной группы! Содержание специализации «Аналитическая химия» в разных университетах не может быть принципиально разным, поскольку все кафедры должны учитывать одни и те же факторы: современное состояние аналитической химии как науки, уровень и перспективы развития аналитической службы в России, опыт и традиции ведущих российских университетов. Следует учитывать также возможность перевода студентов из вуза в вуз, желательность единого учебно-методического и программного обеспечения и т.п.

Традиционный подход к специализации «Аналитическая химия» ориентирован на научную или преподавательскую деятельность выпускника.

Он логично вылился в последовательное изучение теоретических основ и прикладных аспектов отдельных методов анализа (естественно, не всех, а нескольких важнейших). Конкретные объекты анализа рассматривают относительно редко и довольно поверхностно, за исключением, пожалуй, объектов окружающей среды. Организация аналитической службы и практика работы аналитических лабораторий фактически не рассматриваются. Напротив, прикладной подход предполагает не столько фундаментальное изучение теоретических основ соответствующих методов, сколько детальное изучение работы аналитических лабораторий с упором на специфику лабораторий определенной отрасли. Задачей прикладного подхода является подготовка студента к работе в сферах материального производства (заводские лаборатории), а также государственного и регионального контроля (системы экологического мониторинга и санитарного надзора, лаборатории, контролирующие качество пищевых, нефтяных продуктов, лекарственных препаратов, криминалистические лаборатории и т. п.). Такой подход требует дополнительного изучения самих объектов анализа. Уделить должное внимание обеим составляющим профессиональной подготовки — и фундаментальной, и прикладной — довольно сложно, при традиционной схеме подготовки специалиста для этого не хватает времени.

Естественно, оба подхода имеют свои достоинства и свои недостатки. Выбор подхода связан с проблемой трудоустройства выпускников и не может определяться в приказном порядке. Вероятно, прикладной подход к подготовке аналитиков больше подходит для отраслевых вузов. Он допустим и даже оправдан в тех классических университетах, которые направляют большую часть своих выпускников-аналитиков на работу в контрольно-аналитические лаборатории предприятий региона, например в связи с тем, что в соответствующих регионах технологические, технические и другие отраслевые вузы аналитиков не готовят. Бессистемность при формировании специализации проявляется не в выборе подхода (традиционного или прикладного), а в том, что в учебный план включают не все важнейшие методы анализа или не все важнейшие аспекты деятельности аналитической лаборатории.

Анализ материалов анкетирования вузов позволил Комиссии НСАХ по преподаванию в 2002 г. выработать и предложить систематизированные наборы спецкурсов, отражающие оба подхода к специализации. Рекомендации комиссии были утверждены УМО университетов в качестве нормативного документа. Набор фундаментальных спецкурсов, предлагаемый УМО для вузов, реализующих традиционный подход к специализации, для большинства университетов вполне привычен. Это курсы «Введение в аналитическую химию», «Спектроскопические методы анализа», «Электрохимические методы анализа», «Методы разделения и концентрирования», «Анализ конкретных объектов», «Метрологические основы аналитической химии» и другие курсы по выбору кафедры, традиционные и/или целесообразные с точки зрения региональных интересов. Для студента они могут быть обязательными или элективными. В ряду «других спецкурсов» особенно важны курсы «Аналитическая служба» и «История и методология аналитической химии». Существенные отличия

между рекомендациями УМО и практикой работы вузов есть лишь в распределении учебных часов. При последовательной реализации прикладного подхода представляется целесообразной иная система спецкурсов. В их перечень должны входить: «Организация работы аналитической лаборатории», «Аттестация, унификация и стандартизация методик анализа», «Основы метрологии», «Анализ объектов окружающей среды», «Анализ технических объектов» и т. п. Кроме перечисленных обязательно должны быть спецкурсы, сгруппированные «по методам». Распределение часов на эти спецкурсы может учитывать, какие методы более применимы при анализе профильной группы объектов. Возможно, стоило бы прикладную специализацию по изложенной выше схеме именовать особым образом, например «Химико-аналитическая служба». Наименование же «Аналитическая химия» можно сохранить лишь за университетской специализацией в ее традиционном фундаментальном виде. Естественно, сведение профессиональной подготовки к последовательному освоению стандартных методик анализа какого-либо объекта (не дополнительно, а взамен систематического изучения важнейших методов и/или основных аспектов работы аналитических лабораторий) представляется недопустимым. В то же время тематика курсовых и дипломных работ должна учитывать реальные потребности предприятий и лабораторий, а не только научные интересы руководителей. Преимущественное внимание к определенной отрасли («региональный компонент») может быть отражено введением еще одного спецкурса, в котором будут рассмотрены объекты, профильные для выпускающей кафедры (классификация, технология, состав, показатели качества и т. п.).

Таким образом, организационные формы профессиональной подготовки аналитиков многообразны. При переходе вузов на двухступенчатую систему подготовки специалистов существующие схемы, несомненно, должны быть пересмотрены. По-видимому, в рамках бакалавриата серьезную профессиональную подготовку химиков-аналитиков обеспечить не удастся. Для обеспечения такой подготовки должны быть сформированы особые программы магистратуры. Удачные образцы подобных программ имеются в университетах зарубежных стран. Появились первые магистерские программы по аналитической химии и в нашей стране (например, в Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева).

Отметим, что специализация «Аналитическая химия» не является единственно возможной формой профессиональной подготовки аналитиков в университетах. Такая подготовка (в прикладном аспекте) на кафедрах аналитической химии фактически ведется и в рамках других специализаций, а в некоторых университетах — в рамках и нехимических специальностей. Возможно, подготовку аналитиков как в технических вузах, так и в классических университетах стоило бы выделить в отдельную специальность. Была же в свое время выделена в виде целого ряда инженерных специ-



альнейшей подготовкой химиков-технологов. Аналогичное решение  
проблемы профессиональной подготовки аналитиков предлагал  
еще А. Тананзаев. Первая Всесоюзная конференция по аналитической химии (1939) его предложения полностью поддержала. В то время, когда аналитическая химия перестала быть основной из химических наук и приобрела междисциплинарный характер (см. гл. 10), целесообразность создания особой вузовской специальности «Аналитическая химия» (или «Аналитическая») представляется еще более очевидной.

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ  
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

## 10.1. Методология науки

**Понятия «метод» и «методология».** *Научным методом* называют совокупность приемов, благодаря которым ученый получает новые знания\*. Для ученых Древней Греции основными приемами исследования были наблюдения и рассуждения, а критерием истинности полученных выводов — их логичность и соответствие мнению авторитетных предшественников. Этот довольно неэффективный метод в эпоху Возрождения сменился другим («галилеевским»), основанным на активной деятельности самого исследователя. Важнейшим приемом стало моделирование изучаемых процессов, в частности математическое моделирование и физический эксперимент. Разумеется, наблюдения и логические умозаключения сохранили свою роль и в рамках нового метода. В многочисленных книгах и статьях со времен Аристотеля обсуждается общая методология (наука о методе; греч. *méthodos* — путь исследования, теория, учение; *lógos* — слово, учение) научных исследований и частные методологические проблемы отдельных наук, особенно естественных. Однако методологические аспекты конкретных наук разработаны недостаточно. Это относится и к аналитической химии.

Философы исследуют закономерности процесса познания не на индивидуально-психологическом, а на предельно обобщенном уровне. Соответствующий раздел философии называется *когнитологией*. На стыке философии и точных наук возникли и особые промежуточные научные дисциплины — «науковедение» и «логика и методология науки». В рамках первой дисциплины науку рассматривают как исторически развивающийся социальный феномен, исследуют различные способы организации научных исследований, оценивают их эффективность. Науковеды стремятся выявить закономерности развития науки, объяснить ее историю и прогнозировать будущее развитие. Это важно, ведь в сфере научных исследований заняты миллионы людей, для общества наука стала весьма значимой производительной силой. Науковедение помогает целенаправленно развивать науку как социальное явление. В частности, создавать эффективно работающие институты, правильно распределять

\* Общефилософское понятие «метод» не следует путать с методами, которые применяют для установления химического состава тех или иных веществ и материалов.

средства для проведения исследований. Если организационные вопросы решают без учета методологических рекомендаций, то часто делают это не лучшим образом... В рамках второй дисциплины изучают совокупность интеллектуальных операций, познавательных процедур и формализованных методов научного познания\*<sup>1</sup>, создают общую методологию науки, единую для всех ее областей. Таким образом, наука делает саму себя предметом объективного исследования.

Термин «методология» можно расшифровывать по-разному. В философском плане *методология* — учение о структуре, логической организации, методах и средствах какой-либо деятельности\*<sup>2</sup>. Применительно к научной деятельности методологию определяют как науку о путях приращения и упорядочивания знаний. Конкретизируя это определение и учитывая лишь прикладной аспект, можно сказать, что методология — это наука о способах и средствах рационализации научной деятельности\*<sup>3</sup>. Общая методология науки по сути является частью философии, она включает следующие проблемы: существование и достижимость объективной научной истины; критерии истинности знаний; индуктивный (от частного к общему) и дедуктивный (от общего к частному) методы познания. Рассматривают основные способы исследования: анализ и синтез, а также их взаимосвязь; эмпирический и теоретический уровни научных знаний; принципы создания и проверки научных гипотез; способы систематизации научных знаний и др.

Важную роль в развитии методологии науки сыграли работы великих философов прошлого, рассмотревших проблемы познания в диалектическом аспекте. Большую роль сыграли методологические труды Р. Карнапа, К. Поппера, Т. Куна и других философов. Однако специалист в области точных наук не найдет у этих философов конкретных рекомендаций, прямо относящихся к его работе. Чем более общей является методология, тем она неопределеннее в отношении рекомендаций. Попытки применить общие законы диалектики непосредственно для выработки практических рекомендаций никогда не были особенно плодотворными. Очевидно, «...общее (философия) входит в частное (специальные науки) не прямо, а через особенное, в качестве которого выступают внутринаучные методологические исследования»\*<sup>4</sup>.

**Методологические проблемы отдельных наук.** Для каждой науки может и должна быть разработана своя собственная (частная) методология. Для этой науки, как и для отдельного исследования, должны быть определены понятия «объект», «предмет», «цель

\*<sup>1</sup> Гончаров С. С., Ершов Ю. Л., Самохвалов К. Ф. Введение в логику и методологию науки. — М.: Интерпракс, 1994. — С. 5—6.

\*<sup>2</sup> Большая Советская энциклопедия. — М.: Сов. энциклопедия, 1974. — Т. 16. — С. 482.

\*<sup>3</sup> Макареня А. А., Обухов В. Л. Методология химии. — М.: Просвещение, 1985. — С. 158.

\*<sup>4</sup> Шапошник В. А. Философские вопросы естествознания. — Воронеж: Изд-во ВГУ, 2001. — С. 5.

исследований», «задачи исследований», а также совокупность средств, необходимых для достижения цели. Обычно выделяют разные уровни исследовательской деятельности, это весьма полезно, так как приемы исследований на том или ином уровне различны. Методологические проблемы частных наук рассматривают не в рамках философии, а в рамках этих наук. Данный подход определяет уровень обобщения материала и характер выводов, используемый понятийный аппарат, язык и стиль изложения. Так, методология химии является частью химической науки. Она рассматривает основные понятия и законы химии, общехимические методы исследований: сравнительный, термодинамический, кинетический, квантовохимический. Если выделять более узкие области науки, то надо рассматривать частные методологии органической химии, химической термодинамики, квантовой химии и т.п. В каждом случае прежде всего должны быть определены специфические цели и задачи исследований в соответствующей области, выявлены и проанализированы основные понятия данной науки. Обычно эти понятия образуют единую систему. Так, для классической химии основными понятиями стали «элемент», «соединение», «химическая реакция»; для органической химии — понятия «химическое строение», «реакционная способность». Нередко основные понятия частной науки входят и в ее *дефиницию*, т.е. их используют, объясняя специфику этой науки. Аналитическая химия также имеет основные понятия, равно применимые для всех разновидностей анализа. Вероятно, это понятия «химический состав», «аналитический сигнал» и самое важное — «метод анализа». Такие понятия также образуют иерархическую систему. И начинающие, и зрелые ученые должны хорошо понимать специфические особенности своей науки. Что для данной науки является предметом и объектом изучения (это совсем не одно и то же)? Какова *внутренняя* структура данной науки? Каковы цель и возможные средства исследований? Какие приемы исследования характерны для данной науки? Каковы взаимосвязи данной науки с другими, какое место она занимает в общей системе наук? Применительно к аналитической химии эти методологические проблемы будут рассмотрены далее.

Поисками ответов на подобные вопросы профессионально занимаются немногочисленные ученые, философы и историки, но гораздо больший вес имеет мнение «узких специалистов» в соответствующей области науки. В самом деле, кто лучше астрономов может судить о цели, содержании и методах астрономических исследований? История показывает, что методологические проблемы своих наук могут эффективно решать только специалисты (если они поднимаются до философских обобщений). Ученые и философы в принципе не могут выработать частных рекомендаций по оптимизации исследовательской деятельности в точных науках, хотя бы потому, что не знают ее специфики. Как

писал В. Оствальд: «Философия никогда не должна посягать на задачи специальных наук; раз она пытается это сделать, то необходимыми следствиями являются тотчас или через некоторое время самые грубые ошибки»\*. Однако мнения узких специалистов не всегда обоснованы, всегда субъективны и зачастую совершенно различны. Иногда специалисты спорят даже по такому вопросу, как следует именовать ту или иную науку, имеет ли она право на самостоятельное существование или является разделом другой науки. А решать, кто прав большинством голосов в науке нельзя. Опыт истории показывает, как часто может ошибаться «большинство», даже большинство специалистов.

Возникает естественный вопрос, а нужно ли вообще специалистам (астрономам, химикам, археологам, инженерам) заниматься методологическими проблемами своих наук? Может быть, от узких специалистов требуются лишь конкретные достижения в их узких областях? Пренебрежительное отношение к методологии (*эмпиризм*) весьма распространено. Особенно характерен эмпиризм для начинающих исследователей, которые не успели разобраться даже в своей области, им не до обобщений, да и психологически они к таким размышлениям еще не подготовлены. В нашей стране отторгает философию (методологию) и немалое число ученых зрелого возраста, но уже по иной причине. Дело в том, что в советский период одну из философских систем (марксистскую методологию) в сознание ученых внедряли насильственно. В качестве защитной реакции у многих выработалось полное неприятие любой философии и методологии! Однако отказ от рассмотрения методологических проблем не менее опасен, чем подмена настоящей науки пустыми разговорами на методологические темы.

**Практическая значимость методологии.** Пренебрежение методологией или неправильный подход к решению методологических проблем приводят к вполне конкретным и опасным последствиям, прежде всего в сфере взаимоотношений науки и государственной власти. Самый яркий пример — осуждение некоторых частных наук как «вредных» и «ложных», соответствующие запреты и репрессии. В отдельных странах в античный период запрещали химию, в Средневековье — анатомию и физиологию, в XX в. — генетику и кибернетику, в настоящее время — науку о клонировании человека и изменении человеческого генотипа. Делалось и делается это по разным соображениям, но чаще всего в связи с непониманием методологических аспектов науки. Так, получение искусственного золота никогда не было целью химической науки, хотя алхимики и ставили перед собой такую опасную, с точки зрения государственной власти, задачу. Запрещение генетики не было капризом И. В. Сталина или результатом интриг Т. Д. Лысенко, в значительной степени оно вызывалось убежденностью власти в идеалистическом характере самой этой науки. А ведь на-

---

\* Цит. по кн.: Родний Н.И., Соловьев Ю.А. Вильгельм Оствальд. — М.: Наука, 1973. — С. 183.

учные теории, в принципе, не могут быть идеалистическими или материалистическими, «советскими» или «антисоветскими», «истинно германскими» или «еврейскими», какими бы ни были философские взгляды, политические убеждения или анкетные данные тех или иных ученых. Теории могут быть истинными или ошибочными, но их адекватность проверяется экспериментами и эффективностью практических рекомендаций, но никак не решениями власти или голосованиями в Академии наук. К сожалению, проблема взаимоотношений власти и науки не потеряла остроты и в настоящее время. Государственные чиновники или отдельные ученые-администраторы пытались и пытаются по своему разумению определять «приоритетные направления» для развития прикладной науки (что в ряде случаев сомнительно) и даже для науки фундаментальной (что вообще недопустимо), соответственно распределяются ресурсы. Не говоря уже об отсутствии объективных критериев для подобных разделений, само разделение наук и их направлений на первосортные («актуальные», «современные») и второсортные («неактуальные») ошибочно в методологическом плане. Методология каждой науки важна для правильного понимания истории этой науки и прогнозирования ее дальнейшего развития. Особенно важно понять сложную диалектику взаимоотношений экспериментальных методов и теоретических концепций. Они должны развиваться параллельно, поддерживая и проверяя друг друга. Ярким примером является развитие гравиметрического анализа и основных законов химии (см. гл. 2).

Развитие науки требует логичной, очевидной и общепринятой классификации частных наук, установления некоторых демаркационных линий, правильной организации взаимодействия представителей смежных наук. Для этого отдельные сообщества исследователей должны четко определить предмет, объект и основное содержание своих наук, т.е. решить ряд методологических проблем, а затем организовать «импорт» теоретических представлений и новых методов из смежных наук, творчески перерабатывая «чужие» достижения с учетом специфики предмета своих исследований. Те же методологические проблемы должны быть решены для объединения и эффективного взаимодействия представителей одной и той же науки. Нередко исследователи, решающие сходные задачи и использующие сходные методы, считают себя деятелями разных наук и поэтому недостаточно общаются, не используют достижений друг друга.

Овладение методологией помогает правильно спланировать, провести и осмыслить результаты конкретного исследования. Первым шагом должно быть осознание проблемной ситуации, выявление какого-то реального противоречия (например, между потребностями практики и возможностями известных теорий или экспериментальных методов). Затем необходимо правильно сфор-

мулировать («поставить») цель и задачи будущего исследования. Заметим, что самостоятельно поставить задачу и составить план ее решения труднее, чем решить задачу, правильно поставленную руководителем! Неправильная постановка исследования чревата тяжелыми ошибками. Иногда неточность исходной формулировки пытаются компенсировать большим объемом эксперимента, применением прецизионных (как правило, сложных и дорогостоящих) приборов, но этот путь бесперспективен. Иногда формулировку исходной задачи подгоняют под привычные приемы решения, вместо того чтобы искать новые приемы, адекватные исходной задаче. Должны быть применены те способы проведения эксперимента (в частности, способы моделирования исследуемого процесса), которые наиболее подходят для задач и объектов данного типа.

В сообществе ученых, изучающих однотипные объекты и стремящихся к одной и той же цели, обычно складываются определенные методические приемы проведения исследований. Их надо знать и ими следует пользоваться, чтобы полученные результаты были поняты и приняты коллегами. Это вовсе не противоречит возможности и целесообразности применения новых методических приемов, самостоятельно разработанных самим исследователем. Надо только доказать, что они в данном случае уместны и эффективны.

Методологические аспекты особенно важны при интерпретации результатов эксперимента. Исследователь всегда формулирует свои выводы на основании ограниченного объема данных. При этом даже очень большое число наблюдений и экспериментов не доказывает истинности и универсальности гипотезы, основанной на этих наблюдениях. Как писал философ К. Поппер, сколько бы примеров появления белых лебедей мы ни наблюдали, все это не оправдывает заключения «Все лебеди белые». В то же время без подобных индуктивных обобщений наука, да и вообще человеческая деятельность были бы невозможны.

**Относительный характер методологических рекомендаций.** Специалисты в области точных наук привыкли к определенности выводов, доказательности аргументов, объективным и бесспорным количественным оценкам. Знания в области методологии науки не менее объективны, чем знания о явлениях природы. Но в данной области, как и в философии в целом, нельзя что-либо окончательно доказать или опровергнуть, так как невозможно провести соответствующий контрольный эксперимент. Предлагаемые тем или иным автором решения частных методологических проблем, как и его методологические рекомендации, всегда будут иметь относительный и во многом субъективный характер. Прийти к единому мнению по методологическим проблемам химии как науки гораздо труднее, чем по конкретным вопросам, изучаемым той или иной химической наукой. Именно поэтому по методоло-

гическим проблемам науки периодически вспыхивают острые дискуссии, которые нередко так и не приводят к общему решению. Но даже незавершенные дискуссии не бесплодны. Они позволяют, хотя и медленно, продвигаться к единому пониманию основных понятий, нахождению решений, приемлемых для большинства участников дискуссии. Сами спорящие начинают учитывать существование иных точек зрения и выдвигают все более точные и взвешенные аргументы, все более продуманно формулируют свои позиции и выводы. Несомненно, такие дискуссии будут продолжаться. Но нужны не столько дискуссии, сколько глубокие философско-методологические исследования в области частных наук. Пока что их не так много.

Методологические аспекты различных наук вызывают неодинаковый интерес и исследованы в разной степени. Больше внимание уделялось всемирной истории, педагогике, высшей математике, квантовой механике, генетике, молекулярной биологии. В этом же ряду стоит аналитическая химия. Методологические проблемы этой науки были предметом многих публикаций и устных дискуссий; они обсуждаются чаще, чем аналогичные проблемы других химических наук. Дискуссия идет давно, причем и в нашей стране, и за рубежом. Это связано с резким изменением содержания науки о химическом анализе, которое произошло во второй половине XX в. Изменились и продолжают меняться не только арсенал методов, но и основные понятия и идеи, т.е. *парадигма* аналитической химии. Дискуссионность методологических аспектов аналитической химии должна быть принята во внимание при изучении материала, представленного далее в нашей книге (его содержание вовсе не является согласованной позицией всех аналитиков). В какой-то степени здесь будут отражены взгляды большинства специалистов, в какой-то степени — субъективные взгляды и личный опыт авторов. Стимулы развития нашей науки, а также общие закономерности создания и развития методов анализа были рассмотрены в предыдущих главах. Далее будут проанализированы следующие методологические проблемы.

- характеристика аналитической химии как науки (дефиниция, объект и предмет, цели и задачи);
- уровни и направленность научных исследований, фундаментальные и прикладные аспекты исследований в данной области, взаимоотношения нашей науки и аналитической службы;
- внутренняя структура аналитической химии и положение аналитической химии в системе наук.

Конечно, приведенный перечень не является исчерпывающим, но именно эти методологические проблемы вызывают наибольший интерес аналитиков, именно они обычно являются предметом дискуссии.



## 10.2. Дефиниции аналитической химии

Систематическое рассмотрение методологических проблем аналитической химии логично начать с ее *дефиниции* (словесного определения). В науке не так уж много абсолютно твердых дефиниций; по мере развития науки дефиниции не только шлифуются, уточняются, расширяются, но и претерпевают радикальные изменения. Как правило, дефиниции субъективны. Однако на каждом этапе нужно стараться обеспечить более или менее единое понимание каждого термина и особенно единство основных дефиниций. Чаще всего это достигается не директивным путем, а на основе договоренности, путем широкого обсуждения с последующим согласованием позиций и выработкой общих рекомендаций. Важность четких дефиниций неоднократно подчеркивали многие, начиная с Платона и Конфуция. Декарт призывал: «Определяйте значения слов, и вы избавите свет от половины его заблуждений». Есть и другая точка зрения: заниматься дефинициями серьезным людям вообще не стоит, других более конкретных дел неуворот; пусть этим упражняются науковеды, если это им интересно. Такую позицию нельзя считать правильной, она отражает не столько невероятную занятость серьезных людей, сколько неумение подняться над повседневными задачами, выйти на уровень философских обобщений.

Рассматривая методологические проблемы любой частной науки, в том числе ее дефиницию, надо заранее уточнить, какой именно аспект науки имеется в виду. Нельзя дать точное определение термину «коса», если один человек имеет в виду женскую прическу, второй — инвентарь, третий — выступ суши. Слово «наука» тоже обозначает три разные вещи\*: *наука как социальный феномен* (сообщество ученых, совокупность научных учреждений); *наука как результат* (система научных знаний); *наука как процесс, как вид деятельности*.

Термин «аналитическая химия» можно использовать, во-первых, для обозначения социального феномена. Примером может быть заголовок статьи «Аналитическая химия в Китае», в которой рассказывается о кафедрах аналитической химии и о соответствующих институтах Академии наук КНР. Применительно к нашей стране тот же круг вопросов рассмотрен в гл. 7, 8. Во-вторых, термин применяют для обозначения системы накопленных знаний, теоретических основ химического анализа. Содержание этой системы знаний эрудированные специалисты представляют себе примерно одинаково (см. с. 394—398), и попытки дать определение нашей науки в этом аспекте вряд ли бы вызвали дискуссию. В-треть-

---

\* Новиков А. М. Научно-экспериментальная работа в образовательном учреждении. — М.: АПО РАО, 1998. — С. 6.

их, аналитическую химию рассматривают как процесс, как вид научной деятельности. Вот по этому вопросу существуют серьезные расхождения во мнениях, они-то и приводят к различным дефинициям нашей науки.

Устоявшегося и общепринятого определения нашей науки не существует, не случайно редакция журнала «Fresenius Journal of Analytical Chemistry» объявила в 1991 г. конкурс на лучшую дефиницию. Откликнулись 23 специалиста из разных стран, было принято компромиссное определение, но дискуссии не прекратились. Конечно, специалисты-аналитики интуитивно знают, какое содержание они вкладывают в понятие «аналитическая химия». Однако разные школы специалистов вкладывают в него разное содержание. Неспециалисты, а среди них администраторы, кредиторы и представители других наук, тоже должны знать, что понимают под современной аналитической химией, а они подчас имеют об этом представления либо устаревшие, либо вообще неправильные. Так, в структуре одного института или одного предприятия нередко можно увидеть лабораторию аналитической химии и лабораторию спектрального анализа. Руководители института или предприятия не понимают, что аналитическая химия включает спектральный анализ, как и другие методы изучения химического состава. Аналитики — химики, физики, инженеры, работающие в названных лабораториях, не смогли объяснить этого руководителям организаций. Современная аналитическая химия использует едва ли не больше физических методов, чем химических. А многие руководители все еще полагают, что аналитическая химия — это только химические методы анализа. Непонимание реального содержания аналитической химии ведет к искусственной разобщенности специалистов, занимающихся разными методами. Преподавание аналитической химии и система аттестации специалистов также не могут базироваться на интуитивных соображениях, а требуют ясной дефиниции. Не случайно наибольший интерес к методологическим проблемам нашей науки обычно проявляют преподаватели вузовских кафедр аналитической химии.

Острота дискуссий по методологическим проблемам нашей науки, в том числе и в аспекте ее дефиниции, связана с определенными обстоятельствами.

1. Аналитическая химия может рассматриваться одновременно как инструмент изучения явлений и закономерностей в природе (в фундаментальных исследованиях) и как инструмент решения практически важных задач (в прикладных работах). Специалисты-аналитики, занятые фундаментальными и прикладными проблемами, нередко плохо понимают друг друга.

2. Единая наука «аналитическая химия» охватывает огромный массив разнообразных видов и методов анализа. Характер исследований разных

представителей аналитического сообщества (например, специалистов в области титриметрии, хроматографии и нейтронно-активационного анализа) различен; теоретические основания соответствующих методов и родственные связи с другими науками также различны. В этом отношении такие науки, как органическая химия или, скажем, зоология, гораздо однороднее.

3. Для истории нашей науки характерна постоянная смена приоритетных объектов и развиваемых методов анализа. Если просмотреть три номера «Журнала аналитической химии», скажем, за 1950, 1975 и 2000 г., может показаться, что они посвящены *разным наукам!* Естественно, ученые разных поколений приходят к разным дефинициям. Споры о том, что такое аналитическая химия, обычно разгораются в периоды коренных изменений в ее содержании. Они были особенно острыми на рубеже XIX и XX в., когда создавались общие теоретические основы химических методов анализа, и возобновились в конце XX в., когда на основе хеометрики, информатики и метрологии начала складываться теория, объединяющая химические и физические методы.

В литературе можно найти несколько десятков различных дефиниций науки «аналитическая химия», некоторые из них приведены в табл. 10.1. Все дефиниции, помещенные в таблице, характеризуют нашу науку именно как процесс, как вид научной деятельности в соответствии с известной шуткой: «Аналитическая химия — это то, чем занимаются аналитики».

Приведенные дефиниции можно разделить на четыре группы.

1. Аналитическая химия — *наука об определении химического состава*. Это «умиротворяющее» определение. Однако отметим, что помимо определения состава, иногда в предмет аналитической химии включают установление химического строения или шире — структуры вещества.

2. Аналитическая химия — *наука о методах химического анализа*. Назовем данное определение прагматическим. При этом в части дефиниций дополнительно подчеркивается задача разработки теоретических (фундаментальных) основ методов.

3. Аналитическая химия — *наука о получении и формировании сигналов, несущих информацию о химическом составе*. Эта дефиниция идет от информатики и кибернетики.

4. Аналитическая химия — *наука об измерении химической формы движения материи*. Это определение «от философии», в его основе — цитата из Ф. Энгельса.

Проанализируем эти дефиниции. Философское определение лучше сразу отбросить, так как *измерению* подлежат только конкретные физические величины, а не формы движения материи (чисто философское понятие). К тому же любой процесс измерения нуждается в общепризнанных единицах и эталонах, в данном случае их нет. Измерить можно было бы *количество вещества*, но, введя соответствующую дефиницию, из нашей науки пришлось бы исключить ее важную часть — качественный анализ. Информационно-кибернетическое определение заслуживает внимания и, может быть, в будущем именно такое или подобное определение станет общепринятым, но пока что оно слишком непри-

## Дефиниции аналитической химии

Ключевой признак	Дефиниция	Автор
Наука об определении химического состава	Наука об определении химического состава вещества	А. Б. Шаевич, 1964
	Наука, занимающаяся разделением и определением химических веществ. Задачей аналитической химии традиционно считалось определение химического состава вещества, однако в настоящее время все большее значение приобретают определение химической структуры и измерение физических свойств вещества	Дж. Фритц, Г. Шенк, 1978
Наука о методах определения состава (о методах химического анализа)	Наука о методах изучения состава вещества	Ю. А. Клячко, 1970
	Наука о методах анализа вещества	А. П. Крешков, 1979
	Наука о методах (способах) определения состава вещества	А. И. Буссов, 1953, 1961
	Ветвь химической науки, разрабатывающая методы установления состава вещества	Ю. В. Морачевский, 1956
	Наука о химических и физических методах изучения состава неорганических и органических веществ и их смесей	И. П. Алимарин, 1970
	Наука о способах идентификации химических соединений, о принципах и методах определения химического состава веществ и их химической структуры	Ю. А. Золотов, 1977
	Наука о принципах, методах идентификации и определения атомного (или молекулярного, вещественного, фазового) состава веществ и материалов, а также их химической структуры	Ю. С. Ляликов, 1978

Наука о теоретических основах и методах	Наука, развивающая теоретические основы анализа химического состава веществ и разрабатывающая методы идентификации, обнаружения, определения и разделения химических элементов, их соединений, а также изучения химического строения	И. П. Алимарин, 1983
	Наука, развивающая теоретические основы химического анализа и разрабатывающая методы определения химического состава веществ и в определенной степени химического строения соединений	Ю. А. Золотов, 1980
	Научная дисциплина, изучающая характеристические свойства веществ, являющиеся проявлением их химического состава, создающая и развивающая методы химического анализа	Л. Н. Москвин, 1990
Информационный аспект	Наука о формировании аналитических сигналов, несущих информацию о химическом составе пробы, и о подавлении влияния шумов, ограничивающих точность и пределы обнаружения методов анализа	Ю. И. Беляев, 1977
	Наука, занимающаяся получением информации о составе отдельных видов вещества и используемыми для этого методами анализа	К. Данцер, 1975
	Наука о получении и интерпретации сигналов, содержащих информацию о составе и структуре материалов	П. Марке, 1987
Философский аспект	Наука об измерении химической формы движения (химическая метрология)	Н. П. Комарь, 1963

вычно для большинства аналитиков. «Умиротворяющее» определение (наука об определении химического состава) вызывает меньше всего дискуссий, оно универсально. Однако его использование сыграло бы негативную роль, ибо относится не только к аналитической химии как области науки, но и к аналитической службе, выполняющей конкретные, в том числе массовые, анализы. К сожалению, эти области и без того нередко путают. Некоторые ученые, даже лауреаты Нобелевской премии, заявляли, что аналитическая химия — дело практически очень важное, анализы делать, конечно, надо, но особая наука для этого не требуется, да науки такой и не существует!

Недооценка аналитической химии часто связана с неким методологическим стереотипом: считается, что каждая наука характеризуется предметом и методом, причем предмет — главное, а метод — это средство, он меняется, он на вторых ролях. Но этот стереотип не универсален. В неорганической или органической химии, в астрономии или палеонтологии методы действительно играют роль средства, они не определяют сути этих наук. А вот аналитическая химия — наука о методах, именно они являются главным в предмете данной науки. Есть и другие науки о методах: медицина — наука о методах лечения (в первую очередь, но не только), методика преподавания — наука о методах обучения.

С методологической и утилитарной точек зрения самым приемлемым кажется определение, где говорится об аналитической химии как науке о методах химического анализа. Естественно, понятие «анализ» должно быть раскрыто в самой дефиниции. Именно такое определение оглашено на VIII Европейской конференции по аналитической химии (Евроанализ VIII, Эдинбург, сентябрь 1993 г.). Проект был подготовлен группой крупных специалистов-аналитиков из разных стран Европы (В. Фрезениус, М. Грассербауер, Р. Кельнер, Х. Малисса, Л. Ниинисто и Э. Пунгор) и затем одобрен Отделением аналитической химии Федерации европейских химических обществ. В оригинале дефиниция выглядит так: «Analytical chemistry is a scientific discipline which develops and applies methods, instruments and strategies to obtain information on the composition and nature of matter in space and time». В русском переводе это может выглядеть следующим образом: аналитическая химия — научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, средства и общую методологию получения информации о составе и природе вещества (в пространстве и времени). Конечно, данная дефиниция — существенный этап на пути к «идеальной», тем более что она одобрена международным органом. Однако едва ли следует думать, что проблема дефиниции наконец-то решена; возможно, она никогда не будет решена окончательно. Приведенное определение также вызывает возражения. В частности, лучше было бы говорить не просто о составе, а о составе химическом; не все ясно и с обстоятельствами места и времени (имеется в виду локальный и динамический анализ). Авторам этой книги представляется лучшей дефиниция, очень близкая приведенной выше, но несколько уточняющая ее: «Аналитическая химия — это наука, развивающая общую методологию, методы и средства изучения химического состава вещества и разрабатывающая способы анализа различных объектов». Вероятно, эта дефи-

ниция отвечает любым методам, видам и объектам анализа. Первая часть определения соответствует фундаментальному, а вторая — прикладному аспекту нашей науки. Заметим, что эта дефиниция (как и многие другие) содержит базовое понятие «химический состав», которое само нуждается в специальном рассмотрении и четком определении.

### 10.3. Объект и предмет аналитической химии

**Объект исследования.** Объектом теории познания называют то, что противостоит познающему субъекту, в частности исследователю, работающему в той или иной области науки. Нет объекта — нет и науки. Примером может быть лженаука «уфология»: раз пришельцев из Космоса нет, изучать уфологам нечего. Для естественных наук характерны *материальные объекты исследования* (для астрономии — небесные тела, для зоологии — животные, для органической химии — соединения углерода и т. п.). Объекты химико-аналитических исследований также материальны. Это любые вещества — неорганические и органические, природные и синтетические, низко- и высокомолекулярные, в любом агрегатном состоянии и в любых условиях. Круг таких объектов постоянно расширяется. Всего три века назад он включал в основном минералы и металлы, позднее в него попали органические вещества и объекты окружающей среды, затем — биообъекты, космические объекты, плазма и многое другое. Естественно, преимущественное внимание исследователей в области аналитической химии переключается то на одни, то на другие объекты. Методологическое понятие «объект исследования» для нашей науки включает профессиональный термин «объект анализа», но не совпадает с ним. Методологическое понятие значительно шире. В качестве *объекта исследования* рассматривают не только конкретные объекты анализа, но и сам процесс анализа. Аналогичные концепции приняты в других науках. Например, объект исследования палеонтологов — не столько останки вымерших животных, сколько процесс биологической эволюции. Тем же процессом занимаются и представители других биологических наук, например генетики.

В истории нашей науки наблюдается интересная тенденция: в XVIII и XIX в., когда эта наука только складывалась, процесс анализа не был объектом специальных исследований. Во времена Лавуазье могла появиться научная статья с названием «Анализ гипса путем взвешивания», но вряд ли могла появиться работа «Способы повышения точности весового анализа». Начиная с К.Р. Фрезениуса и особенно в XX в., исследователи-аналитики все больше и больше начинали заниматься осмыслением самого процесса анализа, сопоставлением и обобщением частных методик, формированием системы методов и, наконец, решением хи-

мико-аналитических проблем, общих для разных методов и объектов. А вот конкретные объекты анализа в значительной степени они стали «передавать» аналитикам-практикам и специалистам смежных наук. По-видимому, в настоящее время процесс анализа можно рассматривать как основной объект исследований химиков-аналитиков, хотя они и продолжают изучать состав конкретных материальных объектов.

**Предмет исследования.** Одни и те же объекты можно изучать с разных сторон, они могут быть объектами для разных наук. Сельскохозяйственное производство — объект исследований агрономов, экономистов и экологов, учебный процесс — объект исследований педагогов, психологов, педиатров и экономистов. Поэтому в методологии науки в дополнение к понятию «объект исследования» появилось важнейшее понятие «предмет исследования» — совокупность свойств объекта, которая интересует данного исследователя и непосредственно связана с целью его работы. Любой ученый изучает свой объект с какой-то одной стороны, выделяет в качестве главных те признаки объекта, которые наиболее существенны для данной науки. При исследовании некоторого вещества (например, бензина) химика-аналитика интересует его химический состав, а следовательно, и методы определения этого состава. Другие свойства изучаются другими науками. Теплотворная способность бензинов разного типа, их температура замерзания и способность к детонации (октановое число) входят в область интересов особой технической науки — химмотологии. Токсичностью бензина занимаются гигиенисты, его себестоимость оценивают технологи и экономисты и т.д.

Осознание предмета каждой частной науки, да и предмета каждого конкретного исследования весьма важно. Можно наблюдать такую ситуацию: объект науки существует, но ее предмет выбран ошибочно. Так, и астрология, и астрономия — науки о звездах. Но в отличие от астронома астролога не интересуют действительные свойства небесных тел, его предмет — никем не доказанная связь между расположением звезд и судьбой того или иного человека. Таким образом, предмет астрологии более чем сомнителен. Размытость, неопределенность предмета частной науки (например, экологии) очень затрудняет ее развитие и изучение. Часто наблюдается деление науки, единой по своему предмету (например, медицины), на ряд отдельных научных дисциплин, постепенно теряющих между собой связь. И, наоборот, в рамках одной научной специальности или одной учебной дисциплины (например, физической химии) иногда механически, по традиции объединяют несколько наук, принципиально разных по своему предмету. Проблема предмета науки особенно сложна из-за вполне реальных и неуправляемых процессов интеграции и дифференциации частных наук. Единая наука «химия» в XIX в. подверглась диффе-



ренциации. Некоторые науковеды считают, что к настоящему времени неорганическая химия и физическая химия также распались на ряд самостоятельных наук. В то же время интеграционные процессы привели в XX в. к появлению экологии и кибернетики, включивших в себя отдельные разделы из других, ранее не связанных наук.

Несмотря на очевидную важность определения предмета аналитической химии, в научной литературе этот вопрос обсуждается редко и поверхностно. В качестве первого приближения можно сказать, что *предметом аналитической химии* как науки является химический состав веществ и методы его установления. Детализируя понятие «химический состав», обычно уточняют, что речь идет о выявлении качественного состава исследуемого объекта (установлении природы его компонентов) и количественного содержания всех или некоторых компонентов. При этом возможны разные уровни выделения компонентов, а значит, и разные уровни изучения химического состава: можно находить содержание изотопов, элементов, молекул, суммарное содержание молекул однотипного строения, а также содержание тех или иных фаз в составе твердого вещества. Если принять, что основной объект научных исследований в современной аналитической химии — это процесс анализа, то логично считать, что основным предметом нашей науки являются *методы анализа*. Именно метод — важнейшая составляющая процесса анализа в целом. Ученые-аналитики создают новые методы, развивают их, уточняют или расширяют границы их применимости, сопоставляют разные методы и находят в них нечто общее. Именно поэтому понятие «метод анализа» входит в большинство дефиниций нашей науки.

Перечисленные положения не вызывают особых дискуссий, с таким пониманием предмета аналитической химии согласны, кажется, все аналитики. Однако оно все же является недостаточным, слишком узким. Аналитическая химия — вовсе не сумма методов анализа. Приведенное определение предмета науки не охватывает многих аспектов химико-аналитических исследований, в частности изучения химического строения веществ, выявления характеристических свойств веществ, обобщения опыта аналитической службы, выработки методических рекомендаций для нее. Эти вопросы требуют более детального обсуждения.

**Характеристические свойства веществ.** Практически все методы анализа основаны на зависимости каких-либо доступных измерению свойств веществ от их состава. Поэтому важное направление аналитической химии — отыскание и изучение таких зависимостей для решения будущих химико-аналитических задач. При этом почти всегда необходимо найти уравнение связи между свойством и составом, разработать способы регистрации свойства (аналитического сигнала), устранить помехи со стороны других компонен-

тов, исключить мешающее влияние различных факторов (например, колебаний температуры). Измеряемыми свойствами могут быть, например, плотность, светопоглощение, электропроводность, потенциал, показатель преломления. И тут возникает интересный методологический вопрос: а входит ли в предмет нашей науки изучение других свойств веществ кроме химического состава и отчасти молекулярной структуры. Должны ли аналитики измерять растворимость разных соединений, изучать спектры тех или иных молекул, исследовать процессы сорбции и экстракции тех или иных элементов, определять константы устойчивости комплексных соединений? Вроде бы всем этим призваны заниматься специалисты других областей науки, в частности неорганики, органики, спектроскописты, физикохимики, специалисты по координационной химии. Однако аналитики такими исследованиями тоже занимались и успешно занимаются. Нередко в соответствующих узких направлениях только аналитики и работают!

Ответ на поставленный вопрос должен быть, без сомнения, положительным. Ведь речь идет не просто об исследовании свойств веществ и даже не об установлении зависимостей типа «состав — свойство», но о выявлении и сопоставлении характеристических свойств тех или иных веществ. Многие аналитики считают, что изучение характеристических (как химических, так и физических) свойств относится преимущественно к предмету аналитической химии, тогда как предметом неорганической или органической химии преимущественно является изучение групповых, типических свойств веществ.

Термин «характеристическое свойство» станет понятным из следующего примера. Электропроводность раствора лишь незначительно зависит от природы растворенного электролита. Это свойство индивидуальных электролитов нельзя считать характеристическим, и прямую кондуктометрию используют для целей анализа лишь в самых простых случаях (анализ однокомпонентных растворов, оценка качества деионизованной воды). Напротив, потенциал полуволны — характеристическое свойство того или иного растворенного вещества-деполяризатора. Именно поэтому потенциалы полуволны, как и полярография в целом, стали предметом исследований аналитиков, а электропроводность растворов и общие закономерности этого процесса остались предметом исследований электрохимиков. Еще один пример. Важнейшее характеристическое свойство атомов натрия — их способность излучать (после возбуждения) на определенных длинах волн. Поэтому появление в спектре пробы характерного дублета линий (589,0 и 589,6 нм) является специфическим признаком присутствия атомов натрия в этой пробе. Другие элементы, в том числе химические аналоги натрия, таким свойством не обладают.

Стоит вспомнить, что с выявления химических реакций, характерных для тех или иных металлов, когда-то (еще в эпоху ятрохимии) начиналась история химических методов анализа. С установления характеристичности атомных спектров начиналась история физических методов анализа. Поиск характеристических свойств веществ продолжается и сегодня. Изучение характеристических свойств, как и изучение соответствующих химических процессов, — не менее важная, но более фундаментальная составляющая нашей науки, чем, например, создание частных методик анализа. К сожалению, вопрос о характеристических свойствах веществ недостаточно отражен в обычных учебниках аналитической химии. Важность выявления и осознанного применения характеристических свойств веществ (объектов обнаружения и количественного определения) неоднократно подчеркивали многие видные аналитики, в частности Л. Н. Москвин и Б. И. Набиванец. Только выявив эти свойства, аналитики могут в дальнейшем надежно идентифицировать соответствующие вещества, безошибочно определять их содержание в объектах сложного состава, а также эффективно проводить необходимые вспомогательные операции (разделение, концентрирование, маскирование и т.п.). Однако степень обобщения результатов, полученных в этой области, пока что невелика. В частности, нет монографий, посвященных характеристическим свойствам индивидуальных веществ той или иной группы, например углеводов или белков. По-видимому, глубокие обобщения еще впереди. Стоит лишь отметить, что предмет нашей науки едва ли можно свести только к выявлению и использованию характеристических свойств веществ (атомов, молекул, фаз и т.п.), это лишь одна сторона целостного предмета.

**Организационно-методические аспекты анализа.** Процесс анализа не сводится к применению того или иного метода. Обычно его можно представить в виде схемы, показанной на рис. 10.1. Очевидно, в предмет аналитической химии следует включить и те стороны процесса анализа, которые не связаны с каким-либо конкретным методом. Это отбор и подготовка проб разного типа, хемотрические\* аспекты анализа, метрологическая оценка погрешности отдельных измерений и анализа в целом, интерпретация полученных результатов. Важный раздел — теоретические основы использования результатов (аналитический сигнал как средство управления процессом, экономика анализа, оптимизация количества необходимой информации). Работу аналитической службы и конкретных аналитических лабораторий (их структуру, оптимальную организацию труда и методическое обеспечение) тоже надо изучать научными методами. Пока еще немного исследований по

---

\* Родионова О.Е., Померанцев А.Л. Хемотрика в аналитической химии. — 2005. <http://chemometrics.ru>.



Рис. 10.1. Схема процесса анализа

сопоставлению и выбору методик для решения тех или иных химико-аналитических задач, но они необходимы и уже появляются. В длинном ряду исследовательских направлений следует назвать и работы по истории и методологии аналитической химии.

Соотношения между методом и объектом познания не раз были предметом изучения философов. Аналитики также неоднократно обсуждали соотношение между методом анализа и его объектом. Очевидно, выбор метода определяется природой исследуемого объекта, но не наоборот. Однако с методологической точки зрения правильнее рассматривать триаду *проблема — объект анализа — метод анализа*. Многие направления исследований в нашей науке соответствуют областям пересечения элементов такой триады, взятых попарно (рис. 10.2). Так, разработку частных методик, исследование пробоотбора и пробоподготовки можно рассматривать как приспособление метода под анализ определенного объекта. Не менее важны исследования, в которых метод адаптируют для решения определенной проблемы. Примером могут быть исследования, нацеленные на повышение чувствительности или повышение точности спектрального анализа. А на стыке проблемы и объекта окажется сразу целый ряд вопросов: с какими аналитическими проблемами связан анализ тех или иных объектов; с какими объектами лучше всего работать, чтобы найти решение некоторой общеаналитической проблемы; что надо определять в

данном объекте, чтобы оптимальным способом решить некоторую научную проблему (поиск химических маркеров заболеваний, поиск интегральных показателей или индикаторных веществ для экспрессной оценки загрязнения окружающей среды). Все эти вопросы связаны с осознанием реальной цели того или иного анализа и ее формулировкой.

Несколько другой методологический подход заложен в четырехзвенной формуле: проблема — объект анализа — определяемый компонент — метод анализа. Элементы этой формулы в неявном виде присутствуют в любой конкретной методике. Чтобы понять особенности методики, увидеть ее принципиальные достоинства и недостатки, очень полезно выявить элементы этой формулы и их взаимосвязи.

Рассмотрим конкретный пример. Допустим, опубликована статья, посвященная непрерывному неразрушающему анализу борсодержащей руды на транспортере методом нейтронно-абсорбционного анализа. Проблемный аспект здесь — обеспечение непрерывности и неdestructивности анализа; обычно добиться этого очень трудно. Объект анализа — руда. Определяемый компонент — бор. Метод основан на поглощении нейтронов образцом. Здесь все удачно взаимосвязано. Нейтронно-абсорбционный метод не требует разложения анализируемого объекта; определение к тому же можно проводить практически в режиме реального времени и непрерывно. Бор сильно поглощает нейтроны, для его определения очень подходит нейтронно-абсорбционный метод, в том числе и при анализе руды, если она не содержит других сильно поглощающих нейтроны элементов или элементов, активирующихся нейтронами используемых энергий.

Четырехзвенная формула полезна и в другом отношении. Некоторому заданному набору ее элементов обычно соответствует лишь одна оптимальная методика (или несколько однотипных). Поэтому все элементы такой формулы следует «держать в уме» при поиске подходящей методики в литературе или при самостоятельной разработке новой методики.

Бывают и лаборатории разного типа, ориентированные на проблему, метод, объект анализа, определяемые компоненты. Лаборатория локального анализа является проблемно-ориентированной; в ней могут применяться разные методы, и она может иметь дело с разными объектами. Лаборатория атомно-абсорбционного анализа, понятно, ориентирована на один из методов. Лаборатория анализа горных пород, лаборатория определения благородных металлов нацелены соответственно на объект и определяемые компоненты.



Рис. 10.2. Соотношение между проблемой, объектом и методом анализа

Таким образом, предмет современной аналитической химии как науки включает многие аспекты:

1) химический (элементный, изотопный, вещественный, молекулярный, структурно-групповой и фазовый) состав объектов анализа;

2) структура объектов (прежде всего молекулярное строение органических веществ);

3) характеристические свойства объектов определения;

4) методы и методики установления состава и строения веществ;

5) организация аналитической службы, обеспечение качества анализа.

Относительная значимость разных аспектов зависит от субъективных факторов. Так, И. П. Алимарин и Л. Н. Москвин выделяли третий аспект, подчеркивали важность фундаментальных исследований, относящихся к свойствам объектов определения, закономерностям реакций, используемых в ходе анализа. Напротив, Р. Кельнер и другие авторы «европейского» учебника подчеркивают особую значимость последнего аспекта. Этим аспектом ученые долго пренебрегали, но в последние годы положение меняется. Работа аналитической службы становится важным объектом научного исследования. Растет внимание и к структурным исследованиям (второй пункт приведенного выше перечня). Однако при всей многоаспектности нашей науки методы анализа были и, вероятно, навсегда останутся важнейшим предметом исследований аналитиков.

#### **10.4. Цели и задачи аналитической химии. Фундаментальные и прикладные аналитические исследования**

Основная цель деятельности любого аналитика — получение достоверной информации о химическом составе веществ. Эта цель объединяет всех — от университетского профессора, который занимается теоретическими вопросами аналитической химии, но непосредственно никаких анализов не проводит, до лаборантки, изо дня в день выполняющей однотипные анализы в заводской лаборатории и не помышляющей ни о какой науке. Если же ограничиться сравнительно узким кругом исследователей-аналитиков (сотрудников НИИ, вузовских преподавателей, аспирантов, а также отдельных работников контрольно-аналитических лабораторий и приборостроительных фирм, разрабатывающих новые средства анализа), то их цель несколько иная, более конкретизированная. Это получение новых знаний о процессе анализа, совершенствование этого процесса. Возможен, конечно, и малоприятный случай, когда такая глобальная цель субъективно не осознается уче-

ным, человек ведет какие-то исследования только ради получения ученой степени. Но даже такие работы, если они добросовестно проведены, приносят новые знания, объективно полезны науке. В этой связи вспоминается знаменитая притча. Нескольких рабочих-строителей спросили: «Что вы делаете?». Первый ответил: «Не видишь что ли — везу тачку с песком». Второй ответил: «Да вот, зарабатываю на жизнь». А третий гордо сказал: «Я строю Шартрский собор!». В науке тоже не все задумываются о том, что именно они делают. Но к построению грандиозного здания современной науки в той или иной степени причастны все.

**Исследовательские задачи и уровни исследований.** Ранее уже отмечалось, что в рамках любой науки существуют разные уровни исследовательской деятельности. Так, биологи могут изучать процесс старения на молекулярном, клеточном, тканевом уровне, на уровне органа или системы и, наконец, на уровне целостного организма. Специалист в области методологии химии Вл. И. Кузнецов выделял различные уровни химических исследований: изучение состава веществ, исследование структуры тел, реакторных систем и (наиболее высокий уровень) саморазвивающихся эволюционных химических систем. Естественно, химический анализ является важным элементом всех химических исследований на любом их уровне, а не только на первом.

Подобным образом в соответствии с решаемыми задачами можно выделить разные уровни исследовательской деятельности в области аналитической химии:

1) решение конкретных аналитических задач, в том числе разработка методик;

2) развитие определенных методов анализа;

3) развитие общих аспектов аналитической химии.

Практическая задача нашей науки — питать аналитическую службу новыми методиками, а также приборами и реактивами. Очевидно, исследования, непосредственно посвященные решению этой задачи, следует считать прикладными. Конечно, научные работы, выполненные на втором или третьем уровнях, нацеленные на развитие аналитических методов или на решение общих проблем анализа, также могут иметь прикладной характер. Однако в рамках нашей науки все работы, нацеленные на развитие аналитических методов или на решение общепроаналитических проблем, имеют фундаментальный аспект. Оба направления исследований (прикладное и фундаментальное) находятся в неразрывном диалектическом единстве. Именно такой методологический подход может обеспечить дальнейшие успехи нашей науки.

**Создание методик.** Несомненно, большинство химико-аналитических исследований выполняется на первом уровне. Достаточно просмотреть оглавление любого номера журнала «Заводская лаборатория» или «Журнала аналитической химии», чтобы по-

нять — большинство статей рассказывает о работах, выполненных с помощью известных методов в рамках известных общетеоретических представлений; ничего принципиально нового к этим методам и представлениям авторы не добавляют. Однако такие работы могут быть очень важными, полезными в чисто практическом отношении. Это характерно для большинства исследований, выполненных в рамках известных методов и нацеленных на конкретный объект. Даже в этом случае создание частной методики — вовсе не простое дело. Возможно, разработанные методики и полученные авторами результаты будут интересны не всем читателям, но если они представляют интерес для многих специалистов, которые решают подобные задачи, если разработанные авторами методики могут быть использованы (либо уже используются) лабораториями аналитической службы, тогда эти статьи вполне заслуживают публикации.

В отношении исследований первого уровня возникает вопрос, а можно ли вообще считать разработку некоторой частной методики научным исследованием? Может быть, отнести эту работу не к сфере науки, а к сфере аналитической службы — так же как и выполнение серийных анализов по готовым методикам? Ответ на этот вопрос не может быть однозначным. Дело в том, что те сферы, о которых идет речь, не только связаны между собой генетически, — они в какой-то степени перекрываются (рис. 10.3). В частности, разработку методик, а также их оптимизацию, оценку качества результатов анализа и некоторые другие работы можно рассматривать и как часть научной аналитической химии, и как часть деятельности аналитической службы\*. Отвечая на поставленный выше вопрос, надо учитывать, о какой методической работе идет речь, методика методике рознь. Предположим, в некоторой статье говорится: «Мы установили, что известная методика фотометрического определения метилфенола в его модельном растворе с помощью реактива Грисса применима и для определения этилфенола. Мы разработали соответствующую новую методику анализа». Возможно, в данном случае авторы получили практически полезный для своей лаборатории результат, но ничего нового в нашу науку они не внесли. Любому квалифицированному аналитику и так понятно, что метилфенол и этилфенол должны реагировать с реактивом Грисса одинаковым образом, должны образовывать сходные окрашенные продукты, а значит, эти вещества наверняка можно определять по одной и той же методике. Однако случаи, когда методику можно «создать» таким легким способом, путем простого переноса некоторой совокупности известных приемов с одного объекта на другой, заведомо аналогичный, встречаются довольно редко. Гораздо чаще разработка методик требует длительных и трудоемких исследований, включающих выбор метода, оптимизацию условий измерения аналитического сигнала, проверку селективности, оценку применимости готовой методики к анализу реальных объектов, разработку приемов устранения

---

\* Золотов Ю. А. // Журн. аналит. химии. — 1993. — Т. 48. — С. 1116.





Рис. 10.3. Соотношение между аналитической химией и аналитической службой

помех, определение метрологических характеристик и т. п. Какой результат будет получен от всей этой работы, вряд ли можно сказать заранее. Это действительно научное исследование, хотя ему не хватает фундаментального аспекта. Для науки значительно больший интерес представляют те исследования, в которых авторы получают и теоретически объясняют некоторые ранее неизвестные факты, неожиданные новые закономерности. Допустим, автор установил, что по мере увеличения длины заместителя в ряду алкилфенолов чувствительность определения каждого из них закономерно и достоверно увеличивается (пример условен, на самом деле это скорее всего не так). Этот вывод уже имел бы научную значимость. Если бы автор сумел объяснить установленную ими закономерность, а затем и подтвердил свои предположения какими-либо дополнительными экспериментами, ценность его научной работы еще более возросла бы.

Иногда попытка решить некоторую частную задачу или объяснить данные, полученные в ходе небольшого прикладного исследования, приводит к результатам, важным для аналитической химии в целом. Примером могут быть исследования Гей-Люссака, в которых решалась частная задача повышения точности определения серебра в серебряных монетах. Решение задачи привело не только к созданию нового метода (аргентометрии), но и к появлению стандартных образцов химического со-

става — важнейшем средстве проверки и метрологической аттестации методик анализа. Идея стандартных образцов, вряд ли полностью осознанная самим Ж. Гей-Люссаком, сыграла важную роль в развитии науки независимо от объекта, вида или метода анализа. Еще чаще встречаются исследования, авторам которых для решения той или иной частной химико-аналитической задачи приходится развивать некоторый метод анализа (а иногда даже создавать новый). Именно так возникла адсорбционная хроматография; ведь М. С. Цвет начал с конкретной задачи разделения и количественного анализа смеси хлорофиллов и вполне успешно решил ее, но значение его работы вовсе не сводится к этому частному результату.

Изучая тематику прикладных аналитических исследований в разные годы и пользуясь приемами наукометрического анализа, можно выявить очень интересные тенденции. Оказывается, развитие науки ведет к изменению характера информации, которую стремятся получить в ходе единичного исследования. В свое время К. Камман перечислил основные вопросы, на которые отвечают аналитики. Развивая его подход, можно отметить, что в XIX в. основной вопрос, на который отвечали аналитики — «Что это такое?» Соответственно большая часть исследований была посвящена задачам качественного анализа. В середине XX в. основным стал вопрос: «Сколько?» Поэтому превалировали исследования в области количественного анализа. В это время на вопрос: «В какой форме?» — отвечали лишь немногие исследователи. На рубеже XX и XXI в. про форму спрашивали часто, но возник также вопрос: «Где и как расположено?» Таким образом, наряду с качественным и количественным анализом (граница между которыми, кстати сказать, в значительной степени стирается) права получили вещественный (*speciation analysis*), локальный и структурный анализ. Новые вопросы идут от электроники, науки о материалах, службы охраны природы и других «заказчиков» информации. А на подходе уже следующий, еще более сложный вопрос, связанный с изучением систем, состав которых быстро меняется во времени: «Когда?»

Аналогичным образом анализ публикаций и анкетирование позволяют выявить объекты, представлявшие в то или иное время наибольший интерес для исследователей. Так, в конце 1970-х гг. в США 44 % всех исследовательских химико-аналитических лабораторий занимались разработкой методик анализа природных, сточных и других вод; 29 % — методиками анализа воздуха; но только 5 % — методиками анализа материалов черной металлургии. Вероятно, в 1920-е гг. или даже в 1950-е гг. соотношение было бы обратным.

**Развитие методов.** Немало исследований изначально нацелено на решение второй задачи, на развитие определенного метода анализа. Примерами в истории могут быть работы Розе и Фрезениуса (качественный анализ), Маргеритта (перманганатометрия), Бунзена и Кирхгофа (спектральный анализ), Фирордта (спектрофотометрия), Уолша и Львова (атомная абсорбция) и др. Их, пожалуй, гораздо больше, чем общепаналитических, но меньше, чем работ, посвященных разработке методик. В литературе можно найти данные о сравнительной популярности разных методов у ис-

следователей-аналитиков. «Чемпионом» среди методов в 1950—1960-е гг. был фотометрический анализ, а в 1980—1990-е гг. множество исследований было связано с теми или иными вариантами хроматографического анализа.

Кто создает методы анализа? В первую очередь это профессиональные аналитики, однако не только они. Исторический анализ показывает, что «родителями» методов могут быть: 1) профессиональные аналитики; 2) ученые, работающие в других областях знания, для которых анализ — важное средство, например молекулярные биологи и биохимики; 3) специалисты, работающие в других областях и наталкивающиеся, часто совершенно случайно, в ходе своих исследований на явления, свойства и закономерности, которые можно использовать для анализа. Аналитик-профессионал Б.В. Львов предложил атомно-абсорбционную спектрометрию с электротермическими атомизаторами (1959) — это пример открытий первой группы. Биохимики разработали гель-проникающую хроматографию, так как испытывали потребность в подобном методе разделения; это пример новаций второй группы. А физикохимик Я. Гейровский, изучавший поверхностные явления, обнаружил явление на ртутной капле, которое можно использовать для определения концентрации веществ в растворе. Заслуга ученого в том, что он это понял, хотя исходная задача была несколько иной. Работа Я. Гейровского иллюстрирует создание аналитических методов по третьему пути.

Разработка метода анализа происходит в несколько стадий, разделенных не столько хронологией, сколько логикой. Как уже сказано, методы определения основаны на зависимости каких-либо свойств веществ от их состава. Поэтому важным этапом является отыскание (или заимствование) и изучение таких зависимостей. При этом необходимо найти количественное выражение зависимости, т.е. уравнение связи между свойством и составом. Далее нужно разработать способы и устройства для регистрации свойства (аналитического сигнала), приемы осуществления метода, устранить помехи со стороны других, не интересующих аналитика компонентов. Необходима оценка метрологических характеристик метода — воспроизводимости, правильности результатов, пределов концентраций, которые можно определять, круга объектов анализа. Наконец, почти всегда исследуют природу, механизм процессов, лежащих в основе метода.

Как было показано в гл. 4, именно аналитики создают теории, моделирующие аналитический сигнал как функцию концентрации аналита в реальных условиях и позволяющие предвидеть возможности данного метода при решении тех или иных химико-аналитических задач. Именно аналитики разрабатывают алгоритмы, позволяющие подбирать оптимальные условия измерения сигнала, повышать чувствительность и селективность, уменьшать шумы и помехи, сокращать трудоемкость и стоимость измерений, упрощать аппаратуру, создают схемы градуировки, стандартные

образцы и, наконец, частные методики анализа. Примером могут быть работы А. К. Бабко и других советских ученых (Н. П. Комарь, А. Т. Пилипенко, В. М. Пешкова, В. А. Назаренко, В. И. Кузнецов, В. Ф. Барковский), относящиеся к фотометрическому анализу. На основе достижений химии комплексных соединений, в частности на основе созданной Я. Бьеррумом и другими скандинавскими физикохимиками теории ступенчатого комплексообразования, постепенно была разработана новая, чисто аналитическая теория. Она позволяет подбирать подходящие реагенты для перевода определяемого вещества в окрашенную форму, рассчитывать оптимальные условия определения того или иного вещества, предвидеть и даже количественно рассчитывать степень влияния разных посторонних веществ на результаты анализа. Теперь даже студенты-химики могут априорно (по известным константам равновесий) рассчитать необходимую концентрацию фотометрического реагента или оптимальное значение рН фотометрируемого раствора.

Важный аспект современных исследований — моделирование аналитического сигнала как функции концентрации определяемого вещества (аналита), а также других факторов. Моделирование может быть как статистическим, так и содержательным, основанным на известных теоретических положениях. В любом случае исследователь должен прийти к адекватным моделям, а затем использовать их для оптимизации методик и/или для лучшего понимания теоретических основ данного метода.

**Развитие общих аспектов аналитической химии.** В истории аналитической химии лишь немногие работы были изначально направлены на решение задач, посвященных общим вопросам нашей науки. Как правило, это были исследования теоретического характера. Однако в ходе этих исследований обычно выполняют и эксперимент, хотя бы для подтверждения выдвигаемых авторами теоретических положений. Выше мы уже перечисляли некоторые проблемы, не связанные с тем или иным методом анализа. Это организация пробоотбора, развитие метрологических аспектов анализа, создание хемометрических алгоритмов обработки многомерных данных, выбор критериев для сопоставления и отбора методик, автоматизация и компьютеризация анализа, история и методология аналитической химии, иные проблемы. К этой группе можно также отнести исследования, в которых авторы развивают теоретические основы анализа той или иной группы объектов. Анализ особо чистых веществ, газов или биологических объектов имеет специфические особенности, которые надо систематически изучать.

Многие исследования общего характера нацелены на установление закономерностей химических и физических процессов, используемых в анализе, а также на выявление характеристических

свойств определяемых компонентов. Значимость подобных исследований исключительно высока; примером может быть книга В. Оствальда «Научные основы аналитической химии», в значительной степени изменившая историю нашей науки. Общетеоретические исследования являются важным средством интеграции аналитиков, работающих в разных направлениях, развивающих разные методы. Общая методология анализа формируется именно в таких исследованиях. Однако не следует думать, что любое исследование общего характера является ценным «по определению». Нередко авторам общетеоретических исследований не хватает конкретности, а чаще — оригинальности развиваемых идей.

Рассматривая исследования, нацеленные на решение задач разного типа, и их теоретическую и практическую ценность, следует заметить, что вовсе не каждое аналитическое исследование должно одновременно приводить и к теоретическим достижениям, и к практически важным прикладным результатам. Замечательно, если это так, но хорошо, если есть достижения хотя бы в одном из указанных направлений. Наличие и того, и другого одновременно — слишком жесткое требование. Если бы диссертационные советы приняли такой критерий в качестве обязательного, А. Эйнштейн не стал бы даже кандидатом наук. Обязательно кто-нибудь усомнился бы какая практическая польза от этой новой «теории относительности». Т. А. Эдисону тоже пришлось бы плохо — вряд ли он смог бы сформулировать теоретическую значимость каждого из своих гениальных изобретений.

Вероятно, чисто теоретических и чисто прикладных исследований просто не бывает, и этот вопрос более сложен, чем кажется на первый взгляд. История учит, что любая теория, если она верна, рано или поздно получает практическое применение, иногда совершенно непредсказуемое и неожиданное для ее авторов. Так бывало в истории математики. Единственным практическим следствием теории вероятностей поначалу стало повышение мастерства и благосостояния профессиональных игроков в карты и кости. Сегодня же эта теория используется повсеместно, в том числе в аналитической химии и в контроле производства. Если же говорить о теоретических работах в области аналитической химии, здесь практическое применение обычно не заставляет себя долго ждать. Словом, «нет ничего более практичного, чем хорошая теория». В то же время чисто практические работы и технические усовершенствования также нельзя рассматривать изолированно. Они всегда опираются (пусть в неявной форме, пусть неосознанно) на теоретические достижения предшественников. Часто практические (эмпирические) достижения служат основанием для новых теоретических обобщений, даже фундаментальных. Аналитическая химия как наука также в значительной степени опирается на практику работы аналитических лабораторий, внимательно изучает их опыт, учитывает мнения и предложения работников этих лабораторий.

**Аналитическая химия — фундаментальная или прикладная наука?** Нередко возникает непростой вопрос, а к каким наукам —

фундаментальным или прикладным — следует относить аналитическую химию в целом. Деление наук на фундаментальные и прикладные не очень определенное. Даже имея четкие критерии отнесения научных дисциплин к той или иной категории, мы столкнулись бы с тем, что с течением времени границы между науками фундаментальными и прикладными постепенно стираются. Общепринятых критериев для однозначного деления наук на фундаментальные и прикладные, по-видимому, не существует. Одним из возможных критериев является такой: фундаментальные науки «узнают» (объективно существующее в природе и обществе), прикладные — «создают» (технологии, методы, средства, устройства и т.д.). Если аналитическая химия — в значительной степени наука о методах определения химического состава вещества, то, руководствуясь указанным критерием, ее, видимо, следовало бы отнести к прикладным наукам. Однако более точным, вероятно, будет утверждение, что большинство наук, в том числе и аналитическая химия, имеют и фундаментальный, и прикладной аспект. При таком подходе спор о том, фундаментальная наука аналитическая химия или прикладная, в значительной степени теряет смысл.

Стремление рассматривать аналитическую химию утилитарно, не видеть различия между аналитической химией и аналитической службой наносит ущерб и аналитической химии как науке, и аналитическому сервису, так как может лишить последний фундамента. Совершенствование аналитической службы возможно только на базе глубоких фундаментальных исследований. Аналитическую службу ошибочно рассматривают как практическую часть нашей науки, хотя работники контрольно-аналитических лабораторий научными исследованиями вовсе не занимаются (за редкими исключениями). В аналогичном положении находятся и некоторые другие науки, обеспечивающие решение практических потребностей человечества. Так, фундаментальная наука аэродинамика и ее практическая часть — теория летательных аппаратов, обеспечивают развитие авиации. Но авиация не является частью аэродинамики, как и аналитическая служба не является частью науки аналитической химии.

### **10.5. Внутренняя структура аналитической химии как системы знаний**

До сих пор мы рассматривали аналитическую химию как вид деятельности, как совокупность исследований, направленных на решение тех или иных задач. Однако очень важно рассмотреть целостную систему теоретических знаний, накопленных в результате деятельности ученых-аналитиков. Здесь примерно равное место

занимают две обширные области: 1) теоретические основы отдельных методов анализа; 2) результаты исследований, не связанных с отдельными методами анализа; данную область знаний можно условно назвать общетеоретическими основами анализа.

Несомненно, теоретические основы отдельных методов анализа во многом базируются на достижениях иных научных дисциплин, прежде всего физической химии, физики, математики и др. Обычно у них заимствуется некое уравнение связи, показывающее, как должен аналитический сигнал зависеть (в идеальных условиях) от природы и концентрации аналита. Примеры таких уравнений — формула Фарадея для кулонометрии, уравнение Нернста для потенциометрии или закон Бутера — Ламберта — Бера для спектрофотометрии. Из других наук заимствуется необходимый математический аппарат, а иногда и способ измерения аналитического сигнала, и даже аппаратура.

Встречается такая точка зрения: аналитическая химия — наука как бы вторичная, у нее нет своей теоретической базы; ведь то, что относят к теоретическим аспектам аналитической химии, это, в сущности, разделы из других областей знания, например из физической химии. Понять исторические и психологические корни подобной точки зрения можно, но согласиться с ней нельзя. Дело в том, что знания, полученные в рамках одной науки и усвоенные в рамках другой, всегда существенно перерабатываются подобно тому, как в организме усваиваются продукты питания — они химически перерабатываются в новые соединения, а уже из этих соединений строятся ткани организма! Эта аналогия характерна для развития любой науки. Заимствованное, в конечном счете, служит лишь строительным материалом. На «чужом» фундаменте появляется совершенно новое здание. Этот вопрос мы уже обсуждали ранее.

Далеко не все, что нужно для обоснования и развития методов анализа, дают смежные науки. Немало информации о химических и физических процессах, лежащих в основе того или иного метода, аналитики получают сами. Кто, например, кроме аналитиков, изучает теорию действия органических аналитических реагентов? Что же касается общетеоретических разделов нашей науки, то здесь заимствовать теоретический материал вообще не у кого.

**Структура общеаналитических знаний.** Огромный объем экспериментальных данных и теоретических обобщений по общим вопросам аналитической химии логично распадается на несколько относительно самостоятельных учений.

**Объекты анализа.** Аналитиками накоплен большой объем знаний о составе, структуре и свойствах множества вероятных объектов анализа; о способах и правилах пробоотбора для объектов разного типа; о методах, обычно используемых в ходе анализа каждого объекта и особенностях проведения анализа таких объектов.

*Объекты определения.* В рамках этого учения рассматривают сами объекты обнаружения или определения — их виды, выделяемые на разном уровне; структуру; характеристические свойства; различные формы существования и способы их перевода в требуемую форму в ходе пробоподготовки (включая маскирование посторонних веществ). В этой же связи или как отдельное учение могут и должны рассматриваться химические реакции, используемые в ходе анализа, способы управления их равновесием и скоростью протекания, использование химических реакций и процессов в разных методах анализа.

*Химико-аналитические задачи.* Сюда относятся знания общего характера о целях, видах, объектах и методах анализа, о конкретных химико-аналитических задачах, возникающих на практике, о способах их формулировки и уточнения, о стратегии проведения анализа, требованиях к методикам, критериях сравнения и выбора методик, о правилах проверки и метрологической аттестации методик. В рамках этой же теории должна рассматриваться интерпретация результатов — направление, которому до последнего времени уделялось недостаточное внимание.

*Качественный анализ.* Основу этого учения составляет постепенно складывающаяся общая теория идентификации веществ. В рамках этого учения следует рассматривать способы установления структуры чистых веществ; химические и физические методы идентификации компонентов пробы; идентификационные признаки и соответствующие базы данных; оценки достоверности идентификации и способы ее повышения. Несмотря на многовековую историю качественного анализа, его теоретические основы, например метрологические аспекты, еще недостаточно развиты. Основное внимание в XX в. аналитики уделяли количественному анализу.

*Аналитический сигнал.* Это понятие является центральным при рассмотрении фундаментальных аспектов и общих вопросов количественного анализа. Речь идет о видах аналитических сигналов, способах и погрешностях их измерения, а также о методах обработки сигнала (усиление, устранение фона, выделение отдельных компонентов, устранение шумов). Сюда же относятся способы градуировки; способы оценки предела обнаружения, чувствительности и селективности; использование сенсоров и мультисенсорных систем и др.

*Хеометрика.* Особо следует выделить хеометрические алгоритмы обработки данных с применением компьютеров. Этому вопросу (применительно к химическому анализу) ежегодно посвящается до 5 000 публикаций. Иногда внутри аналитической химии даже выделяют особый раздел — СОВАС (Computer Based Analytical Chemistry). Первая реакция на эту точку зрения может быть негативной: ведь на компьютеризацию можно смотреть лишь как на эффективное средство совершенствования инструментальных методов. Однако на физико-химические методы в свое время тоже смотрели только как на средство усовершенствования классических методов. Однако теперь все знают, что инструментальными методами установления конечной точки титрования дело не ограничилось. Не исключено, и даже весьма вероятно, что сейчас так же обстоит дело с аналитической химией, основанной на применении компьюте-



ров, баз данных и хемометрических алгоритмов. Здесь появляются совершенно новые возможности. Хемометрика, в частности, реализует многомерный подход, для определения количественного содержания компонентов используют многомерные градуировки, а в качестве эталонов для градуировки применяют не определяемые компоненты в чистом виде, а их смеси известного состава. Наиболее известным из хемометрических алгоритмов является метод главных компонент. Заметим, что без компьютеров использование хемометрических алгоритмов невозможно.

*Методы разделения и концентрирования.* Это огромная и важная сфера интересов научной аналитической химии, которая особенно интенсивно развивалась во второй половине XX в. С точки зрения общей методологии науки эту область знаний можно рассматривать как лежащую вне аналитической химии. Ведь для проведения анализа ни разделение, ни концентрирование компонентов пробы не являются обязательными операциями, зато они необходимы и широко используются во многих химических технологиях. Для аналитиков методы разделения и концентрирования — вспомогательное средство, к которому они прибегают, поскольку прямые методы обнаружения и определения не позволяют решить поставленную химико-аналитическую задачу. Строго говоря, развитие таких регистрирующих устройств, как детекторы на диодной матрице в спектрофотометрии или многоканальные гамма-спектрометры в сочетании с полупроводниковыми детекторами в активационном анализе должно снижать потребность в разделении, но пока это не очень заметно. Кроме того, методы разделения нашли себя в методах нового типа, основанных на плотном сочетании разделения и определения; эти методы называют гибридными, комбинированными (hyphenated, coupled methods). Один из вариантов разделения — концентрирование — оказался необходимым не только по причине недостаточно низких пределов обнаружения ряда методов, но и из-за неомогенности исследуемых образцов и отсутствия подходящих образцов сравнения для всех возможных анализируемых проб.

*Аналитическая служба.* Учение об оптимальной организации аналитической службы формировалось позднее, чем методы анализа, по мере того, как росло число контрольно-аналитических лабораторий и повышалась роль аналитического контроля в промышленном производстве и в других сферах. Немало сделано в области автоматизации и компьютеризации серийных анализов, метрологии химического анализа, рационального ассортимента реагентов и стандартных образцов состава. Однако теория рациональной организации аналитической службы находится в настоящее время лишь на начальном этапе своего развития. Должно быть найдено рациональное соотношение между лабораторными и вне-лабораторными способами аналитического контроля, выработаны научно обоснованные нормативы оценки качества выполнения анализов и способы аттестации лабораторий. Должны сложиться подходы, позволяющие рассчитывать и целенаправленно повышать эффективность работы лабораторий. Здесь выделяют проблемы числа и ассортимента анализов; необходимой и достаточной точности, экспрессности, периодичности и информативности серийных анализов; рационального ассортимента

оборудования и методического обеспечения лабораторий; оптимальной структуры и кадрового состава лабораторий; экономических и правовых аспектов аналитического контроля.

Приведенный перечень теоретических знаний, уже накопленных или только формируемых нашей наукой, напоминает оглавления учебников по аналитической химии, и это не случайно. Структура учебника всегда отражает структуру науки как системы знаний. Но при составлении учебников приходится учитывать и другие факторы, в частности возможность эффективного усвоения того или иного материала. В учебники попадает далеко не все, что накоплено наукой, в них почти не попадает материал «с переднего края» научных исследований. Отметим, что в учебниках по аналитической химии основное место традиционно занимают теоретические основы отдельных методов анализа. Да и вообще в преподавании аналитической химии много внимания уделяется теоретическим основам других дисциплин в ущерб ее собственной теории.

Однако есть и другие подходы к содержанию учебников. Так, недавно появился учебник «Основы аналитической химии»\*, написанный крупным испанским аналитиком М. Валкарселем. Он целиком посвящен общим вопросам аналитической химии. В этой книге вообще нет описаний методов анализа! Зато подробно рассматриваются структура аналитической химии как науки, аналитические свойства, аналитические проблемы, стандарты и единство измерений в процессе анализа, процесс химических измерений, качественный и количественный химический анализ, оценка качества анализов. Очевидно, этот перечень проблем весьма близок к тому, который ранее выдвигался Ю.А. Золотовым и в более детальной форме приведен нами в настоящей книге. Разумеется, ни М. Валкарсель, ни авторы настоящей книги не предлагают исключать методы анализа из аналитической химии как системы знаний или из учебного курса аналитической химии. Речь идет о том, что нельзя ограничиваться методами анализа, нельзя упускать из виду теоретические аспекты анализа в целом.

## 10.6. Аналитическая химия в системе наук

**Аналитическая химия как междисциплинарная наука.** Изложенное выше, несомненно, доказывает, что аналитическая химия — это самостоятельная наука, отдельная научная дисциплина. Исследования на переднем крае науки обычно являются междисциплинарными, их трудно отнести к той или иной научной дис-

---

\* *Valcarcel M. Principles of Analytical Chemistry.* — Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. — 350 p.

циплине. Результаты опросов показывают, что исследователи, работающие над одной проблемой и часто даже в одном подразделении, могут дать самые противоречивые ответы на вопрос, к какой дисциплине относится их работа. Это не умаляет значения самой дисциплины и не доказывает ненужности классификации наук в целом. Если междисциплинарность — характеристика исследований переднего края, форма проведения исследований, то сама научная дисциплина служит формой организации уже полученных знаний, структурой для сотрудничества и коммуникации ученых, подготовки научных кадров. Научная дисциплина формируется по мере того как результаты исследований переднего края оценивают, отбирают, обобщают, систематизируют, интерпретируют в процессе развития науки. Новые научные результаты, полученные в ходе междисциплинарных исследований, могут войти в фонд науки лишь в том случае, если они получают соответствующую интерпретацию в рамках какой-либо дисциплины. Таким образом, на фронте могут присутствовать, а иногда даже преобладать, междисциплинарные исследования, а сама область науки образует обширный тыл, территорию, основную структуру.

Теперь на фоне этого науковедческого экскурса рассмотрим связь аналитической химии с другими науками. Что касается переднего края аналитической химии, то здесь, конечно, используются подходы, факты, инструментарий многих наук. Однако и на основной территории, и в тылу существуют структуры, имеющие не только корни в других дисциплинах, но и декларирующие свою нынешнюю принадлежность к иным областям знания. Примеры известны каждому аналитику, ограничимся двумя иллюстрациями. Занимающиеся лазерными методами анализа атмосферы (лидарами) сотрудники Института оптики атмосферы РАН в Томске удивятся, если мы будем числить их по ведомству аналитической химии, хотя они на самом деле ею (в современном понимании) и занимаются. Это один из многих физических островков (доменов) в массиве аналитической химии. Специалисты по иммунохимическому анализу относят себя к биохимии или медицине; это один из биологических доменов. Очевидно, междисциплинарность характерна теперь не только для переднего края, но и для аналитической химии в целом; таким образом, аналитическая химия в настоящее время имеет черты междисциплинарной науки. Отсюда можно сделать вывод, не нравящийся некоторым химикам старшего поколения, о том, что аналитическая химия сейчас не только часть химии (рис. 10.4). К этому выводу многие крупные аналитики пришли еще в 1970-е гг.

М. И. Шахпаронов в 1957 г. писал: «Аналитическая химия — особая научная дисциплина... существенно выходящая за рамки химии». Здесь необходимо пояснение. Аналитическая химия всегда была и остается частью химии. С химией она связана природой

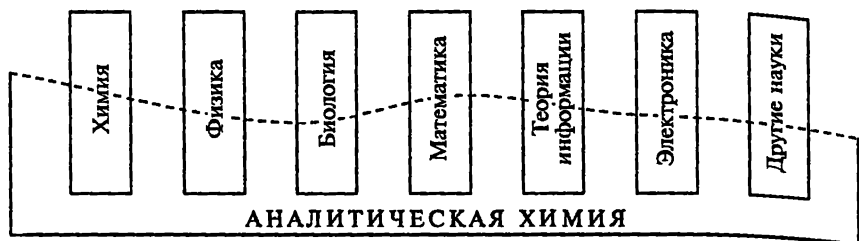


Рис. 10.4. Аналитическая химия и другие науки

самого объекта приложения сил. Аналитики обнаруживают и определяют элементы, соединения, фазы — все то, что главным образом является предметом интересов химии. С химией аналитическая химия тесно связана и по линии химических методов анализа, в которых используются достижения таких разделов химии, как учение о химическом равновесии, электрохимия, химическая кинетика, неорганическая, органическая, коллоидная химия. Аналитическая химия никогда, конечно, не порвет с химией. Речь идет не об опровержении этих постулатов. Разговор о другом, о том, что одной химии сейчас недостаточно.

Даже химические методы анализа не сводятся к соответствующим разделам химии. У аналитики свой угол зрения, она и здесь перерабатывает заимствованный материал. Если, скажем, химика-неорганика больше интересуют черты сходства разных элементов (или их соединений), если в частном он ищет общее, то химик-аналитик заинтересован как раз в обратном. Ему прежде всего нужны индивидуальные особенности элементов и соединений, всё то, что отличает их друг от друга. Такой угол зрения требует в ряде случаев мобилизации иных сведений, например не таких, какие нужны неорганику; у аналитика другое отношение к мере, к точности.

Если замыкать аналитическую химию лишь на одной химии, например на химических факультетах, то можно нанести аналитической химии серьезный ущерб. Почти столь же прочно, как с химией, современная аналитическая химия связана с физикой, и не стоит возмущаться по этому поводу, это факт. Весьма интересные и перспективные работы в области химического анализа делают не только химики, но и физики на кафедрах физики, в физических институтах РАН, особенно в таких направлениях, как ядерно-физические и спектроскопические методы, аналитическое приборостроение, химические сенсоры, выделение сигнала на фоне шумов и др. В рядах аналитиков много физиков не только по происхождению, но и по роду занятий, по духу. Подобные связи развиваются и с биологией, и с математикой, и с компьютерными науками. Перечень наук, с которыми непосредственно связана аналитическая химия, очень велик.

Особо следует выделить взаимосвязи нашей науки с метрологией. Некоторые специалисты (К. Дёрфель и др.) считают, что аналитическая химия — дисциплина, лежащая между химией и метрологией. Связь этих двух наук обсуждалась А. Б. Шаевичем\*, Ю. А. Карповым, А. Б. Бланком\*\*, Ю. А. Александровым, Л. Н. Филимоновым и др. Метрология возникла несколько позже, чем аналитическая химия, причем возникла она как техническая, а не как фундаментальная наука. Историки отмечают, что в аналитической химии и в теоретической метрологии одни и те же идеи нередко возникали одновременно, различаясь лишь по терминологическому оформлению. В ходе становления теоретической метрологии в нее вошло немало идей, первоначально выдвинутых аналитиками, а также некоторые технические приемы, опробованные в химическом анализе, например способы оценивания и исключения систематических погрешностей. Однако в еще большей степени проходил обратный процесс — перенос в аналитическую химию понятий и алгоритмов, первоначально возникших в рамках метрологии. Можно выделить несколько этапов этого процесса.

На первом (начальном) этапе (во времена Лавуазье и Берцелиуса) метрология только создавалась и никак не влияла на развитие аналитической химии. Анализ рассматривали как чисто химический процесс, иногда включающий отдельные измерительные процедуры (взвешивание, измерение объема и т. п.), а иногда и вовсе не включающий их (качественный анализ с применением цветных реакций). В количественном же анализе средства измерений рассматривали изолированно, без оценки, сопоставления и суммирования их погрешностей.

На втором этапе (во времена Оствальда и Менделеева) аналитическая химия и метрология уже существовали как самостоятельные науки, хотя и были слабо связаны между собой. И аналитики, и метрологи рассматривали результаты анализов и измерений как величины, отягощенные случайными и систематическими погрешностями.

На третьем этапе начинает складываться представление об анализе как целостном измерительном процессе, для которого, как и в других случаях, нужны узаконенные единицы, аттестованные средства измерений, эталоны количества вещества, образцы сравнения и т. п. Временные границы этого периода размыты. В металлургическом анализе «обращение к метрологии» произошло еще в начале XX в., в анализе других технических объектов — в середине XX в., а, например, в клиническом анализе этот процесс начинается лишь сейчас. Метрологические аспекты анализа многим химикам-аналитикам казались ненужным и формальным или, по крайней мере, маловажным делом. Другие специалисты (в СССР прежде всего В. В. Налимов и Н. П. Комарь), подчеркивая важность метрологических аспектов нашей науки, указывали на особый характер анализа как измерительного процесса, включающего специфические этапы и приемы, не характерные для других измерительных про-

\* Шаевич А. Б. Эволюция метрологических представлений в аналитике // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — С. 168. Некоторые идеи этой статьи использованы при подготовке данного раздела.

\*\* Бланк А. Б. Аналитическая химия в исследованиях и производстве неорганических функциональных материалов. — Харьков: Ин-т монокристаллов, 2005.

цессов. Стадии анализа, вовсе не связанные с измерительными приборами, зачастую являются основным источником погрешностей химического анализа! Аналитики неоднократно подчеркивали, что для обеспечения точности анализа нужны как специальные средства измерений (приборы, стандартные образцы и т.п.), так и особая методология оценки и минимизации погрешностей. Как мы уже отмечали, в 1950—1960-е гг. на стыке с общей метрологией возникла особая (пограничная) область — *химическая метрология*. Н. П. Комарь сформулировал для нее три основные задачи: 1) передача размера единицы количества вещества (моль) от первичного эталона в практику; 2) использование математической статистики для оценки и минимизации погрешностей результатов анализа; 3) оптимизация всех стадий и условий анализа с использованием физико-химических параметров соответствующих процессов. К сожалению, первое направление исследований пока что не дало конкретных результатов, а второе и третье развиваются весьма успешно. Метрологи далеко не сразу поняли специфику химического анализа как измерительного процесса (а некоторые не поняли и до сих пор). До недавнего времени это приводило к дискуссиям и конфликтным ситуациям, но в последние годы противоречия стали сглаживаться.

Для четвертого этапа (конец XX в.) характерно проведение комплекса технических и организационных мероприятий, реализуемых для поддержания единства и точности результатов количественного анализа. О них мы подробно рассказывали в гл. 6 (см. с. 240—249). Естественно, значимость нового этапа в сотрудничестве аналитиков и метрологов не сводится к этим мероприятиям. Вероятно, использование фундаментальных идей и практических достижений теоретической метрологии дало новый импульс развитию нашей науки. Оно объединило химические, физические и даже биологические методы анализа в единое целое подобно тому как в конце XIX в. использование достижений физической химии объединило разные химические методы элементного анализа неорганических веществ и стимулировало их развитие.

Пятый (последний) период, начавшийся на рубеже XX и XXI в., решает глобальную задачу управления качеством химического анализа и оптимизации деятельности аналитической службы. Конечно, решать эту задачу должны сами работники контрольно-аналитических лабораторий, но способы ее решения призваны разработать ученые — аналитики, метрологи, технологи, экономисты, специалисты по управлению и по информатике. Профессиональные аналитики-исследователи во многих странах всерьез занялись этой проблемой. Аббревиатура QA/QC (Quality Assurance/Quality Control) — контроль качества — получила широкое распространение в сфере химического анализа. Этой тематике в последние годы посвящается множество монографий и руководств, один за другим принимаются соответствующие нормативно-технические документы, в том числе международного характера.

История взаимосвязей аналитики и метрологии подтверждает общее положение о том, что связи нашей науки с другими дисциплинами всегда имеют диалектический характер. С одной стороны,

аналитическая химия получает от различных научных дисциплин принципы, закономерности, на основе которых создаются методы анализа, а также технические приемы, способы регистрации аналитического сигнала, методы обработки результатов. С другой стороны, аналитическая химия обеспечивает многие науки идеями, методами, приборами, подчас в значительной степени предопределяя успехи этих наук. Нередко науки взаимно оплодотворяют друг друга. Так, разработав методы анализа ядерных материалов, аналитики помогли физикам в создании ядерных реакторов, а затем эти реакторы стали одним из инструментов аналитиков: с их помощью осуществляют радиоактивационный анализ. Другой пример: полупроводниковые детекторы, которые расширяют возможности активационного анализа, нельзя было создать без разработанных ранее методов анализа полупроводниковых материалов.

**Редукционизм и изоляционизм.** Дискуссии о месте аналитической химии в системе наук во многом отражают общеметодологические проблемы, аналогичные споры идут и в других науках. Нередко явления, специально исследуемые какой-либо одной наукой, пытаются истолковать в рамках и терминах другой науки, созданной для описания более простых явлений, для иной формы организации материи; этот методологический подход называют *редукционизмом*. Общественные явления редукционисты пытаются свести к биологическим (бихевиоризм), химические и биологические — к физическим, а многообразие физических явлений — к механическому движению (механицизм). Для редукционистов, даже для крупных специалистов в своей узкой области, характерны весьма агрессивные высказывания. Например, не раз провозглашалось, что с появлением квантовомеханических расчетов химия теряет свой статус фундаментальной науки, поскольку химические свойства любого вещества можно рассчитать *ab initio* (Э. Шрёдингер). Редукционистские высказывания неоднократно затрагивали и аналитическую химию, которую стремились свести то к физической химии (этим явно грешил В. Оствальд), то к физике, то к метрологии.

В истории науки не раз проявлялся и противоположный подход — *изоляционизм* — стремление к жесткому ограничению конкретной науки рамками некоторой формы организации материи, узким кругом ранее выбранных явлений и методов. Изоляционисты обычно не желают использовать терминологию и достижения смежных наук и вести совместные исследования, возможно из-за плохого знания других наук, возможно по принципиальным соображениям. Нередко опытные, даже выдающиеся ученые активно сопротивляются применению новых методов исследования и нетривиальным теоретическим построениям, приводя в качестве аргументов утверждения методологического характера. Так, некоторые биологи резко сопротивлялись использованию химических и физических методов исследования, математических методов обработки данных, аргументируя это своеобразием биологических и особенно живых объектов. Когда-то Й. Я. Берцелиус резко возражал против использования титриметрических методов, призывая ограничиться «чистой химией» —

качественным и весовым анализом. Позднее многие известные аналитики сопротивлялись развертыванию исследований по полярографии, заявляя, что это часть другой науки — электрохимии. Да и сейчас не все приветствуют появление в учебниках по аналитической химии непривычных разделов по хеометрике, иммуноанализу, масс-спектрометрии, сенсорам. Кто считает, что эти области следует оставить математикам, биологам, физикам, инженерам. Изоляционизм, характерный для представителей отдельных направлений нашей науки, преодолевается в ходе общеаналитических исследований. Они и являются средством объединения специалистов разных направлений.

Рассмотрим пример. Известно, что специалисты в области спектроскопии, хроматографии и электрохимии решают однотипные задачи, связанные с обработкой регистрограмм: спектров, хроматограмм, вольт-амперных зависимостей, которые не похожи друг на друга, но имеют немало общего — все они отражают химический состав пробы, являются однозначными и двумерными математическими зависимостями, отягощены шумами и помехами. Специалисты добиваются максимальной чувствительности регистрирующей аппаратуры, устраняют влияние шумов и помех, вычленяют из регистрограмм сигналы разных компонентов исследуемой пробы и рассчитывают содержание этих компонентов. Можно не сомневаться, что эти специалисты быстрее добьются успеха, если объединят свои усилия. Речь, конечно, идет не о включении хроматографистов в исследовательские группы вольтамперометристов, а о выражении результатов исследований тех и других в единой системе терминов, развитии общего математического аппарата (например, способов вычленения отдельных пиков из сложной совокупной кривой или хеометрических алгоритмов устранения короткопериодных помех). Необходимо публиковать результаты в одних и тех же научных журналах, полезно совместно обсуждать эти результаты на общеаналитических конференциях. Мешает такому объединению то, что специалисты, решающие различные аналитические задачи или пользующиеся разными методами, нередко считают себя представителями различных наук (физики, электрохимии, молекулярной биологии и т. п.), но не аналитиками. Невольно хочется повторить призыв киплингского Маугли: «Мы одной крови, ты и я!» или тревожный призыв Булата Окуджавы: «Возьмемся за руки друзья, чтоб не пропасть поодиночке!».

Выступления редукионистов и изоляционистов не случайны, и в них, безусловно, есть рациональные моменты. Конечно, использовать достижения и математический аппарат физики для объяснения химических явлений необходимо, в этом отношении редукионисты совершенно правы. Изоляционисты правы в том отношении, что именно *химические науки* должны преимущественно рассматривать явления, связанные с *химической* формой движения материи. Несомненно, любые новые методы и теории следует применять не ради их новизны, а только тогда, когда они действительно дают какой-либо выигрыш по сравнению с известными. В этом отношении некоторый элемент консерватизма для ученого полезен. Но в целом ни редукионизм, ни изоляционизм не способствуют развитию науки. Это в полной мере относится и к развитию аналитической химии.



**Название науки.** Использование названия «аналитическая химия» имеет огромную историю; термин принятый, давно укоренившийся, привычный, для многих любимый. И в то же время многие считают, что этот термин приносит сейчас значительный ущерб аналитикам и всей области знания. Дело в том, что ключевым в данном названии является слово «химия». Это обстоятельство вкупе с историей нашей науки, которая была в основном химической, стимулирует узкое, смещенное, не отвечающее современному положению вещей понимание науки о химическом анализе, отвращает от этой науки многих специалистов и целые их сообщества, занимающиеся анализом. Неистребимо желание, да и традиция связывать с аналитической химией только сугубо химическое, классическое — бюретки и пипетки, в лучшем случае фотометрию и электрохимические методы. Слов «химия» и «аналитическая химия» нередко боятся аналитики-ядерщики, лазерщики, специалисты по ЭПР, иногда обычные спектроскописты или специалисты по анализу поверхности. Слов «аналитическая химия» подчас чураются масс-спектрометристы и даже хроматографисты, которые нередко причисляют себя то к физикохимикам, то к органикам. А это не только препятствует внутринаучным контактам, но и ведет к пренебрежительному отношению к нашей науке как к изучающей лишь классические методы, устаревшей, постепенно теряющей практическое применение. Ведь контрольно-аналитические лаборатории мало-помалу отказываются от классических методов! Конечно, многое проистекает от незнания, неосведомленности о современном содержании аналитической химии. Незнание преодолевается знанием, однако мало-заметно, чтобы в этом деле мы сильно продвигались вперед. Доказательства того, что термин «аналитическая химия» сейчас является тормозом, можно легко продолжить. Это понято многими и давно. Более того, в течение многих лет делаются попытки выйти из положения.

Наметились два пути. Первый, принятый в США, заключается в том, чтобы добиться повсеместного нового понимания термина «аналитическая химия» и сохранить его. Термин старый, наполнение новое. Частично это удалось, если не в обществе в целом, то во всяком случае среди всех тех, кто занимается химическим анализом. Этому способствуют, в частности, ежегодные крупные конференции по аналитической химии типа Питсбургской, на которые собираются специалисты всех мастей, связанные с анализом. С обществом в целом дело хуже, коллеги-американцы, как и мы, часто жалуются, что их не понимают, а значит, и не всегда принимают даже химики других направлений. Второй путь — изменение названия, но не сразу, а постепенно, методом вытеснения. Кстати, и в США иногда встают на этот путь. Получило хождение название «аналитические науки», особенно в Японии: «analytical

sciences» по аналогии с «life sciences» или «earth sciences». В 1991 г. состоялся крупный конгресс по «аналитическим наукам», с 1985 г. выходит журнал «Analytical Sciences». В Германии давно и широко используется термин «Analytik», что можно перевести как «аналитика». Нашло применение также латинское слово «analytica», оно присутствует в названиях нескольких американских фирм и мюнхенских выставок аналитического оборудования. В нашей стране вносились предложения о терминах «химическая метрология» и «аналитика», причем последний получил очень широкое хождение, и не только в качестве элемента студенческого сленга. Предлагалось также выделять внутри единой науки «аналитики» две ее основные составные части — химическую аналитику и физическую аналитику (либо аналитическую химию и аналитическую физику). Однако эти предложения встречают гораздо больше возражений, чем термин «аналитика». Поскольку договориться о повсеместном введении какого-то нового термина, по-видимому, не удастся, а использование только привычного термина «аналитическая химия» будет, похоже, и дальше ухудшать положение этой науки, лучшим способом действий является свобода в использовании терминов «аналитическая химия» и «аналитика», трактовка их как синонимов. Большинство российских аналитиков теперь так и поступает.

## ПРИОРИТЕТНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

---

### 11.1. Масштаб и уровень исследований в разных странах

В конце XVIII — начале XIX вв. наиболее масштабные и значимые исследования в области аналитической химии проводились во Франции. Очень многое было сделано также в Швеции (К. Шееле, Т. Бергман, Й. Я. Берцелиус), в Германии (М. Клапрот, Г. Розе) и в Англии (Г. Кавендиш, Дж. Пристли, Дж. Блэк, Х. Дэви). С середины XIX в. лидером стала Германия (Ю. Либих, К. Р. Фрезениус, Р. Бунзен и многие другие исследователи), и эта страна сохраняла свое лидерство до 30-х гг. XX в. После Второй мировой войны все более существенную роль в аналитической науке стали играть, с одной стороны, Соединенные Штаты Америки, с другой — Советский Союз.

При оценке вклада в науку различных стран, учреждений, отдельных ученых полезно использовать наукометрические методы. *Наукометрия* — область науковедения; она оперирует данными о числе журналов, статей, цитирований, о количестве научных работников, учреждений, продаваемых приборов и т. д. Наукометрические данные (сопоставляемые по годам, странам, научным направлениям и т. п.) помогают оценить масштаб исследований, их тенденции, в какой-то степени уровень. Материалы таких работ публикуют в обычных научных журналах, монографиях науковедов, а также в специальном журнале «*Scientometrics*». В течение нескольких десятилетий наукометрические исследования проводят и в области аналитической химии. Авторами таких исследований были известные аналитики А. К. Бабко, А. Г. Стромберг, В. Г. Березкин. Подчеркивая несомненную полезность наукометрических данных, необходимо отметить и возможность субъективных оценок, неточных заключений. Так, количество ежегодно появляющихся в той или иной стране научных публикаций вовсе не связано с качеством этих публикаций, однако тем не менее является важным показателем.

Доля отечественных публикаций в общемировом информационном потоке в XX в. постоянно менялась, причем для разных отраслей науки неодинаково. В области химии она в 1930 — 1960-е гг. непрерывно возрастала. Максимум (порядка 20 %) был достигнут в начале 1970-х гг., когда каждая пятая статья или книга по химии выпускалась в нашей стране. По этому показателю СССР был

на втором месте после США, по аналитической химии — даже на первом месте! В 1965 г. доля советских публикаций в области аналитической химии составляла 21,5 %, американских — 20,2 %. По другим данным преимущество аналитиков СССР было еще большим. Возникают вопросы: какие данные были использованы для проведения анализа, кем был проведен анализ. Если подсчет проводили в СССР, то опирались, по-видимому, на данные реферативного журнала «Химия», который отражал и те отечественные издания («Труды», «Бюллетени», «Ученые записки», материалы конференций и т.д.), которые едва ли оказывались в общемировом потоке научной литературы. Если же считать, опираясь на данные «Chemical Abstracts» или «Analytical Abstracts», то доля СССР могла бы оказаться существенно меньше, но все равно внушительной. К сожалению, в начале 1980-х гг. доля отечественных публикаций стала снижаться (табл. 11.1). Последующий распад СССР и кризис российской экономики (а значит, и науки) привели к тому, что доля российских публикаций по аналитической химии в начале XXI в. стала составлять всего 3—5 %. Снижение доли публикаций наших ученых в мировом информационном потоке характерно не только для аналитической химии. Можно привести сведения о публикациях по химии в целом, приходившихся на 12 ведущих стран в 1990-е гг. (табл. 11.2).

Можно было бы привести аналогичные данные, характеризующие динамику и распределение общего числа публикаций по всем наукам. Но выводы были бы теми же: в конце XX в. в нашей

Таблица 11.1

**Доля\* публикаций по аналитической химии в разных странах  
в 1960—1980-е гг., %**

Страна	Годы			Страна	Годы		
	1965	1970	1986		1965	1970	1986
СССР	25,4	28,2	8,1	Скандинавские страны	0,7	2,1	1,9
США	15,8	17,7	22,4	Румыния	3,5	2,0	—
Япония	11,0	7,7	10,6	Польша	4,1	1,8	1,4
ФРГ	6,4	6,1	5,9	Испания	1,8	1,5	1,5
Великобритания	4,3	5,9	8,0	Нидерланды	0,8	1,3	2,0
Чехословакия	5,3	5,6	1,4	Италия	3,1	—	2,7
Франция	3,5	2,6	3,2	Другие страны	10,8	14,9	27,3
Индия	3,5	2,6	3,6				

\* За 100 % принято годовое число публикаций по аналитической химии во всем мире.

## Доля\* публикаций по химии в разных странах в 1990-е гг., %

Страна	Годы				Страна	Годы			
	1994	1995	1998	1999		1994	1995	1998	1999
США	29,2	27,0	24,4	23,9	Италия	2,6	2,7	2,8	2,7
Япония	12,7	12,8	13,5	13,5	Канада	3,4	3,0	2,7	2,7
Китай	6,2	6,1	8,1	9,0	Индия	2,6	2,5	2,4	2,3
Германия	6,6	7,7	7,8	7,5	Испания	1,7	1,8	1,9	2,0
Великобритания	5,5	5,5	5,2	5,1	Польша	1,4	1,6	1,4	1,5
Россия	4,6	5,0	4,7	4,4	Другие страны	19,1	19,7	20,7	21,1
Франция	4,4	4,6	4,4	4,3					

\* За 100 % принято годовое число публикаций по химии во всем мире.

стране стало замедляться и развитие науки в целом, и развитие химии, и развитие аналитики. Негативные тенденции последних десятилетий объясняются кризисом экономики, недостаточным финансированием науки (оно, по крайней мере, на порядок ниже, чем в других развитых странах), развалом отраслевой науки, отставанием материальной базы, распадом СССР и ослаблением связей с новыми независимыми государствами, «утечкой мозгов» за рубеж, снижением престижа научной карьеры. Все эти факторы действуют совместно, усиливая друг друга. Однако научный потенциал России был так велик, что прекращения научных исследований, гибели науки в конце XX в. не произошло. Об этом объективно свидетельствуют и наукометрические данные. Абсолютное число ежегодных публикаций наших ученых уменьшилось незначительно. Резкое снижение доли публикаций связано еще и с тем, что в других странах (например, в Японии и Китае) химия стала развиваться более быстрыми темпами. Кстати, по этой причине теперь снижается и доля американских публикаций. В Японии и Китае в начале XXI в. проводятся весьма масштабные и результативные исследования в области аналитической химии. Научный подъем в Японии начался в 1960—1970-е гг., в КНР — в 1980—1990-е гг. Исследования по аналитической химии в Китае в последние годы отличаются довольно высоким уровнем. Англия, Германия, Швейцария, Австрия, Испания, Венгрия, Швеция, Италия, Канада и Австралия несомненно относятся к странам с высоким уровнем работ в сфере аналитической химии. Огромный рывок в 1970—1990-е гг. был сделан в Испании и отчасти в Южной Корее. Довольно многочисленные научные работы аналитиков Индии, Пакистана, Ирана, Турции по своей оригинальности еще не достигают уровня исследований во многих других странах.

К сожалению, трудно говорить о масштабных аналитических исследованиях во Франции, хотя в этой стране есть серьезные центры (г. По около Бордо, Париж, Лион и др.). Масштаб, да и уровень исследовательских работ в США в начале XXI в. существенно превосходит масштаб и уровень работ в любой другой стране мира. Это определяется большими ассигнованиями на развитие науки, притоком молодых, да и не только молодых, специалистов из других стран. В США очень высок уровень аналитического приборостроения, развито информационное обеспечение науки, благоприятна обстановка в рабочей среде, существуют многочисленные возможности быстро пополнять знания и приобретать навыки. Не последнюю роль играет и резко возросшая в послевоенные годы значимость и распространенность английского языка как основного языка науки. «Латынь из моды вышла ныне». Аналитиков в Соединенных Штатах очень много, причем среди работающих химиков они составляют самую массовую прослойку (табл. 11.3).

Мировое научное сообщество высоко оценивает вклад специалистов по аналитической химии в сокровищницу знаний и особенно в решение сложных научно-технических и социально значимых проблем. Свидетельством такого признания служит, в частности, присуждение Нобелевских премий за работы по созданию новых методов анализа, новых подходов к нему. Достижения отечественных аналитиков также получили заслуженное признание во всем мире. Это касается не только достижений далекого прошлого, но и разработок последних лет, выполняемых нашими аналитиками далеко не в самых благоприятных условиях.

Хотя в этой книге истории аналитической химии в России и СССР посвящена отдельная глава, попробуем здесь еще раз выделить некоторые наиболее важные достижения отечественных специалистов.

- Открытие адсорбции веществ из растворов, разделение щелочноземельных элементов с использованием абсолютного спирта, вклад в микрорентгенофлуоресцентный анализ как метод качественного анализа (Т. Е. Ловиц).
- Определение фосфора с молибдатом аммония (Г. В. Струве, Г. Свандберг).
- Введение в практику анализа органических комплексобразующих реагентов (Н. П. Ахматов, М. А. Ильинский, Л. А. Чугаев), разработка теории их действия (В. И. Кузнецов, А. К. Бабко и др.).
- Создание хроматографии (М. С. Цвет).
- Разработка капельного анализа (Н. А. Тананаев) независимо от Ф. Файгля.
- Первая работа по тонкослойной хроматографии (Н. А. Измайлов, М. С. Шрайбер).
- Лигандообменная хроматография для разделения оптических изомеров (В. А. Даванков).
- Создание новых вариантов газовой хроматографии (А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб).

**Распределение членов Американского химического общества  
по специальностям (по роду занятий)\***

Специализация	Доля, %		Специализация	Доля, %	
	от общего числа опро- шенных	име- ющих высшую ученую степень		от общего числа опро- шенных	име- ющих высшую ученую степень
Аналитическая химия	17,1	12,2	Биотехнология	4,0	0,5
Медицинская и фармацевтическая химия	10,9	2,2	Неорганическая химия	3,5	9,5
Органическая химия	10,8	26,0	Общая химия	3,1	11,8
Химия полимеров	7,3	3,1	Процессы и аппараты химической технологии	—	1,7
Преподавание химии	7,3	1,6	Другие химические дисциплины	2,9	1,7
Химия окружающей среды	6,3	2,1	Агрохимия, химия пищевых продуктов	2,8	1,0
Наука о материалах	5,2	1,0	Административная работа	1,6	1,0
Биохимия	5,1	8,1	Информатика	1,0	—
Физическая химия	5,1	11,3	Юридическая практика	0,8	—
Смежные области науки	4,7	3,7	Клиническая химия	0,6	0,2

\* Данные 2005 г.

- Разработка блочных сорбентов, монолитных колонок, хроматомембранного метода (Л. Н. Москвин, Б. Г. Беленький).
- Создание капиллярного изотахофореза (О. В. Ошуркова, Б. И. Константинов).
- Создание электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии (Б. В. Львов).

- Создание двухструйного плазмотрона как источника возбуждения для атомно-эмиссионного анализа.
- Создание метода электронного зонда (И. Б. Боровский, Н. П. Ильин).
- Разработка рентгеновской оптики (М. А. Кумахов).
- Развитие рентгенорадиометрии как метода массового анализа (А. Л. Якубович).
- Создание спектроскопии комбинационного рассеяния (Л. И. Мандельштам, Г. С. Ландсберг, одновременно и независимо от Ч. Рамана).
- Вывод уравнения (уравнения Никольского) для прямой потенциометрии (Б. П. Никольский).
- Создание метода электронного парамагнитного резонанса (Е. К. Завойский).
- Обнаружение и изучение ион-молекулярных реакций, путь к хромато-масс-спектрометрии (В. Л. Тальрозе).
- Разработка метода молекулярных ядер конденсации (Я. И. Коган).
- Изобретение масс-рефлектрона (Б. А. Мамырин).
- Разработка спектрометрии приращения ионной подвижности (И. А. Буряков).
- Разработка метода ЭРИАД в масс-спектрометрии, известного теперь как метод электрораспыления (электроспрей) (Л. Н. Галль и ее группа, независимо от Дж. Фенна).
- Разработка «электронного языка» (Ю. Г. Власов).

Крупные достижения в области аналитической химии появлялись в России даже в самые тяжелые годы — во время Гражданской и Великой Отечественной войн, в годы затяжного экономического кризиса 1990-х гг. Такие достижения появляются и в первые годы нового тысячелетия, когда наблюдаются долгожданные (хотя и слабо выраженные) признаки улучшения экономической ситуации, растет выпуск высококачественных отечественных научных приборов, снизился отток за рубеж квалифицированных специалистов, увеличивается конкурс на химические специальности вузов и при поступлении в аспирантуру по аналитической химии, несколько улучшилось финансирование вузов и научных учреждений РАН. А главное — в области аналитической химии продолжают появляться научные результаты, которыми наши ученые могут по праву гордиться.

## 11.2. Оценка личного вклада

Развитие аналитической химии, как и науки вообще, зависит от многих факторов, среди которых, несомненно, важную роль играет личность ученого — его способности, преданность делу и любовь к нему, квалификация, трудолюбие, коммуникативные возможности и др. В связи с этим целесообразно подумать, как мы можем объективно оценить вклад того или иного исследователя-аналитика, его «вес» и потенциал.



Приятно, когда тебя признают в твоём сообществе. Только сообщества бывают разномасштабными — группа, лаборатория, кафедра, отдел, институт, факультет, отрасль, ведомство, а то и целая страна или область науки. Оценить, чего стоит научный работник, лучше всего могут профессионалы из той же относительно узкой области. Они знают его публикации, слушали доклады и лекции, беседовали с ним. Существуют, конечно, формальные критерии — ученые степени и звания, да и количественные показатели, например число публикаций, патентов и т.д. Однако подчас с критериями и показателями вроде бы все нормально, а ученый-то не очень... Авторитет иногда бывает дутым, степени и звания маскируют творческое бесплодие и невысокую квалификацию, а за множеством публикаций в основном просматриваются соавторы. В относительно нешироком сообществе при оценке исследователя, его результатов и потенциала незаметно (а иногда и очень даже заметно) действуют привходящие факторы, субъективное отношение и т.п. Не так-то легко дать оценку генератору идей, преданному науке, много для нее сделавшему, если у него скверный характер, он излишне амбициозен, высокомерен, экстравагантен в поведении, даже если просто не похож на других, не от мира сего. Чем шире сообщество профессионалов, тем объективнее, казалось бы, должна быть оценка, но и тут палка о двух концах: чем шире круг «оценивающих», тем меньше в нем узких специалистов, в деталях знающих способности, заслуги и перспективы данного ученого.

Возможно, легче определить критерии международного признания научного работника. Можно, например, рассмотреть такие критерии: индекс цитирования; приглашение пленарным или «ключевым» (keynote) докладчиком на международные конференции; включение в состав организационных, научных и прочих комитетов таких конференций, особенно серийных; приглашение в состав редколлегии и редсоветов международных и зарубежных журналов; гранты международных программ; награды — избрание в академии, доктором *honoris causa*, медали, премии; договоры, контракты с иностранными партнерами; импакт-фактор журналов, где печатается ученый. Каждый из этих критериев, взятый сам по себе, едва ли достаточен для надежной оценки, но в совокупности они, несомненно, дают довольно объективную картину. И здесь, конечно, возможны особые случаи; например, наш действительно выдающийся ученый не знает иностранных языков, не выезжает за рубеж, да и не очень хочет контактов с иностранными коллегами.

Интерес представляют данные о цитировании работ ученых. Целесообразность и полезность использования индекса цитирования были предметом многочисленных и горячих дискуссий; есть немало сторонников этого способа оценки труда ученых, есть сомневающиеся и даже противники. Если оставить в стороне эти

батании и посмотреть на конкретные данные, то обнаружится, что среди наиболее цитируемых российских химиков много сотрудников Российской академии наук; в числе этих сотрудников немало, если не сказать большего, членов академии. На это следует обратить внимание в свете частых нападок на академию (можно еще напомнить, что все работы советских и российских ученых, удостоенных Нобелевских премий, выполнены в АН СССР и Российской академии наук).

В. Г. Березкин, Н. А. Сидоренко и Д. Б. Архипов изучили цитирование работ российских аналитиков за последние 15 лет. Круг ученых-аналитиков был выявлен в основном по справочнику «Кто есть кто в российской аналитической химии» (М.: Наука, 2000). Основным информационным источником служил сетевой ресурс Web of Science (on-line версия Science Citation Index), доступный российскому пользователю за период с 1991 г. по настоящее время. Данные приведены по состоянию на конец марта 2005 г. Был определен круг наиболее цитируемых российских аналитиков (64 человека с «порогом» цитируемости более 100 ссылок). Для детального обследования были выбраны ученые-лидеры с показателем цитируемости более 400 ссылок (27 человек). Этот список возглавляют Б. В. Львов (2 624 ссылки), Ю. А. Золотов (1 670), Ю. Г. Власов (1 279), Л. А. Грибов (1 264), А. Р. Тимербаев (1 239), Х. З. Брайнина (1 002), В. Г. Березкин (942), С. Б. Саввин (913). Любопытно, что цитирование работ российских химиков иностранными учеными в большинстве случаев превышает цитирование соотечественниками! Так, в среднем цитирование работ всей группы лидеров в иностранной периодике составляет 58,7 %, цитирование в отечественных журналах — 41,3 % (в том числе самоцитирование — 13,7 %).

Список наиболее цитируемых работ отечественных ученых-аналитиков включает 39 публикаций, изданных в разные годы (с 1961 по 1998 г.) и цитируемых до настоящего времени (не менее 45 ссылок в 1991—2004 гг.). Среди этих публикаций статьи на английском языке — 22, на русском языке — 2; книги на английском языке — 5, на русском — 10. Анализ цитируемости публикаций этой группы также подтверждает тезис о более активном цитировании иностранными авторами (60,3 %) по сравнению с российскими (39,7 %). В списке наиболее цитируемых работ лидируют: *L'vov B. V. Electrothermal atomization — way toward absolute methods of atomic-absorption analysis // Spectrochimica Acta B. — 1978. — V. 33. — P. 153—193 (504 ссылки); L'vov B. V. Atomic absorption spectrochemical analysis. — London: A. Hilder, 1970 (420 ссылок); Саввин С. Б. Органические реагенты группы арсеназо III. — М.: Атомиздат, 1971 (337 ссылок); Savvin S. B. Analytical use of arsenazo III. Determination of thorium, zirconium and rare-earth elements // Talanta. — 1961. — V. 8. — P. 673—685 (283 ссылки).*

### 11.3. Актуальные задачи и пути их решения

Задачи, стоящие перед химическим анализом, а следовательно, и перед аналитической химией как наукой, постоянно мно-

жаты и усложняются. Приоритетность этих задач меняется в соответствии с меняющимися практическими потребностями общества. В этой книге многое говорилось о необходимости повышения чувствительности и точности анализа, селективности, быстроты и простоты методик. Аналитическая химия на протяжении всей своей истории старалась решать эти традиционные задачи и решала в общем успешно.

Вероятно, в начале XXI в. новой и самой актуальной проблемой стал безудержный рост общего числа и ассортимента выполняемых анализов. Некоторые определения теперь стали массовыми (насчитывают несколько миллионов анализов): определение рН почв, жирности молока, влаги в зерне, содержание оксида углерода(II) в автомобильных выбросах, глюкозы в крови. По данным литературы, на каждого человека в промышленно развитых странах уже приходится более десятка сложных химических анализов в год, и это без учета анализов в промышленности!

Загруженность аналитических лабораторий ежегодно возрастает (возможно даже экспоненциально), замедления темпов роста пока не предвидится. Почему это происходит?

Во-первых, растет общее число объектов анализа. Кто мог предполагать еще в 1970-е гг., что разнообразные объекты молекулярной биологии, биохимии, биотехнологии и медицины займут в конце века такое большое место в общей совокупности объектов анализа? Кто в начале 1980-х гг. ожидал, насколько масштабными станут исследования состава сложных оксидов, которые, как выяснилось в середине 1980-х гг., обладают свойствами высокотемпературных сверхпроводников? Составом веществ высокой степени чистоты до 1940-х гг. интересовались лишь некоторые физики, изучавшие изменение свойств металлов по мере их очистки от примесей. Но решение атомной проблемы и развитие электроники поставили многочисленные вещества высокой чистоты в группу самых важных и трудных объектов химического анализа. Очевидно, новые объекты анализа будут появляться и в будущем. Как показано в гл. 5, расширение перечня объектов анализа и смена приоритетных объектов — это закономерный, перманентный процесс, весьма характерный для истории нашей науки.

Во-вторых, появляются новые объекты определения (аналиты), т.е. вещества, которые надо обнаруживать и определять. Это касается не только новых объектов анализа, но и «классических» объектов, например питьевой воды, в которой теперь можно обнаружить многие десятки органических веществ. В почвах приходится контролировать содержание новых, ранее не выпускавшихся промышленностью пестицидов. Для клинических и криминалистических лабораторий приходится разрабатывать методики определения новых лекарственных веществ, биодобавок, всевозможных новых токсикантов.

В-третьих, непрерывно растет число задач, которые нужно решать в ходе исследования каждого объекта. Появляются принципиально новые задачи. Так, в течение последних десятилетий постоянно обострялась

нужда в локальном (точнее сказать, распределительном) анализе — в противовес традиционному валовому анализу. Во многих объектах компоненты распределены неравномерно, негомогенно, а как-то стратифицированы, например по глубине. Иногда они сосредоточены в сварных швах, на поверхности образца или как-то иначе. Анализ собственно поверхности твердых тел очень важен для многих областей техники, а также для смежных наук. Необходимость решения задач распределительного анализа вызвала к жизни создание сложных и дорогих инструментальных методов — электронного зонда, рентгеноэлектронной или оже-спектроскопии, некоторых вариантов масс-спектрометрии. Нет оснований думать, что процесс появления задач распределительного анализа будет затухать; скорее можно предсказать обратное. В технике, криминалистике, археологии, искусствоведении и ряде других областей постоянно возникают требования анализа образцов без их разрушения, с тем чтобы образец сохранялся неизменным (вещественная улика, археологическая находка, картина средневекового художника), чтобы объект мог и далее функционировать, если это нужно. Сейчас для анализа подобных объектов используют рентгенофлуоресцентный анализ, радиоактивационный метод (при условии, что образуются короткоживущие радиоизотопы), ИК спектрометрию, а также методы, вызывающие микроскопические разрушения (электронный зонд, иногда атомно-эмиссионный анализ). Но здесь непочатый край работы: твори, выдумывай, пробуй; нужны новые оригинальные методы, по возможности простые, недорогие. Чем дальше, тем больше растет потребность в непрерывном анализе (например, морской воды по ходу судна в режиме реального времени, или руды на ленте транспортера, или технологического раствора, перемещаемого по трубам на химическом предприятии), а также в дистанционном анализе удаленных объектов. Конечно, мы знаем яркие примеры анализа космических объектов, но непрерывно увеличивается и число вполне земных задач, которые нужно решать методами дистанционного анализа. Вероятно, самое важное — контроль за технологическими процессами с участием радиоактивных или высокотоксичных веществ либо во взрывоопасных условиях. Для решения этой задачи обычно применяют спектроскопические и электрохимические методы, но и сегодня в этой области есть труднорешаемые (или вовсе нерешаемые!) проблемы, а завтра их будет еще больше.

Наконец, в-четвертых, растет число потенциальных потребителей каждого вида анализа (самых разных). Несомненно, число наших «заказчиков» будет расти и далее по мере роста информированности населения о возможностях современных аналитических лабораторий. Специальная реклама здесь не нужна.

Где же выход? Ведь не может же бесконечно расти число лабораторий, приборов, людей, осуществляющих всевозможные анализы! Ограничения связаны, в частности, с экономическими факторами, которые ранее не считались важными. Теперь при массовом производстве анализов эти факторы приходится принимать в расчет. Безусловно, выход может и должен быть найден. На то, в

конце концов, и существуют научные работники, на то и существует наука, чтобы находить нестандартные, может быть, совершенно неожиданные решения, выходить из, казалось бы, безнадежных ситуаций. Давайте подумаем, как найти выход из сложившейся ситуации.

Число объектов анализа или решаемых задач снизить вряд ли удастся. А вот число определяемых компонентов уменьшить гораздо проще. Поставим вопрос: всегда ли нужно определять так много компонентов? Если от содержания каждого из них зависят потребительские, например эксплуатационные, свойства объекта, нельзя ли найти какой-либо общий параметр, интегрирующий влияние всей гаммы компонентов? Так родилось представление об обобщенных показателях.

Рассмотрим некоторые примеры. В природные воды нередко попадают фенолы, вещества неприятные сами по себе, но особенно опасные, если вода потом будет хлорироваться: при этом образуются очень токсичные хлорорганические вещества. Фенолов, в принципе, много: собственно фенол, нитрофенолы, крезолы и т.д. На многие из них установлены гигиенические нормативы (ПДК). Пытаться обнаружить все возможные фенолы, определить содержание каждого из них и сравнить с соответствующим значением ПДК — задача, как минимум, очень трудоемкая. Но ведь есть возможность провести групповую реакцию на все фенолы сразу, определить их наличие и рассчитать общее содержание, если они присутствуют. Соответствующий параметр называют фенольным индексом, это пример обобщенного показателя. Степень загрязненности воды окисляющимися веществами можно оценить с помощью показателя, называемого химическим потреблением кислорода (ХПК). Потребление кислорода оценивают по расходу окислителя — перманганата или дихромата калия — на титрование определенного объема воды. Этот расход, понятно, пропорционален загрязненности воды органическими веществами. Определяют также сумму тяжелых металлов, суммарное содержание полиароматических углеводородов (ПАУ). В последнее время начали оценивать суммарное содержание веществ-антиоксидантов. Если эти определения дают положительный результат, можно в случае необходимости или при желании заняться определением индивидуальных соединений.

Мы приблизились к идее скрининга — двухступенчатого анализа, реализуемого, например, в контроле загрязнения окружающей среды (см. гл. 5). На первом этапе скрининга отбраковывают пробы, не содержащие искомого (или искомых) компонентов. Отрицательный результат (необнаружение компонента) считается окончательным, к соответствующим пробам больше не возвращаются. «Положительные» пробы можно исследовать более основательно. При реализации такого подхода на первой стадии могут быть использованы упрощенные и относительно дешевые методы, например с применением тест-средств, или биологические

методы с применением тест-организмов. Легко видеть, что скрининг экономит много труда, времени, реактивов и т. д. Ведь число детально анализируемых проб в этом случае резко сокращается.

Возможен и другой подход. В этом случае стремятся определить как можно большее число компонентов одновременно. Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой сделала обычным делом одновременный анализ на 30—40 элементов, а масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой обеспечивает возможность одновременно определять 50 элементов (да и еще с большой чувствительностью). Газовая хроматография с капиллярными колонками позволила одновременно идентифицировать и определять содержание нескольких сотен компонентов в одной пробе нефтепродукта. В «запахе кофе» определяют более 400 летучих веществ! Несомненно, в будущем будут и другие задачи, для решения которых нужны «обзорные» методики.

Существуют и другие подходы, которые позволяют аналитическим лабораториям выполнять гораздо больше анализов, чем сегодня. В частности, обеспечению массовости анализа способствует унификация методик. Тщательно отобранные, многократно проверенные, «отлаженные» методики, используемые повсеместно, облегчают снабжение лабораторий приборами и реактивами (резко сужается их список), обучение операторов, сопоставление результатов. Высшей стадией унификации является стандартизация. Если использование унифицированных методик обычно только рекомендуется, то применение стандартизированных методик обязательно — в пределах данного ведомства, данной контрольной службы.

Повышение производительности аналитической службы обеспечивают также автоматизация и компьютеризация анализа. Это можно показать на примере типового анализа почв с целью определения рН, содержания калия и фосфора, гумуса, иногда — отдельных микроэлементов. Внедрение в агрохимических лабораториях поточных аналитических линий, использование проточного анализа (на начальном этапе — так называемого непрерывного проточного анализа) резко увеличило число образцов, анализируемых в единицу времени. Возникает вопрос: а нужно ли вообще свозить эти образцы в агрохимическую лабораторию — районную, областную или далеко расположенную межобластную; нельзя ли делать анализы на месте, желательно прямо в поле.

И тут мы подошли к идее внелабораторного анализа. В самом деле, ведь использование специально оборудованных лабораторий не обязательно. В значительной степени это вынужденная мера. Ведь химические операции всегда были связаны с расходом и выделением плохо пахнущих или вредных веществ, требовалась вытяжка и другие меры безопасности. Необходимо было также применение громоздкого и уникального оборудования. Однако по мере развития методов анализа и средств их осуществления нужда в

лаборатории уменьшается: методы нередко становятся безреагентными (как, скажем, метод РФА), приборы — компактными, переносными, безопасными.

Есть и другая, еще более важная сторона дела: потребители иногда хотят получать не просто результаты анализов, а результаты именно внелабораторных анализов. В США даже издается специальный журнал «Field Analytical Chemistry and Technology». Несомненно, потребность анализа «в поле» в будущем будет расти. Но и сейчас множество определений делается вовсе не в лабораториях. Никто не затаскивает автомобили в лаборатории, чтобы определить содержание оксида углерода(II) в выхлопных газах, метан контролируют непосредственно в угольных шахтах, содержание сахара в крови диабетика определяют теперь сами, анализ космических объектов — внелабораторный «по условию». Есть анализы, которые, в принципе, нельзя или бессмысленно проводить в условиях лабораторий. В частности, многие объекты настолько лабильны, что их проанализировать можно только на месте в режиме реального времени. Примером «бессмысленного» лабораторного анализа может быть обнаружение боевых отравляющих веществ не в момент их применения противником, а когда-нибудь потом, в хорошо оборудованной, но далеко расположенной лаборатории.

Как видим, варианты находятся. А сколько их еще должно появиться! И появиться должны подходы надежные, простые, недорогие; короче говоря, нужны оригинальные решения. Вот недавно наметился еще один подход к повышению производительности лабораторий: использование приемов хемометрики. При массовом анализе очень эффективным оказывается так называемый многомерный регрессионный анализ — принципиально новый подход к градуированию. Если на анализ одной пробы бензина традиционным методом (ГЖХ) уходит не менее двух часов, то регистрация ИК спектра пробы и компьютерная обработка полученной информации методами многомерного регрессионного анализа занимают не более 5 мин. А точность результатов анализа в обоих случаях практически одинакова! Один компьютеризированный ИК-спектрометр заменяет несколько хроматографов и обеспечивает необходимой информацией целый завод.

Не меньшие возможности открывает другой хемометрический подход — распознавание образов. В этом случае меняется сама парадигма химического анализа, здесь мы вообще отказываемся от определения отдельных компонентов (об этом — далее).

#### 11.4. Тенденции развития аналитической химии в XXI в.

Завершая эту главу и подводя некоторые итоги, попробуем перечислить актуальные направления развития аналитической

химии и химического анализа. Некоторые из них уже так или иначе обсуждались, другие будут названы впервые.

**Общие направления.** На рубеже XX и XXI в. определились некоторые общие тенденции, которые, по-видимому, получают развитие в первые десятилетия XXI в.

*Снижение предела обнаружения и увеличение точности анализа.* Это «вечные» проблемы аналитической химии. Работы по снижению предела обнаружения, которые были ключевыми в 1950—1970-е гг., когда решались задачи ядерной энергетики, полупроводниковой техники и других областей, требующих веществ очень высокой чистоты, теперь несколько потеряли остроту. В принципе, здесь есть серьезные продвижения, но главным образом в специальных условиях, в отдельных системах. В случае массового анализа обычно мешает фоновое содержание определяемых компонентов. Однако как раз в особых-то случаях иногда достигается фантастическая чувствительность, как, например, при определении диоксинов методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения с предварительным многоступенчатым концентрированием или при определении в «тепличных» условиях некоторых щелочных металлов лазерно-спектроскопическими методами. В направлении обеспечения особо высокой точности наблюдается стагнация; за последние годы здесь нет серьезных прорывов. Не ожидаются они и в ближайшем будущем. Да, может быть, эта задача уже не столь остра? Не так уж нужна относительная погрешность, скажем, 0,01 %.

*Вещественный анализ (speciation analysis).* За последние годы и сами аналитики, и особенно их «заказчики» стали хорошо понимать, что во многих случаях, а может быть и в большинстве, недостаточно знать общую концентрацию или общее количество интересующего нас компонента: требуется иметь сведения о том, в каких формах компонент присутствует и каково содержание этих форм. Вещественный анализ проводился и прежде. С ним, например, имели дело те, кто занимался анализом геологических объектов, минерального сырья: определение отдельно содержания Fe(II) и Fe(III) или выяснение, в какой форме цинк присутствует в руде — в виде оксида или в форме сульфида. Однако сейчас подобные требования выдвинуты очень многими отраслями, а также областями науки. Один из самых нетривиальных примеров: некоторые органические лекарственные вещества проявляют свой лечебный эффект только в одной оптически активной форме, отсюда необходимость разделять разные хиральные формы и оценивать их долю. Часто вспоминают пример с разными формами ртути в объектах окружающей среды — метилртуть намного токсичнее катиона ртути(II) или комплексов этого элемента с неорганическими и органическими лигандами. Значит, аналитики должны уметь определять не только общее содержание ртути, но и



отдельно — ионные формы, метил- и диметилртуть и т. д. Помимо различных химических форм нужный компонент может быть еще и в разных «физических» состояниях, например сорбироваться на твердых микрочастицах, быть в парах и в аэрозольных капельках и т. д. Аналитики, отвечая на этот вызов, создают методы такого анализа. Часто это комбинация способов разделения с определением выделенных форм; некоторые комбинации работают в непрерывном режиме, без расстыковки, on-line. Журналы сейчас заполнены публикациями о вещественном анализе, этой проблеме посвящают семинары и конференции.

*Автоматизация и компьютеризация анализа.* Массовый анализ однотипных проб все в большей степени автоматизируется, и этот процесс, конечно, будет продолжаться. Это в значительной степени относится не только к производственному аналитическому контролю, но и к лабораторному анализу. Приметой нынешнего времени является не столько автоматизация собственно определения (на приборе) — это сравнительно легкая задача, сколько автоматизация цикла анализа в целом, включая отбор проб, операции пробоподготовки, собственно измерения, обработку результатов, их выдачу в требуемом виде и, если нужно, занесение в банки данных, реестры и т. п. Последние годы ознаменовались большими успехами в автоматизации самой трудной с этой точки зрения стадии — стадии пробоподготовки. Например, подготовку жидких образцов успешно решают проточно-инжекционный анализ или другие проточные варианты.

О компьютеризации химического анализа можно много не говорить — компьютер теперь помогает всем наукам. Следует только подчеркнуть, что компьютеризация позволила создать принципиально новые подходы к анализу и, если угодно, новые его методы, без компьютера в принципе невозможные. Это экспертные системы для расшифровки формул веществ, «электронный нос» и «электронный язык», фурье-спектметрия и др.

*Анализ «уходит» из лаборатории.* Мы наблюдаем все более масштабный переход от анализа в лаборатории к анализу непосредственно в том месте, где находится анализируемый объект. Потребность в анализе «на месте» (on site) очень велика и постоянно растет. Уже сегодня огромное число определений проводится вне стационарной лаборатории, утвердилось название «полевая аналитическая химия», проводят регулярные конференции Lab comes to the field.

Приведем примеры внелабораторного анализа:

- цеховой экспресс-контроль непосредственно у агрегата или технологической линии;
- полевые анализы при поиске полезных ископаемых;
- определение метана в угольных шахтах;
- контроль за объектами окружающей среды с помощью постов и автоматизированных станций;

- таможенный, пограничный и милицейский контроль на взрывчатые вещества и наркотики;
- обнаружение алкоголя в воздухе, выдыхаемом водителями;
- определение содержания оксида углерода(II) в автомобильных выхлопах;
- обнаружение боевых отравляющих веществ в полевых условиях, блестяще развитое военными химиками;
- простые агрохимические испытания почв, прежде всего определение рН почвенных вытяжек;
- медицинская диагностика в домашних условиях, главным образом определение глюкозы в крови больных сахарным диабетом.

Как уже говорилось, нередко анализ в лаборатории невыполним или не имеет смысла. При анализе на месте экономятся время и средства, в том числе на транспортировку проб, обычно снижаются требования к квалификации исполнителя. Потребность в оборудованной лаборатории сохраняется, пока и поскольку существует нужда в осуществлении сложных химических операций, требующих разнообразного лабораторного оснащения (сушильные шкафы, устройства для очистки веществ, вытяжные шкафы, разного рода коммуникации, в частности газ, вода, силовой ток и т.д.), пока есть нужда в тяжелых и сложных стационарных измерительных приборах. Постепенно создают методы и средства, позволяющие без всего этого обходиться. Поэтому роль стационарных лабораторий, в которых со времен алхимиков и проводятся химические анализы, будет уменьшаться. Разумеется, сохранятся исследовательские аналитические лаборатории.

Для анализа *on site* нужны соответствующие методы и особенно технические средства. Промежуточным, в сущности паллиативным, решением является создание мобильных лабораторий — на автомобилях, катерах и т.д. Такие лаборатории, главным образом автомобильные, существуют и используются на практике; пока их немного и они довольно дороги. В подвижных лабораториях используют примерно те же методы и приборы, что и в обычных, только стараются выбрать или специально сделать технические устройства менее габаритные, устойчивые к тряске, вибрации, пыли, а методики — по возможности безотходные, не связанные с большим потреблением воды, реактивов.

Большое значение имеют разработка и выпуск портативных, в том числе переносных и даже карманных приборов, а также простейших тест-средств для одноразового использования, в том числе неспециалистом. «Полевой анализ» обуславливает проведение работ по созданию соответствующего методического и метрологического обеспечения. Не за горами то время, когда анализ «на месте» будет осуществляться и с использованием систем химических сенсоров, как уже сейчас это отчасти делается в космических аппаратах.

*Миниатюризация.* Заметной тенденцией, связанной с рассмотренной выше, является миниатюризация анализа, аналитических систем. Вообще говоря, уменьшение навесок, аликвот, устройств для анализа — перманентная тенденция развития аналитической химии. Самое интересное и перспективное направление последних лет — это попытки многофункциональные приборы разместить на микроэлектронном чипе; особенно это относится к капиллярному электрофорезу и отчасти к проточно-инжекционному анализу. Здесь еще много проблем, особенно в создании миниатюрных детекторов, но и будущее просто захватывающее. Однако и в случае более или менее обычных аналитических приборов мы наблюдаем постоянное стремление к уменьшению размеров. При этом преследуют сразу несколько целей. Приборы, как уже говорилось, могут стать транспортабельными, в том числе переносными, в том числе карманными для использования *on site*. Но портативные приборы имеют преимущества и в обычных лабораториях, так как занимают меньше места, потребляют меньше энергии, реактивов и самих анализируемых веществ; к тому же маленькие приборы обычно дешевле крупногабаритных и легче в обслуживании.

Особенно нужно отметить создание карманного типа мини-анализаторов для определения одного и реже нескольких веществ. Это уже массовые приборы, например, при анализе воздуха рабочей зоны или при обследовании водных источников. Методика в них «встроена», обычно в приборе заложена и градуировочная характеристика, т.е. градуировка при работе не требуется. Управление прибором (если это можно назвать управлением) простейшее; иногда просто нужно нажать одну кнопку и увидеть результат анализа на дисплее. Цена таких приборов невелика. Первыми приборами такого типа были рН-метры, которые можно как авторучку носить в нагрудном кармане. Значительное число подобных мини-приборов создано для определения газов, причем в последнее время появились устройства, позволяющие определять не один газ, а несколько, например за счет простой смены сенсорных устройств-вкладышей или даже без этого. Немало таких приборов разработано для анализа водных сред, но их возможности пока ограниченные, это определение рН, концентрации растворенного кислорода, общей концентрации твердых частиц, электропроводности и еще ряда параметров.

*Распознавание образцов вместо покомпонентного анализа.* Достоинство вина лучше всего оценивают профессиональные дегустаторы. Несмотря на то что обычными аналитическими методами можно достаточно точно определить множество веществ, содержащихся в вине, общий «образ» напитка получить таким способом довольно трудно. До сих пор у дегустаторов не было «инструментальных» конкурентов. Аналогичную ситуацию имеем в случае

парфюмерных продуктов, особенно духов: можно надежно определить хроматографическими методами несколько десятков или даже сотен компонентов их запахов, но только знаток-парфюмер может оценить запах «в целом». А про способность собак различать запахи и говорить нечего — они продолжают искать взрывчатые вещества и наркотики. Однако мы, похоже, на пороге новых открытий в этой области (рис. 11.1). Мы имеем дело, по существу, с новой методологией анализа: вместо определения большого числа отдельных компонентов оценивают общий «образ» пробы, что в ряде случаев чрезвычайно важно.

**Интенсификация реакций.** Воздействие физических полей на химические процессы — направление не новое; достаточно вспомнить использование ультразвука или радиоактивного излучения. В ряду таких воздействий в последние годы большое значение приобрело воздействие излучения микроволнового диапазона (сверхвысокой частоты). Первое и наиболее известное использование микроволнового излучения (МВИ) в химическом анализе — это ускоренное разложение проб, в том числе в автоклавах при повышенных температурах и давлениях. Другое, не столь устоявшееся направление — ускорение собственно аналитических реакций, например взаимодействия иона металла с реагентом, и интенсификация предварительной подготовки аналитических форм, способных к последующему взаимодействию. Последнее, в частности, относится к аналитической химии платиновых металлов, для которых характерны медленные превращения, особенно в случае кинетически инертных комплексов. Особое место занимает использование МВИ для указанных целей в потоке — проточно-инжекционным анализе и аналогичных методах. Еще одно направление — приготовление сорбентов, экстрагентов, собственно аналитических реагентов. Можно указать на получение ксерогелей с иммобилизованными реагентами для целей тест-методов золь-гель-технологией, когда МВИ значительно ускоряет просушку геля.

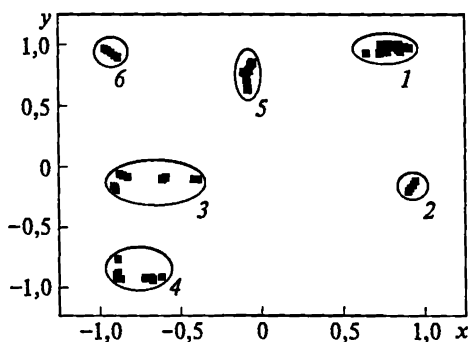


Рис. 11.1. Распознавание шести сортов (1—6) натурального кофе, близких по вкусу, с помощью «электронного языка»

*Распределительный анализ.* Немало внимания уделяется локальному анализу, т.е. «географии» анализируемого образца. При этом решают вопрос: как распределен интересующий нас компонент — на поверхности, в слоях или равномерно. Однако есть и иные задачи. Иногда нужно проанализировать микровключение в образце, хотя бы качественно. Это тоже задача локального анализа; кстати сказать, исторически это была первая задача. Средства для такого распределительного (локального) анализа имеются, правда, сложные и дорогостоящие. Но все-таки распределительный анализ — это более или менее сформировавшаяся область аналитической химии со своим сообществом специалистов.

*Дистанционный анализ.* Этот вариант анализа находится на стадии становления. Конечно, в каждом отдельном случае возникающие проблемы более или менее успешно решают, но не выработана общая методология анализа и почти нет аналитиков, которые бы занимались дистанционным анализом и только им. Между тем даже непрофессионалу ясна значимость анализа на расстоянии. Это и контроль за ходом процессов в опасном агрегате, и наблюдение за воздухом над городом, и глубоководные исследования океанической воды, и космические исследования. Кстати, последние дали ярчайшие примеры дистанционного химического анализа.

*Методы анализа.* Как уже неоднократно подчеркивалось, деление методов на классические (химические) и так называемые инструментальные никогда не имело научного значения. Хотя бы потому, что в химических методах используют как минимум весы — исторически первый инструмент для анализа или хотя бы потому, что многие инструментальные методы применяют в комбинации с химической пробоподготовкой. Не имея научного значения, эта классификация продолжает оставаться удобной на утилитарном уровне. Огромного размаха достигла гибридизация методов, прежде всего методов разделения и методов определения. Это практически вся современная аналитическая хроматография, реализуемая в одном приборе, включающем хроматографическую колонку и детектор, задача которого — непрерывное определение. Фактически подобный гибрид мы имеем в проточно-инжекционном анализе, только вместо устройства для разделения смесей в этом случае имеем блок пробоподготовки, включая устройства для ввода реагентов и осуществления химических реакций и часто для концентрирования определяемого компонента.

Большого внимания заслуживает отыскание новых принципов генерации аналитического сигнала, в частности на пути исследования твердотельных химических сенсоров — полупроводниковых, акустических и многих других. В этой связи можно отметить спектроэлектрохимию. Она основана на изменении оптических свойств исследуемого вещества при электрохимической реакции.

Одним из направлений спектроскопии является усиленное поверхностно-рамановское рассеяние: на электроде интенсивность комбинационного рассеяния света резко возрастает. Этот эффект может быть положен в основу спектроскопического микроскопа.

Роль и распространенность тех или иных методов меняются во времени и «пространстве» (в разных странах). Выбор метода подчас определяется не только его собственно аналитическим потенциалом, пригодностью для решения данных задач, но и сопутствующими обстоятельствами, иногда очень существенными. Это финансовые возможности, наличие соответствующих специалистов, имеющиеся площади, просто традиции и даже предубеждения. Отметим широкое применение ИК и рамановской спектроскопии. Число работ по атомной абсорбции сокращается, метод становится рутинным. Малое число публикаций посвящено атомно-эмиссионной спектроскопии, хотя этот метод в сочетании с индуктивно-связанной плазмой не только широко применяется, но еще и изучается. Существенные изменения произошли в молекулярной масс-спектрометрии. Хромато-масс-спектрометрия стала массовым методом, причем мы видим переход от квадрупольных масс-спектрометров к ионным ловушкам. Ежегодно в мире выпускают газовые хромато-масс-спектрометры на сумму более 500 млн долл., это приблизительно 5 000 приборов в год. Обычным стал жидкостной хромато-масс-спектрометр, созданы сложные и дорогие приборы, нужные, в частности, медицинской биохимии. Здесь особую роль сыграло появление спектрометров с мягкой ионизацией, особенно с ионизацией с электрораспылением, в сочетании с времяпролетным масс-спектрометром.

Если говорить о методах разделения, хроматография прочно занимает здесь первое место, но это не только метод разделения, это гибридный метод, объединяющий разделение и определение. То же относится к капиллярному электрофорезу, вокруг которого был бум, но на практике метод используется не столь уж широко. Особое внимание уделяется разделению энантиомеров.

Развитие любой области науки и техники полезно периодически оценивать. Делать это, конечно, могут только специалисты, понимающие существо и значимость решаемых задач, опираясь на различные количественные данные о развитии области. Если построить график зависимости роста числа новаций от «усилий» (числа занятых людей, ресурсов и т.д.), то практически всегда получаем кривую с «насыщением» (с плато), которое в зависимости от точки зрения, от степени собственной привязанности к рассматриваемой области можно называть либо стадией оптимизации, даже совершенства, либо, увы, стадией стагнации. Нагляднее те же данные представлять в других координатах: зависимость прироста новых знаний по годам от «усилий». В этом случае будем

иметь кривую с максимумом; на каком-то этапе умножающиеся усилия начинают приносить все меньше нового знания. Однако история науки показывает, что подписывать приговор той или иной области, тому или иному методу — дело рискованное; известно немало примеров новых «взлетов» в хорошо развитых, «стагнирующих» областях.

**Аналитические приборы.** По мере инструментализации анализа роль аналитических приборов возрастает, они становятся все более совершенными, дают все более надежные результаты, обеспечивают принципиально новые возможности анализа, например в отношении его большей чувствительности, многокомпонентности, исследования распределения компонентов в образце, дистанционного анализа, удобства работы и т.д. Общий прогресс науки и техники находит отражение в сфере создания аналитических приборов, на глазах одного поколения в этих приборах были использованы лазеры, микропроцессорная техника, диодные линейки, разнообразные сенсоры, преобразование Фурье и многое другое. Использование блочно-модульного принципа позволило компоновать приборы под конкретную задачу из отдельных блоков, хотя это и не приобрело еще массового характера. Нередко разрабатывают и выпускают на рынок усложненные многофункциональные приборы-комбайны, реализующие подчас не один, а два или несколько близких методов анализа. Примером служат устройства для анализа и изучения поверхности; в них могут быть реализованы рентгеноэмиссионный микроанализ (электронный зонд), рентгено(фото)электронная и оже-спектроскопия и некоторые другие спектроскопические методы, а то еще и масс-спектрометрия вторичных ионов. Это громоздкие и очень дорогие приборы. На другом полюсе — карманные анализаторы газов, карманные рН-метры и подобные им очень простые в использовании мини-приборы с ограниченными возможностями, но зато дешевые, автономные, не требующие стационарной лаборатории. Большая же часть аналитических приборов — между этими полюсами.

Существенной проблемой является формулирование правильной политики в деле оснащения лабораторий отрасли, региона, высшей школы и т.п. Что лучше — купить отдельный прибор или целый комплекс, включающий кроме собственно измерительного прибора еще и программное обеспечение, дополнительные приспособления, расходные материалы, запуск и ремонт? Что предпочтительнее — приобрести отечественный прибор, обладающий, может быть, не самыми лучшими характеристиками, зато намного более дешевый, или купить надежный, но дорогой импортный, а потом быть привязанным к фирме, продавшей его, в попытках приобрести запасные части и расходные материалы, а то и методики? Покупать ли, например, всем — в регионе или в отрасли — атомно-абсорбционные спектрометры данной фирмы

(чтобы удобнее было приборы обслуживать, использовать одни и те же методики, обмениваться опытом эксплуатации и запасными частями) или пусть будут разные приборы, из разных стран; сравним, какие лучше? Подобных вопросов возникает множество, на них желательно иметь ответы; не жесткие решения, но советы. Конечно, возникает проблема кооперации, центров коллективного пользования. В случае сложных и дорогих приборов без этого обходиться трудно, да и нецелесообразно. Но бывает так, что и обычные приборы лучше иметь в одном месте, где им обеспечена полная загрузка и квалифицированное обслуживание.

Для исследователей, генераторов идей, изобретателей устройств важно иметь партнеров-инженеров, способных новую идею воплотить в макет прибора и далее провести опытно-конструкторские работы, подготовить опытные экземпляры, все-сторонне испытать и аттестовать прибор и, если он того заслуживает, передать его в производство для выпуска серии. Производство аналитических приборов — исключительно быстро развивающаяся отрасль. В 1989 г. уровень мирового их выпуска оценивался в 4,2 млрд долл., а в 1999 г. — в 20 млрд долл., т.е. за 10 лет вырос почти в 5 раз. Так быстро не развивалась даже военная техника. За это десятилетие появились приборы нового типа — масс-спектрометры с мягкой ионизацией, сканирующие туннельные микроскопы, химические сенсоры, биосенсоры.

В условиях финансовых трудностей и высокой стоимости сложных, особенно многофункциональных приборов жизненной необходимостью надо считать их коллективное приобретение, обслуживание и использование. Это было давно понято; в СССР в конце 1980-х гг. готовилось даже правительственное постановление о создании таких центров (оно не было подписано). Однако в нашей стране реальное образование центров коллективного пользования тормозилось отсутствием средств для приобретения и размещения новых приборов, трудностями, а точнее, практической невозможностью обобществления уже имеющейся у организаций аналитической техники и обеспечения ее эксплуатации (кадры, расходные материалы), недостатком воли, активного начала, энтузиастов, способных трудности преодолевать. Тем не менее известны примеры создания таких центров, в частности в некоторых городах на межведомственной основе, в высших учебных заведениях. Проблема коллективного использования приборов стоит и в весьма богатых странах и, более того, успешно решается. Например, многие университеты США имеют межкафедральные или межкафедетские центры.

**Некоторые прикладные задачи. Анализ биообъектов.** Необычайно быстро развивается разделение сложных смесей с идентификацией компонентов, определением последовательности расположения фрагментов молекулы и т.д. В этом заинтересованы биохим-



мия, молекулярная биология, биотехнология, медицина. Уже не раз подчеркивалось, что большое число Нобелевских премий в области химии, а также физиологии и медицины присуждено за последние 40 лет как раз за методические работы, позволяющие радикально продвинуться в указанных областях. Начиная с аминокислотных анализаторов, основанных на использовании ионного обмена, создано поразительно много мощнейших приемов и средств расшифровки состава биологически активных соединений. Очевидно, что мы можем ожидать дальнейшего прогресса в этих областях, где решающую роль играют различные варианты хроматографии, масс-спектрометрии и родственные им методы.

*Обеспечение химической безопасности.* С точки зрения обеспечения химической безопасности рассмотренный выше анализ «на месте», вероятно, важнее доброкачественного, но длительного исследования в лаборатории. Чтобы оценить содержание метана в угольных шахтах, воздух из шахт в лабораторию не доставляют. Военные химики, как уже говорилось, разрабатывают полевые методы и средства индикации отравляющих веществ. За процессами в химическом реакторе, который в принципе может взорваться, лучше следить непрерывно с помощью системы датчиков, чем периодически отбирать и направлять пробы в лабораторию. Современная аналитическая химия способна все это обеспечить, она может предоставить или создать подобные средства контроля. Помимо карманных анализаторов, которые разработаны и продаются многими фирмами разных стран, созданы и еще более простые и дешевые химические тест-средства анализа. Есть неплохие разработки химических сенсоров, делаются попытки составить из них целые системы.

С точки зрения профессионального аналитика наиболее сложная задача, с которой приходится сталкиваться, решая проблемы химической безопасности, — это так называемый «анализ неизвестного». Такие задачи возникают, например, в аварийных ситуациях, в случае гибели людей или животных под действием каких-то (предположительно химических) факторов. В последнем случае надо понять, что послужило действующим началом. Наибольший опыт в этой области накоплен криминалистами. При анализе сложных смесей, особенно органических соединений, наметился новый подход, подобный систематическому подходу в классическом качественном химическом анализе. От широких тестов, например на общую токсичность, мы идем к тестам на наличие и содержание больших групп веществ. Речь идет об определении общего углерода, азота, серы, фосфора, галогенов. После определения наличия и концентрации, например органического хлора, можно переходить на следующую ступень — искать классы полихлорированных бифенилов или хлорфенолов. И только на заключительном этапе определяют индивидуальные соединения.

Такой подход дает большой выигрыш во времени, существенную экономию средств. При переходе от этапа к этапу число анализируемых проб сокращается. Кроме того, на первых этапах используют более дешевые методы и средства анализа. В некоторых случаях первые этапы анализа можно осуществлять не в лаборатории.

В новое столетие аналитическая химия вошла с огромным арсеналом методов и средств химического анализа, с развитой теорией и общей методологией анализа, с богатым опытом решения сложных практических задач, с широкой сетью лабораторий и мощным кадровым потенциалом.

## Календарь важных событий в истории аналитической химии\*

Дата	Событие
Около 310 г. до н.э.	У Теофраста (Древняя Греция) описан способ проверки чистоты золота на «пробирном» (пробном) камне
242 г. до н.э.	Архимед (Древняя Греция) определил состав сплава золота и серебра путем измерения его плотности
Около 20 г. н.э.	У Витрувия (Римская империя) описано определение суммарного содержания примесей в воде путем ее выпаривания и взвешивания остатка
Около 70 г. н.э.	У Плиния Старшего (Римская империя) описан способ проверки качества квасцов путем проведения качественной реакции (с использованием экстракта дубильных орешков)
Около 800 г.	Джабир ибн Хайян (Арабский халифат) систематически описал свойства всех известных к тому времени веществ. Кристаллизация и фильтрование применены для очистки веществ
Начало X в.	Абу-ар-Рази (Арабский халифат) в «Книге тайн» описал различные процессы и соответствующие аппараты: растворение, возгонку, плавление, фильтрование, дистилляцию, сгущение, амальгамирование и др.
1343 г.	Указом французского короля Филиппа VI Валуа официально утверждена детально описанная методика определения золота путем купелирования
1520 г.	Парацельс определил присутствие железа в воде с помощью галловой кислоты (при идентификации квасцов)
1540 г.	В. Бирингуччо (Италия) обобщил и систематически изложил методы «пробирного» искусства. Образцы известного состава (иглы) использовали для определения золота в сплавах с помощью пробного камня
1546 г.	Г. Агрикола (Германия) использовал окрашивание пламени для оценки состава сжигаемых веществ
1572 г.	Л. Турнейссер (Германия) провел систематический анализ минеральных вод
1597 г.	А. Либавий (Германия) издал учебник по химии, вероятно один из первых. В нем описаны некоторые качественные реакции для дробного анализа

\* Хронология открытия химических элементов достаточно полно и объективно изложена в книгах Д. Н. Трифонова, Н. А. Фигуровского, Ю. А. Соловьева. Там же указаны первооткрыватели каждого элемента. В данную таблицу эти сведения не включены, хотя открытие каждого элемента и изучение его характеристических свойств являются не только важными событиями в общей истории химии, но и выдающимися достижениями в области аналитической химии.

Дата	Событие
1654 г.	Р. Бойль (Англия) впервые использовал термин «химический анализ»
1663 г.	Р. Бойль (Англия) обнаружил, частично исследовал и применил природные цветные кислотно-основные индикаторы
1675 г.	Н. Лемери (Франция) определил химию как искусство «разделять различные вещества, содержащиеся в смешанных телах». Результаты весового анализа впервые выражены в числовой форме и опубликованы
1679 г.	И. Кункель (Германия) применил паяльную трубку для качественного анализа
1684 г.	Р. Бойль (Англия) осознал связь между интенсивностью окраски, возникающей при введении реагента, и содержанием определяемого вещества
1726 г.	Э. Ф. Жоффруа (Франция) разработал первую методику объемного анализа
1729 г.	П. Бугер (Франция) заложил теоретические основы абсорбционного оптического (фотометрического) анализа
Около 1735 г.	В некоторых европейских университетах организованы практикумы по химии, включающие элементы химического анализа
1748 г.	М. В. Ломоносов (Россия) создал исследовательскую химическую лабораторию Петербургской академии наук
1755 г.	Дж. Блэк (Англия) начал исследования в области анализа газов
1762 г.	А. С. Маргграф (Германия) применил микроскоп в химических исследованиях, создал метод микрокристаллоскопии
1775 г.	А. Л. Лавуазье (Франция) провел количественный анализ воздуха
1775—1780 гг.	А. Л. Лавуазье (Франция) предложил способ гравиметрического анализа органических веществ с сжиганием их в кислороде
1777 г.	Г. Ф. Венель (Франция) применил цветной кислотно-основный индикатор (фиалковый экстракт) в объемном анализе
1779 г.	Т. Бергман (Швеция) провел различие между качественным и количественным анализами и описал методы анализа «мокрым путем»
1782 г.	А. Л. Лавуазье (Франция) показал, что отношение кислорода и водорода в воде составляет 1:2
1783 г.	Т. Бергман (Швеция) использовал термин «аналитический реагент» и выдвинул идею о систематическом ходе качественного анализа с применением набора аналитических реагентов

Дата	Событие
1785 г.	Т.Е.Ловиц (Россия) открыл адсорбцию веществ древесным углем из растворов
1785 г.	Издано руководство Т.Бергмана (Швеция) по гравиметрическому анализу, в котором был обоснован метод осаждения
1787 г.	Ф. А. А. Декруазиль (Франция) разработал первые методики окислительно-восстановительного титрования
Около 1789 г.	А.Л.Лавуазье (Франция) использовал гравиметрию для доказательства закона сохранения суммарной массы веществ в ходе химических реакций (это до него делал и М.В.Ломоносов) и для опровержения гипотезы о флогистоне
1792—1794 гг.	И.В.Рихтер (Германия) ввел понятие стехиометрии, эквивалента, составил «ряды нейтрализации»
1795 г.	В.М.Севергин (Россия) использовал визуально-колориметрический метод для анализа природных вод
1795—1806 гг.	Ф.А.А.Декруазиль (Франция) разработал технику объемного анализа (бюретки, мерные колбы, индикаторы)
1796 г.	Т.Е.Ловиц (Россия) разработал способ отделения кальция от бария с помощью абсолютного спирта
1799 г.	Ж.Л.Пруст (Франция) высказал идею о постоянстве состава химических соединений
1800 г.	У.Круйкшанк (Англия) провел электролиз некоторых солей с выделением соответствующих металлов
1800 г.	В.Гершель (Англия) открыл инфракрасное излучение
1806—1808 гг.	Ж.Л.Пруст (Франция) использовал гравиметрический анализ для доказательства закона постоянства состава. Дискуссия между Ж.Л.Прустом и К.Бертолле
1801 г.	В.А.Лампадиус (Германия) издал учебник по химическому анализу, где впервые систематически использовал термин «аналитическая химия»
1803 г.	Дж.Дальтон (Англия) сформулировал основные положения атомной теории, ввел понятие атомного веса, составил таблицу атомных весов
1804 г.	Дж.Дальтон (Англия) сформулировал закон кратных отношений
1804 г.	В Петербургском горном училище введено преподавание «пробирного искусства»; аналитическая химия становится учебной дисциплиной
1806 г.	Ф. А. А. Декруазиль (Франция) разработал объемные методы определения кислот и оснований
1807 г.	Ф.Ф.Рейсс (Россия) открыл явление электрофореза
1810 г.	Ж.Гей-Люссак (Франция) определил содержание углерода, водорода, азота и кислорода в некоторых белках

Дата	Событие
1812 г.	Н. Фишер (Германия) применил электролиз в качественном анализе
1813 г.	Й. Я. Берцелиус (Швеция) усовершенствовал метод элементного анализа органических соединений
1814 г.	У. Волластон (Англия) развил представление о химических эквивалентах и составил таблицы эквивалентов
1814 г.	И. Фраунгофер (Германия) обнаружил черные линии в спектре Солнца
1814—1826 гг.	Й. Я. Берцелиус (Швеция) гравиметрическим методом определил точные значения атомных весов многих элементов
1815 г.	Ф. Штрмейер (Германия) предложил качественную реакцию на крахмал — посинение при добавлении иода
1815—1830 гг.	Ж. Б. Био и М. Фарадей (Англия) обосновали метод поляриметрии
1824 г.	Ж. Гей-Люссак (Франция) усовершенствовал метод хлориметрии
1825 г.	М. Фарадей (Англия) определил элементный состав бензола
1826 г.	Гутон де ла Бийардер (Франция) заложил основы иодометрии
1826 г.	У. Г. Ф. Тэлбот (Англия) изобрел спектроскоп и применил его для обнаружения элементов
1827 г.	Ж. Гей-Люссак (Франция) усовершенствовал методы алкали- и ацидиметрии
1829 г.	Г. Розе (Германия) разработал сероводородную схему систематического качественного анализа неорганических веществ
Около 1830 г.	Й. Я. Берцелиус (Швеция) провел количественные оценки погрешностей гравиметрического анализа и разработал приемы их уменьшения (полумикрометод, малозольные фильтры и др.)
1830 г.	Ж. Дюма (Франция) разработал способ объемного определения азота в органических веществах
1831 г.	Ю. Либих (Германия) разработал точные методики элементного анализа органических веществ (определение углерода и водорода)
1832 г.	Ж. Гей-Люссак (Франция) создал метод аргентометрии
1833 г.	Г. Розе (Германия) открыл биуретовую реакцию на белок
1833—1834 гг.	М. Фарадей (Англия) сформулировал законы электролиза, ввел термины «электрод», «катод», «анод», «катион», «анион», «ион», «электролит», «электрохимический эквивалент». Электролиз использован для определения эквивалентов различных веществ

Дата	Событие
1834 г.	В. Цейзе (Германия) разработал метод определения серы в органических веществах
1836 г.	Дж. Марш (Англия) разработал методику определения мышьяка (метод Марша)
1840 г.	Дж. Гершель (Англия) получил фотографии линейчатых атомных спектров
1841 г.	К. Р. Фрезениус (Германия) уточнил схему качественного анализа смеси катионов; элементы разделены на шесть групп по отношению к сероводороду
1841 г.	Т. Кларк (Англия) разработал первую титриметрическую методику определения жесткости воды
1845 г.	К. Р. Фрезениус (Германия) организовал химико-аналитическую лабораторию, выполнявшую анализы по заказу
1845 г.	К. Хайне (Германия) проводил экстракцию элементов с целью их колориметрического определения
1846 г.	Ф. Ф. Маргеритт (Франция) разработал метод перманганатометрии
1850 г.	А. Уильямсон (Англия) подошел к пониманию того, что химическое равновесие есть состояние непрерывного обмена атомами между реагирующими веществами
1850 г.	Л. Пастер (Франция) расщепил виноградную кислоту на лево- и правовращающие изомерные кислоты и определил состав смеси изомеров
1850 г.	Г. Х. Фелинг (Германия) предложил реактив для определения моносахаридов (реактив Фелинга)
1850 г.	К. Г. Шварц (Германия) ввел термин «объемный анализ»
1852 г.	Г. Стокс (Англия) ввел термин «флуоресценция» и предложил использовать флуоресценцию в химическом анализе
1852—1864 гг.	Ф. Мор (Германия) предложил использовать щавелевую кислоту, а также сульфат аммония и железа(II) (соль Мора) для приготовления стандартных растворов в титриметрии
1853 г.	К. Г. Шварц (Германия) предложил использовать тиосульфат натрия в иодометрическом анализе
1853 г.	Р. Бунзен (Германия) усовершенствовал метод иодометрического титрования
1853 г.	Ф. Мор (Германия) изготовил бюретки, зажим и весы, впоследствии названные его именем
1855 г.	Д. Олтер (США) составил таблицы спектральных линий элементов в видимой области
1855 г.	Ф. Мор (Германия) опубликовал монографию, обобщившую метод титриметрии

Дата	Событие
1856—1859 гг.	И. Гитторф (Германия) доказал, что различные ионы в растворах под действием электрического тока движутся с разными скоростями
1857 г.	Р. Бунзен (Германия) разработал основы газовойolumетрического анализа; соответствующие методики использованы в металлургии
1857 г.	Р. Бунзен и Г. Роско (Германия, Англия) ввели термин «коэффициент поглощения»
1857 г.	Р. Бунзен (Германия) изобрел газовую горелку (горелку Бунзена)
1859 г.	Г. Шифф (Германия) описал методику капельного анализа
1859 г.	Р. Бунзен и Г. Кирхгоф (Германия) создали основы атомно-эмиссионного спектрального анализа; с его помощью были обнаружены новые элементы
1861 г.	Х. Ф. Шёнбайн (Швейцария) обнаружил, что чистый растворитель поднимается по фильтровальной бумаге быстрее, чем растворенное вещество
1862 г.	К. Р. Фрезениус (Германия) начал издавать первый в мире научный журнал по аналитической химии «Zeitschrift für analytische Chemie»
1864 г.	У. Гиббс (США) и К. Луков (Германия) применили электролиз для гравиметрического анализа сплавов
1864 г.	К. Гульдберг и П. Вааге (Норвегия) вывели выражение закона действия масс
1868 г.	Ю. Несслер (Германия) предложил чувствительный реактив на ион аммония (реактив Несслера)
Около 1869 г.	В Санкт-Петербургском университете создана кафедра аналитической и технической химии
1870 г.	Ж. Дюбоск (Франция) сконструировал колориметр уравнивания
1870 г.	Ж. Жансен (Франция) провел первые работы по атомно-эмиссионному анализу с пламенным возбуждением
Около 1870 г.	К. Фирордт (Германия) теоретически обосновал и разработал метод фотометрического анализа. Изобретен и использован в анализе простейший спектрофотометр
Около 1870 г.	П. Н. Ахматов (Россия) выполнил цикл исследований по применению ксантогенатов в химическом анализе
1872 г.	Ф. Ф. Бейльштейн и Л. Ю. Явейн (Россия) разработали высокочувствительную методику обнаружения галогенов в органических соединениях
1873 г.	К. Фирордт (Германия) предложил расчетный метод фотометрического анализа смесей окрашенных веществ
1875—1883 гг.	Ф. Кольрауш (Германия) разработал и теоретически обосновал метод кондуктометрии



Дата	Событие
1877 г.	П. Лук и Г. Лунге (Германия) предложили фенолфталеин (П. Лук) и метиловый оранжевый (Г. Лунге) в качестве синтетических кислотно-основных индикаторов
1879 г.	И. П. Грисс (Германия) предложил реакцию на нитрит-ионы, основанную на диазотировании; впоследствии реакция была усовершенствована Л. Илошваем (Венгрия) и вошла в историю как реакция Грисса—Илошвая
1880 г.	У. Гиббс (США) провел осаждение металлов на ртутном катоде
1880 г.	И. И. Канонников (Россия) разработал рефрактометрический метод анализа органических соединений
1881 г.	В. Эбни и Э. Фестинг (США) применили ИК спектроскопию в химии
1881 г.	А. Классен и М. Райс (Германия) разработали теоретические основы метода количественного электрогравиметрического анализа
1882 г.	В. Варта (Венгрия) разработал метод определения жесткости воды с помощью раствора, содержащего гидроксид натрия и карбонат натрия
1883 г.	И. Кьельдаль (Дания) разработал титриметрический метод определения азота в органических веществах
1884 г.	У. Хартли (Англия) разработал способ количественного атомно-эмиссионного анализа, основанный на подсчете спектральных линий
1885 г.	М. А. Ильинский (Россия) и Г. Кнорре (Германия) предложили 1-нитрозо-2-нафтол в качестве селективного реагента на кобальт
1888—1889 гг.	Э. О. Бекман (Германия) предложил криоскопический метод и усовершенствовал другие методы (эбулиоскопия, осмометрия) определения молекулярной массы
1889 г.	В. Нернст (Германия) разработал теорию электродных потенциалов, составившую основу потенциометрического анализа
1889 г.	В. Оствальд (Германия) ввел термин «комплексные соединения»
1890 г.	В. Нернст (Германия) сформулировал закон распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями
1890 г.	В. Шуманн (Германия) заложил основы вакуумной УФ спектроскопии
1891 г.	В. Оствальд (Германия) развил теорию цветных кислотно-основных индикаторов
1893 г.	М. Ле Блан (Германия) создал водородный электрод и установил напряжения разложения ряда веществ при электролизе

Дата	Событие
1894 г.	В. Оствальд (Германия) издал книгу «Теоретические основы аналитической химии». Константы химических равновесий использованы для обоснования методик анализа и управления соответствующими реакциями
1895 г.	В.К. Рёнтген (Германия) открыл X-лучи (рентгеновские лучи)
1897 г.	В. Бётгер (Германия) положил начало методу потенциометрического титрования
1899 г.	В Горном институте (Санкт-Петербург) образована отдельная кафедра аналитической химии
1900 г.	В. Оствальд (Германия) вывел уравнение, связывающее размер частиц твердого тела с его растворимостью
1901—1919 гг.	Э.Г. Фишер (Германия) предложил метод разделения аминокислот, а также метод анализа белков
1902—1907 гг.	Л.А. Чугаев и Ф.В. Церевитинов (Россия) разработали метод количественного определения подвижных атомов водорода в органических соединениях
1903 г.	М.С. Цвет (Россия) разработал хроматографический метод
1903—1904 гг.	П. Сили (Венгрия) и Б. Фельс (Германия) ввели в аналитическую химию представление о буферных растворах и стали их использовать на практике
1903 г.	Д. Форлендер (Германия) провел кислотно-основное титрование в неводной среде
1903 г.	Ф. В. Кюстер и М. Грютерс (Германия) разработали методики кондуктометрического титрования различных веществ
1903 г.	В. Нернст и Э. Ризенфельд (Германия) заложили основы метода термогравиметрии
1903 г.	С. Сёренсен (Дания) предложил метод определения аминного азота
1904 г.	Г. Лей (Германия) ввел понятие о «внутренних комплексных солях металлов» (внутрикомплексных соединениях)
1905 г.	Л.А. Чугаев (Россия) предложил диметилглиоксим в качестве специфического реагента на никель и начал систематические исследования комплексообразующих органических реагентов и их реакций с ионами металлов
1907 г.	Э. Зальм (Германия) детально рассмотрел основные принципы кислотно-основного титрования
1909 г.	С. Сёренсен (Дания) ввел водородный показатель (pH) и разработал колориметрический метод его определения в интервале 1—10
1909 г.	О. Баудиш (Германия) применил в аналитической химии купферон

Дата	Событие
1909 г.	Ф. Габер (Германия) предложил стеклянный электрод для измерения рН растворов
1910 г.	Е. С. Бурксер (Россия) создал в Одессе химико-аналитическую и радиологическую лабораторию
1911—1916 гг.	Ф. Прегль (Австрия) разработал микрометоды элементного анализа органических веществ
1913 г.	Г. Мозли (Англия) выполнил первую работу в области рентгеноспектрального анализа
1913 г.	Н. Бьеррум (Дания) выполнил серию исследований по моделированию кривых титрования
1917—1923 гг.	Ф. Файгль (Австрия) независимо от Н. А. Тананаева предложил метод капельного микрохимического анализа
1919 г.	Ф. Астон (Англия) под руководством Дж. Дж. Томсона создал метод масс-спектрометрии и провел первые работы по изотопному анализу
1919—1922 гг.	Н. А. Тананаев (СССР) предложил метод капельного анализа (независимо от Ф. Файгля)
1922 г.	Я. Гейровский (Чехословакия) разработал основные принципы полярографического метода
1923 г.	Дж. Кендалл и Э. Криттенден разработали метод изотакхофореа
1924 г.	У. Герлах (Германия) предложил метод гомологических пар, что способствовало превращению атомно-эмиссионной спектроскопии в точный метод количественного анализа
1925 г.	Я. Гейровский (Чехословакия) совместно с М. Шикатой сконструировали полярограф
1925 г.	Г. Фишер (Германия) применил дитизон для определения ряда металлов
1925 г.	Н. В. Сиджвик (Англия) ввел понятия «хелаты» и «хелатные кольца»
1926 г.	И. М. Кольтгоф (Голландия, США) разработал обобщенную теорию титриметрического анализа, развил ионно-хромофорную теорию индикаторов
1926 г.	Г. Н. Льюис (США) предложил теорию кислот как акцепторов пары электронов и оснований как доноров и акцепторов пары электронов
1928 г.	Т. М. Лоури (Англия) почти одновременно с И. Н. Брэнстедом разработал протолитическую теорию кислотно-основного равновесия
1929 г.	И. П. Алимарин (СССР) разработал колориметрический метод обнаружения и определения фторидов
1929 г.	И. Н. Брэнстед (Дания) предложил считать кислотами вещества, отдающие протоны, а основаниями — вещества, присоединяющие протоны

Дата	Событие
1929 г.	В Московском университете образована самостоятельная кафедра аналитической химии
1930 г.	Д.А. МакИннес и М. Доул (США) применили водородный электрод для измерения рН
1931 г.	О. Эйзенхут и М. Конрад (США) применили масс-спектрометр в органическом анализе
1930 г.	А. Херди (США) изобрел регистрирующий спектрофотометр
1931—1935 гг.	А. Тиселиус (Швеция) создал метод фронтальной адсорбционной хроматографии
1931 г.	Д. Хевеши и Р. Хобби, работавшие в Германии, предложили метод изотопного разбавления
1932—1937 гг.	Б. П. Никольский (СССР) разработал ионообменную теорию стеклянного электрода
1932 г.	В СССР начал выходить журнал «Заводская лаборатория»
1933 г.	В СССР начато широкое применение стилоскопов и других спектральных приборов в заводских и геологических лабораториях
1934 г.	Э. В. Сендел и И. М. Кольтгоф (США) разработали методику анализа, основанную на измерении скоростей каталитической реакции
1934 г.	Н. А. Тананаев (СССР) сформулировал правила получения кристаллических и аморфных осадков
1935 г.	Я. Гейровский и Д. Илькович (Чехословакия) вывели уравнение зависимости полярографического тока от потенциала, концентрации и коэффициента диффузии
1935 г.	Б. Адамс и Э. Холмс (Великобритания) синтезировали ионообменную смолу (поликонденсацией фенолсульфоновой кислоты с формальдегидом)
1935 г.	А. Бекман (США) начал массовый выпуск рН-метров
1935 г.	К. Фишер (Германия) разработал титриметрический метод определения воды (метод Карла Фишера)
1936 г.	Д. Хевеши и Г. Леви опубликовали в Швеции первую работу по нейтронно-активационному анализу
1936 г.	Концерн «I. G. Farbenindustrie» (Германия) запатентовал этилендиаминтетрауксусную кислоту
1936 г.	Н. А. Фигуровский (СССР) разработал весовой метод седиментометрического анализа суспензий и эмульсий
1937 г.	А. Тиселиус (Швеция) разработал метод электрофоретического анализа белков
1937 г.	В. Шукнехт (Германия) сконструировал пламенный фотометр
1937 г.	Г. Шваб (США) разработал теоретические основы метода ионообменной хроматографии

Дата	Событие
1938 г.	Л. Себелледи и Э. Шомодьи (Венгрия) ввели метод кулонометрии
1938 г.	Н. А. Измайлов и М. С. Шрайбер (СССР) опубликовали первую работу по тонкослойной хроматографии
1939 г.	О. Самуэльсон (Швеция) опубликовал экспериментальную работу по ионообменной хроматографии
1939 г.	Дж. Лингейн (США) создал метод трехэлектродной полярографии
1939 г.	М. Шютце (Германия) предложил метод определения кислорода в органических соединениях
1939 г.	В СССР проведена первая Всесоюзная конференция по аналитической химии
1940 г.	Создана Комиссия по аналитической химии АН СССР (впоследствии преобразована в Научный совет)
1941 г.	А. Мартин и Р. Синдж (Англия) разработали метод жидкостно-жидкостной хроматографии для разделения аминокислот
1941 г.	В. И. Кузнецов (СССР) предложил органический реагент «Арсеназо I»
1943—1945 гг.	Н. А. Тананаев (СССР) разработал бесстружковый метод анализа
1943—1945 гг.	Е. К. Завойский (СССР) открыл явление электронного парамагнитного резонанса
1943—1945 гг.	Р. Синдж и А. Мартин (Англия) разработали метод бумажной хроматографии
1944—1948 гг.	Г. Шварценбах (Швейцария) ввел комплексоны в практику аналитической химии, предложил метод комплексонометрии и металлохромные индикаторы
1945—1947 гг.	А. Л. Якубович (СССР) развил гамма-радиометрический метод обнаружения месторождений урана, в том числе с самолета
1946 г.	Ф. Блох и Э. Перселл (США) разработали метод ядерного магнитного резонанса
1946 г.	С. Классон (Швеция) разработал вытеснительный метод хроматографического анализа
1946 г.	Дж. Форман и Дж. Крипс (Великобритания) предложили метод высокочастотного титрования
1946 г.	Начал выходить «Журнал аналитической химии» (СССР)
1947 г.	Образован Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР
1947 г.	М. О. Коршун и В. А. Климова (СССР) разработали экспресс-метод определения углерода и водорода в органических соединениях

Дата	Событие
1947 г.	Г. Шварценбах (Швейцария) предложил метод определения енола в кето-енольной смеси
1948 г.	Е. Н. Гапон и Т. Б. Гапон (СССР) сформулировали основы метода осадочной хроматографии ионных и разработали первую классификацию видов хроматографии
1948—1952 гг.	А. К. Бабко (СССР) развил теорию ступенчатого комплексобразования для прогнозирования оптимальных условий фотометрического определения металлов
1950 г.	В США проведена первая Питсбургская конференция по аналитической химии и прикладной спектроскопии
1950 г.	В. С. Сырокомский (СССР) предложил метод ванадатометрии
1950 г.	Х. Демельт и Х. Крюгер (Германия) предложили метод спектроскопии ядерного квадрупольного резонанса
1951 г.	Д. Кэмпбелл, Э. Дейшер и Л. Лерман высказали идею аффинной хроматографии
1951 г.	А. А. Жуховицкий, О. В. Золотарева, В. А. Соколов и Н. М. Туркельтауб (СССР) предложили хроматотермический метод анализа газов
1951 г.	С. Мур и Х. Х. Стайн (США) разработали ионообменный метод анализа смесей аминокислот
1952 г.	Р. Кастен и А. Гинье (Франция), И. Б. Боровский и Н. П. Ильин (СССР) одновременно и независимо друг от друга создали электронный зонд и показали возможность локального анализа поверхности с его помощью
1952—1953 гг.	А. Джеймс и А. Мартин (Англия) предложили метод колоночной распределительной (газожидкостной) хроматографии и теорию хроматографического разделения веществ (теорию «тарелок»)
1952 г.	Э. В. Шпольский (СССР) обнаружил квазилинейчатые спектры люминесценции при низких температурах и показал возможность применения их в анализе
1953 г.	Я. Янак (Чехословакия) разработал метод газотвердофазной (газоадсорбционной) хроматографии
1954 г.	К. Зигбан (Швеция) с сотрудниками разработали метод рентгеноэлектронной спектроскопии
1955 г.	А. Уолш (Австралия) предложил метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии, основанный на поглощении света свободными атомами
1955 г.	Т. Шоу и Р. Элскин (США) начали применять спектроскопию ядерного магнитного резонанса в химическом анализе
1956 г.	Я. Ван Деемтер и А. Клинкаберг (Голландия) заложили основы теории размытия хроматографических пиков

Дата	Событие
1957 г.	Фирма «Technicon» (США) выпустила автоанализатор жидких проб, основанный на непрерывном проточном анализе
1957 г.	Р.С.Гольке (Германия) создал основы хромато-масс-спектрометрии
1958 г.	Р. Мёссбауэр (Германия) открыл явление ядерного гамма-резонанса, не сопровождающегося изменением внутренней энергии тела (эффект Мёссбауэра)
1959 г.	Дж. Порат и Ф. Флодин (США) предложили метод гелепроникающей хроматографии
1959 г.	С.Б.Саввин (СССР) предложил реагент «Арсеназо III» для определения некоторых редких элементов и актинов
1961—1968 гг.	Ю.А.Золотов (СССР) развил теоретические основы экстракции комплексных соединений и применения этого процесса в анализе
1959 г.	Б.В.Львов (СССР) разработал электротермический вариант атомно-абсорбционной спектроскопии
1960 г.	В.И.Гольдманский (СССР) заложил основы применения мёссбауэровской спектроскопии в химии
1960 г.	Р.Ялоу и С.Берсон (США) разработали метод радиоиммунного анализа
1960 г.	К.М.Ольшанова и А.Н.Щеколдина (СССР) разработали метод редокс-хроматографии
1962 г.	А.А.Жуховицкий (СССР) разработал метод вакантной хроматографии
1963—1964 гг.	Н.С.Полуэктов, Ю.В.Зелюкова и Р.А.Виткун (СССР) усовершенствовали метод холодного пара для определения ртути
1963 г.	К.Б.Яцимирский (СССР) научно обосновал кинетические методы анализа
1964—1965 гг.	С.Гринфилд (Англия) и В.Фассел (США) предложили метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой
1966—1971 гг.	Ш.Хорват (США) и Дж.Кирклэнд (Великобритания) независимо друг от друга разработали основы метода высокоэффективной жидкостной хроматографии. Созданы первые жидкостные хроматографы
1967 г.	К.Зигбан (Швеция) и сотрудники предложили метод рентгеноэлектронной спектроскопии для химического анализа
1969 г.	Дж. Гильбо и А. Монтальво (США) создали первые биосенсоры

Дата	Событие
1972 — 1976 гг.	У. Гилберт и Ф. Сенгер (США) разработали методы детального исследования структуры и состава нуклеиновых кислот
1975 г.	Я. Ружичка и И. Хансен, работавшие в Дании, изобрели метод автоматизированного анализа жидких проб (проточно-инжекционный анализ)
1975 г.	Х. Смолл, Т. Стивенс и В. Бауман (США) предложили метод ионной хроматографии
1975 г.	Ю. А. Золотов (СССР) ввел понятие о гибридных методах анализа
1976 г.	С. Херст (США) заложил основы лазерной спектроскопии
1981 г.	Р. Хук (США) применил индуктивно-связанную плазму в качестве источника возбуждения в масс-спектрометрии
1981 — 1985 гг.	Дж. Фенн (США) и Л. Н. Галль и др. (СССР) создали вариант электрораспыления в масс-спектрометрии
2000 г.	К. Вентер (США) использовал масс-спектрометрические методы для расшифровки генома человека



## Основная литература по истории и методологии аналитической химии

*Алимарин И. П.* Аналитическая химия (анализ неорганических веществ) / И. П. Алимарин, М. Г. Цюрупа // Развитие общей, неорганической и аналитической химии. Советская наука за 50 лет / под ред. Н. М. Жаворонкова. — М. : Наука, 1967. — С. 245—306.

*Баталин А. Х.* Аналитическая химия и пути ее развития (История возникновения и развития основных методов и направлений аналитической химии) / А. Х. Баталин // Тр. Оренбург. сел.-хоз. ин-та. — 1961. — Т. 12. — 388 с.

*Баталин А. Х.* Развитие аналитической химии в СССР / А. Х. Баталин. — Оренбург : Оренбург. сел.-хоз. ин-т, 1969. — 231 с.

*Вершинин В. И.* Содержание и методическое обеспечение базового курса аналитической химии // Журн. аналит. химии. — 2005. — Т. 60. — № 9. — С. 992—1003.

*Джуа М.* История химии / М. Джуа ; пер. с англ. — М. : Мир, 1966. — 452 с.

*Дорохова Е. Н.* Роль и место аналитической химии в учебных планах вузов // Журн. Всесоюз. хим. общества им. Д. И. Менделеева. — 1994. — Т. 39. — № 1. — С. 1115—1118.

*Золотов Ю. А.* Кто был кто в аналитической химии в России и СССР / Ю. А. Золотов. — М. : КомКнига, 2006. — 266 с.

*Золотов Ю. А.* Очерки аналитической химии / Ю. А. Золотов. — М. : Химия, 1977. — 240 с.

*Золотов Ю. А.* Рождение и развитие методов химического анализа / Ю. А. Золотов, С. Э. Апенюва, С. Г. Кара-Мурза. — М. : Знание, 1991. — 32 с.

Проблемы преподавания аналитической химии в высшей школе / под ред. Н. Ф. Лосева. — Ростов : Ростов. гос. ун-т, 1987. — 158 с.

*Сабадвари Ф.* История аналитической химии / Ф. Сабадвари, А. Робинсон ; под ред. А. Н. Шамина. — М. : Мир, 1984. — 303 с.

*Цукерман А. М.* Развитие методов химического анализа // Становление химии как науки. Всеобщая история химии. — М. : Наука, 1983. — С. 120—177.

*Шеховцова Т. Н.* Какой должна быть профессиональная подготовка аналитика в классических университетах? / Т. Н. Шеховцова, В. И. Вершинин // Журн. аналит. химии. — 2001. — Т. 56. — № 1. — С. 93—100.

*Шеховцова Т. Н.* Преподавание аналитической химии и подготовка аналитиков в высших учебных заведениях России // Журн. аналит. химии. — 1999. — Т. 54. — № 10. — С. 1094—1099.

### Литература обзорного характера

*Алимарин И. П.* Успехи аналитической химии в СССР за 40 лет // Успехи химии. — 1957. — № 11. — С. 1343—1351.

*Архипов Д. Б.* Развитие аналитической химии во второй половине XX столетия (наукометрический анализ) / Д. Б. Архипов, В. Г. Березкин // Журн. аналит. химии. — 2002. — Т. 57. — № 7. — С. 699—703.

*Бабко А. К.* Развитие аналитической химии в СССР // Завод. лаборатория. — 1957. — № 10. — С. 1153—1161.

*Бабко А. К.* Развитие количественного анализа / А. К. Бабко, И. В. Пятницкий // Количественный анализ. — М.: Высш. шк., 1968. — С. 11—14.

*Баталин А. Х.* Петр Николаевич Ахматов — основатель применения ксантогенатов в аналитической химии // Тез. докл. на Втором Всесоюз. совещании по истории отечественной химии. — М., 1951. — С. 54.

*Баталин А. Х.* Развитие аналитической химии в России в первой половине XIX века // Природа. — 1950. — № 2. — С. 57—66.

*Баталин А. Х.* Развитие основных направлений аналитической химии // Вестн. Чкалов. отд-я Всесоюз. хим. общества им. Д. И. Менделеева. — 1957. — № 7. — С. 103—114.

*Виноградов А. П.* Аналитическая химия в СССР / А. П. Виноградов // Советская химия за двадцать пять лет (1917—1942). — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1944. — С. 66—71.

Всеобщая история химии. Возникновение и развитие химии с древнейших времен до XVII в. — М.: Наука, 1980. — 399 с.

Всесоюзная конференция по истории и методологии аналитической химии: тез. докл. — М.: ГЕОХИ АН СССР, 1990. — 192 с.

Вторая Всероссийская конференция по истории и методологии аналитической химии: тез. докл. — М.: ГЕОХИ РАН, 1999. — 154 с.

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

*Золотов Ю. А.* О химическом анализе и о том, что вокруг него / Ю. А. Золотов. — М.: Наука, 2004. — 477 с.

*Иоффе А. Ф.* Развитие точных наук в СССР за 25 лет // Под знаменем марксизма. — 1942. — № 11—12. — С. 150—163.

*Искольдский И. И.* Из истории русской аналитической химии // Природа. — 1950. — № 8. — С. 79—84.

*Клячко Ю. А.* Аналитическая химия. История химического анализа // Большая Советская энциклопедия: 2-е изд. — М.: Сов. энциклопедия, 1950. — Т. 2. — С. 336—338.

*Кузьмин Н. М.* Аналитическая химия в годы Великой Отечественной войны // Журн. аналит. химии. — 1984. — Т. 40. — № 4. — С. 581—584.

*Павлова Л. Б.* Библиография по истории аналитической химии / Л. Б. Павлова, А. Н. Шамин // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — № 1. — С. 230—238.

Пятьдесят лет советской аналитической химии // Журн. аналит. химии. — 1967. — Т. 22. — № 11. — С. 1603—1609.

*Соловьев Ю. И.* Развитие основных направлений химии в нашей стране / Ю. И. Соловьев, Д. Н. Трифонов, А. Н. Шамин. — М. : Знание, 1967. — 56 с.

*Соловьев Ю. И.* Развитие основных направлений химии в СССР за 50 лет / Ю. И. Соловьев, Д. Н. Трифонов, А. Н. Шамин // Химия в школе. — 1967. — № 5. — С. 22—38.

*Татаев О. А.* Краткий исторический очерк развития аналитической химии // Курс качественного анализа. — Махачкала, 1968. — С. 5—10.

*Трифонов Д. Н.* Как были открыты химические элементы / Д. Н. Трифонов, В. Д. Трифонов. — М. : Просвещение, 1980. — 224 с.

*Фигуровский Н. А.* Открытие элементов и происхождение их названий / Н. А. Фигуровский. — М. : Наука, 1969. — 207 с.

*Цюрупа М. Г.* Краткий очерк развития аналитической химии до начала XX века / М. Г. Цюрупа. — М. : Изд-во МГУ, 1976.

*Цюрупа М. Г.* Основные этапы развития неорганического анализа в России до 60-х гг. XIX века : автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М. : МГУ, 1957. — 18 с.

*Яцимирский К. Б.* Из истории аналитической химии в России // Успехи химии. — 1949. — Т. 18. — № 5. — С. 623—628.

*Belcher R.* The fall and rise of analytical chemistry // Chem. Brit. — 1980. — V. 16. — P. 638—640.

*Ihde A. J.* The Development of Modern Chemistry / A. J. Ihde. — N. Y.: Harper and Row, 1964. — 851 p.

*Irving H. M.* One hundred years of development in analytical chemistry // Analyst. — 1974. — V. 99. — P. 787—801.

*Partington J. R.* History of Chemistry : v. 1—4 / J. R. Partington. — London : Macmillan, 1961—1973.

*Szabadvary F.* The history of analytical chemistry / F. Szabadvary, A. Robinson // Comprehensive Analytical Chemistry. V. 10. — Amsterdam : Elsevier, 1980. — 398 p.

*Szabadvary F.* Geschichte der Analytischen Chemie / F. Szabadvary. — Budapest : Akad. Kiado, 1966. — 410 p.

### Литература по истории отдельных методов анализа

*Аблов А. В.* История развития бумажной хроматографии применительно к исследованию комплексных соединений / А. В. Аблов, Ц. К. Конунова // Тр. XIII Межд. конгресса по истории науки. — М., 1974. — С. 115—117.

*Азерников В.* Первый анализ // Коллоид. журн. — 1966. — № 7. — С. 53—54.

*Баталин А. Х.* Из истории газового анализа в России // Сообщения о научных работах членов Всесоюз. хим. общества им. Д. И. Менделеева. — 1951. — № 3. — С. 32—35.

*Баталин А. Х.* Из истории микрохимического анализа в России // Сообщения о научных работах членов Всесоюз. хим. общества им. Д. И. Менделеева. — 1954. — № 1. — С. 30—33.

*Баталин А. Х.* Работы русских ученых по колориметрии и нефелометрии // Завод. лаборатория. — 1950. — № 12. — С. 1411—1416.

*Баталин А. Х.* Развитие весового и объемного анализа в России // Успехи химии. — 1951. — Т. 20. — № 3. — С. 372—381.

*Баталин А. Х.* Развитие радиохимического анализа в СССР (1917—1946) // Мария Склодовская-Кюри. 1867—1907: мат. и тез. конф. — Оренбург, 1968. — С. 15—22.

*Баталин А. Х.* Технический анализ в заводских лабораториях России в XIX веке // Завод. лаборатория. — 1955. — № 2. — С. 165—166.

*Березкин В. Г.* Творческое наследие М. С. Цвета и современная хроматография // Журн. аналит. химии. — 2001. — Т. 56. — № 6. — С. 659—664.

*Божевольнов Е. А.* Развитие люминесцентного анализа неорганических веществ // Завод. лаборатория. — 1961. — № 9. — С. 1051—1057.

*Брицке М. Э.* Развитие спектрального анализа в СССР / М. Э. Брицке, Н. В. Буянов, В. В. Недлер // Завод. лаборатория. — 1967. — № 10. — С. 1225—1234.

*Будников Г. К.* Логические основания методов в курсе химического анализа / Г. К. Будников, А. Т. Гройсберг. — Казань: Казан. гос. ун-т, 1989. — 138 с.

*Буленков Т. И.* К истории возникновения и развития микрокристаллоскопического анализа // Аптечное дело. — 1960. — № 6. — С. 71—75.

*Власов Ю. Г.* Химические сенсоры: история создания и тенденции развития // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — № 1. — С. 114—121.

*Жидкова З. В.* Хроматографический метод анализа М. С. Цвета // Успехи физ. наук. — 1951. — Т. 44. — № 3. — С. 369—392.

*Захаранс В. Я.* История методов неводного титрования / В. Я. Захаранс, Т. А. Комарова // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — № 1. — С. 130—133.

*Захаранс В. Я.* Основные этапы развития органического элементного анализа в XIX веке / В. Я. Захаранс, Т. А. Комарова // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — № 1. — С. 134—138.

*Каплан Б. Я.* Электрохимические методы анализа — уроки истории / Б. Я. Каплан, Р. М. Ф. Салихджанова // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — № 1. — С. 107—113.

*Коренман И. М.* Из истории микрокристаллоскопического анализа // Сообщения о научных работах членов Всесоюз. хим. общества им. Д. И. Менделеева. — 1952. — № 1. — С. 46—47.

*Коренман И. М.* К истории микрохимического анализа // Сообщения о научных работах членов Всесоюз. хим. общества им. Д. И. Менделеева. — 1950. — № 3. — С. 43—45.

*Коренман И. М.* Материалы к истории микрокристаллоскопического анализа // Уч. зап. Горьков. ун-та. — 1953. — № 24. — С. 91—107.

*Коренман И. М.* Учение об аналитических реактивах и аналитических реакциях в трудах русских химиков XVIII и XIX столетия // Уч. зап. Горьков. ун-та. — 1953. — № 24. — С. 109—116.

*Кузнецов В. В.* Основные тенденции развития учения об органических реагентах за последнее столетие / В. В. Кузнецов, С. Б. Саввин, Е. Б. Стрельникова // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — № 1. — С. 139—146.

Кульберг Л. М. Краткий очерк истории применения органических реактивов в анализе неорганических соединений / Л. М. Кульберг, И. С. Мустафин // Уч. зап. Саратов. ун-та. — 1952. — Т. 30. — С. 3—12.

Кульберг Л. М. 25-летие выхода в свет первой книги по капельному анализу / Л. М. Кульберг, И. С. Мустафин // Завод. лаборатория. — 1952. — Т. 18. — № 10. — С. 1273—1276.

Курнаков Н. С. Исследования в области комплексных соединений и физико-химического анализа / Н. С. Курнаков, И. И. Черняев, И. И. Корнилов // Математика и естествознание в СССР. — М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1938. — Вып. 7. — С. 331—363.

Леммлейн Г. Г. К истории возникновения микрохимического анализа / Г. Г. Леммлейн, Е. В. Цеховницер // Архив истории науки и техники. — 1934. — № 4. — С. 305—384.

Лыс Т. И. История развития классических методов количественного анализа : автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М. : Ин-т истории естествознания и техники АН СССР, 1974. — 21 с.

Львов Б. В. Атомной абсорбционной спектрометрии — пятьдесят лет // Журн. аналит. химии. — 2005. — Т. 60. — № 4. — С. 434—446.

Мясоедов Б. Ф. Радиохимия и активационный анализ — юбилейные даты / Б. Ф. Мясоедов, В. П. Колотов // Журн. аналит. химии. — 1996. — Т. 51. — № 12. — С. 1237—1239.

Нарбут К. И. Развитие рентгеноспектрального анализа в Советском Союзе / К. И. Нарбут, Н. Ф. Лосев // Завод. лаборатория. — 1967. — № 10. — С. 1235—1242.

Никольский Б. П. Развитие теории и практики ионометрии // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — № 1. — С. 122—126.

Пилипенко А. Т. Вопросы истории фотометрических методов анализа // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — № 1. — С. 100—106.

Раковский А. В. О русской алкоголометрии // Журн. прикл. химии. — 1924. — Т. 1. — № 3—4. — С. 11—17.

Ранке-Мадсен Е. История индикаторов // Индикаторы / под ред. Е. Бишоп ; пер. с англ. — М. : Мир, 1976. — Т. 1. — С. 9—24.

Рябчиков Д. И. Значение хроматографического метода М. С. Цвета в химическом анализе / Д. И. Рябчиков, М. М. Сенявин // Тр. Комиссии по аналитической химии АН СССР. — 1995. — Т. 6. — С. 11—20.

Рябчиков Д. И. Хроматографический анализ / Д. И. Рябчиков, М. М. Сенявин // Журн. аналит. химии. — 1953. — Т. 8. — № 4. — С. 196—210.

Саввин С. Б. Органические реагенты в аналитической химии. Настоящее и будущее / С. Б. Саввин, С. Н. Штыков, А. В. Михайлова // Успехи химии. — 2006. — Т. 75. — № 4. — С. 380—389.

Салихджанова Р. М. Ф. К 70-летию развития полярографии // Журн. аналит. химии. — 1993. — Т. 48. — № 6. — С. 933—938.

Сонгина О. А. Развитие электрохимических методов анализа // Завод. лаборатория. — 1977. — № 10. — С. 1182—1185.

Стрельникова Е. Б. История применения органических реагентов в аналитической химии : автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М. : Ин-т истории естествознания и техники АН СССР, 1988. — 24 с.

*Стрельникова Е. Б.* История применения органических реагентов в аналитической химии: развитие научного направления // Вопросы истории естествознания и техники. — 1986. — № 4. — С. 48—54.

*Сухан В. В.* Развитие представлений о комплексных соединениях, используемых в аналитической химии / В. В. Сухан, М. М. Тананайко, А. Ю. Назаренко // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — № 1. — С. 147—151.

*Терентьева Е. А.* Основные направления развития органического анализа // Журн. аналит. химии. — 1986. — Т. 41. — № 5. — С. 932—942.

*Уразов Г. Г.* Физико-химический анализ и его основатель Н. С. Курнаков // Юбилейный сборник, посвященный тридцатилетию Великой Октябрьской социалистической революции. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. — Ч. 1. — С. 473—490.

*Федоренко Н. В.* Развитие исследований платиновых металлов в России / Н. В. Федоренко. — М.: Наука, 1983. — 264 с.

*Фигуровский Н. А.* Из истории развития весового анализа / Н. А. Фигуровский, Т. А. Комарова, Т. И. Лыс // История и методология естественных наук. — 1976. — Вып. 18 (Химия). — С. 92—110.

*Фигуровский Н. А.* Развитие технического анализа неорганических веществ в России в первой половине XIX века / Н. А. Фигуровский, М. Г. Цюрупа // Тр. Ин-та истории естествознания и техники АН СССР. — 1957. — Т. 18. — С. 3—20.

*Фукс Н. А.* Успехи хроматографических методов в органической химии // Успехи химии. — 1949. — Т. 18. — № 2. — С. 206—236.

*Чмутов К. В.* Развитие хроматографического метода (к столетию со дня рождения М. С. Цвета) / К. В. Чмутов, К. И. Сакодынский // Завод. лаборатория. — 1972. — № 5. — С. 513—517.

*Шаевич А. Б.* Стандартные образцы химического состава веществ и материалов в СССР и России: аспекты истории // Журн. аналит. химии. — 2001. — Т. 56. — № 7. — С. 772—778.

*Шаевич А. Б.* Эволюция метрологических представлений в аналитике // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — № 1. — С. 168—175.

*Шапошник В. А.* Ранняя история ионообменных и мембранных методов разделения веществ // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — № 1. — С. 152—158.

*Яшин Я. И.* История газохроматографического приборостроения в СССР и России (1958—2003) / Я. И. Яшин, А. Я. Яшин // Приборы. — 2003. — № 8. — С. 9—15.

*Яшин Я. И.* Основные достижения хроматографии в XX столетии / Я. И. Яшин, А. Я. Яшин // Приборы. — 2003. — № 8. — С. 6—9.

*Яшин Я. И.* 90-летняя история хроматографии (1903—1993) // Журн. аналит. химии. — 1994. — Т. 49. — № 10. — С. 1047—1058.

*Barr E. S.* The infrared pioneers // Infrared Phys. — 1962. — V. 1. — P. 1—4; V. 2. — P. 67—73; V. 3. — P. 195—206, 476.

*Bedel M. C.* Sur l'origine de l'analyse volumetrique // Actes VIIIe Congr. Int. Hist. Sci. (Florence, 1956). — Paris: Hermann, 1958. — P. 497—502.

*Caley E. R.* On the introduction of potassium dichromate as a volumetric reagent // E. R. Caley, H. K. Anders // J. Chem. B. — 1949. — V. 26. — P. 203—205.

*Cirillo V.* The history of gas-liquid chromatography // *J. Chromatogr.* — 1973. — V. 81. — N 2. — P. 197—205.

*Darmstaedter E.* Berg, Probiere und Kunstbüchlein / *E. Darmstaedter.* — München, 1926. — 102 s.

*Debus A. G.* Fire analysis and the elements in the sixteenth and seventeenth centuries // *Ann. Sci.* — 1967. — V. 23. — P. 127—147.

*Ettre L. S.* 75 Years of Chromatography: a Historical Dialogue / *L. S. Ettre, A. Zlatris.* — Amsterdam : Elsevier, 1979. — 502 p.

*Ihde A. J.* Chemical analysis and the growth of biochemistry // *Actes XIe Congr. Int. Hist. Sci.* — 1965. — V. 4. — P. 143—147.

*James F. A. J. L.* The establishment of spectrochemical analysis as a practical method of qualitative analysis, 1854—1861 // *Ambix.* — 1983. — V. 30. — P. 30—53.

*James F. A. J. L.* The practical problems of «new» experimental science: spectrochemistry and the search for hitherto unknown chemical elements in Britain, 1860—1969 // *Brit. J. Hist. Sci.* — 1988. — V. 21. — P. 181—194.

*Jenkin J. G.* The development of angle-resolved photoelectron spectroscopy, 1900—1960 // *J. Elect. Spectrosc.* — 1980. — V. 23. — P. 187—273.

*Mackenzie R. C.* A history of thermal analysis // *Thermochim. Acta.* — 1984. — V. 73. — P. 251—367.

*Nanzianti C. S.* Early applications of infrared spectroscopy to chemistry / *C. S. Nanzianti, E. Torraca* // *Ambix.* — 1988. — V. 35. — P. 39—47.

*Nierenstein M.* A missing chapter in the history of organic chemistry: the link between elementary analysis by dry distillation and combustion // *ISIS.* — 1934. — V. 21. — P. 123—130.

*Oddy W. A.* The touchstone: the oldest colorimetric method of analysis // *Endeavour.* — 1986. — V. 10. — P. 164—166.

*O'Haver T. C.* The development of luminescence spectrometry as an analytical tool // *J. Chem. Educ.* — 1978. — V. 55. — N 7. — P. 423—428.

*Pearson T. H.* Chemistry and the spectrum before Bunsen and Kirchhoff / *T. H. Pearson, A. Ihde* // *J. Chem. Ed.* — 1951. — V. 28. — P. 267—271.

*Pfeiffer H. G.* The origine of Beer's law / *H. G. Pfeiffer, H. A. Liebhafsky* // *J. Chem. Ed.* — 1951. — V. 28. — P. 123—125.

*Rabkin J. A.* Technological innovation in science: the adoption of infrared spectroscopy by chemists // *ISIS.* — 1987. — V. 78. — P. 31—54.

*Ranke-Madsen E.* The Development of Titrimetric Analysis till 1806 / *E. Ranke-Madsen.* — Copenhagen : G.E.C. Gad., 1958. — 238 p.

*Remane H.* Zur Entwicklung der Anfängen bis zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen // *NTM.* — 1987. — Bd. 24. — N 2. — S. 93—106.

*Rosmorduc J.* Arago et la naissance de la polarimétrie // *Rev. Hist. Sci.* — 1988. — V. 41. — P. 25—38.

*Snelders H. A. M.* The Amsterdam experiment on the analysis and synthesis of water 1789 // *Ambix.* — 1979. — V. 26. — P. 116—133.

*Stephen W. I.* Historical survey of the uses of organic compounds as reagents in analytical chemistry // *Analyst.* — 1977. — V. 102. — N 1220. — P. 793—803.

*Sutton M. A.* The early history of spectroscopy: platinum contributes to its development // *Platinum Metals. Rev.* — 1988. — V. 32. — P. 28—30.

**Литература о развитии аналитической химии  
в отдельных центрах и регионах**

Аналитическая химия в Казанском университете (страницы истории) / под ред. Г. К. Будникова. — Казань: Казан. гос. ун-т, 2004. (<http://kcn.ru/index0.htm>).

Баталин А. Х. О первых советских исследовательских институтах по аналитической химии // Вопросы истории естествознания и техники. — 1971. — № 1. — С. 51—52.

Баталин А. Х. Роль Санкт-Петербургского монетного двора в развитии химии в России // Успехи химии. — 1952. — Т. 21. — № 7. — С. 868—867.

Буланже И. Н. К истории развития аналитической химии на Украине в XIX столетии // Сб. науч. тр. Ин-та легкой пром-сти. — 1956. — № 9. — С. 134—142.

Великанова Т. В. Кафедра аналитической химии Уральского университета в развитии аналитической химии в Уральском регионе / Т. В. Великанова, В. М. Жуковский // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — № 1. — С. 561—564

Гусев С. И. Пермская школа химиков-аналитиков / С. И. Гусев, В. П. Живописцев, Э. Г. Бондарева, Б. И. Петров // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — № 1. — С. 188—191.

Золотарь Р. Н. Кафедра аналитической химии и химической экспертизы Дальневосточного госуниверситета / Р. Н. Золотарь, Е. Ф. Радаев, Л. И. Соколова // Журн. аналит. химии. — 2001. — Т. 56. — № 10. — С. 1110—1111.

Золотов Ю. А. Австрийская школа по аналитической химии // Журн. аналит. химии. — 1998. — Т. 53. — № 9. — С. 901.

Золотов Ю. А. Аналитическая химия в Академии наук СССР / Ю. А. Золотов, В. В. Багреев, А. В. Давыдов // Журн. аналит. химии. — 1974. — Т. 29. — № 4. — С. 621—638.

Золотов Ю. А. Аналитическая химия в Китае // Журн. аналит. химии. — 2000. — Т. 55. — № 1. — С. 5.

Золотов Ю. А. Аналитическая химия в Швейцарии // Журн. аналит. химии. — 1999. — Т. 54. — № 6. — С. 565.

Золотов Ю. А. Вклад Петербурга // Журн. аналит. химии. — 2003. — Т. 58. — № 5. — С. 453.

Золотов Ю. А. Кафедра аналитической химии Московского университета им. М. В. Ломоносова // Журн. аналит. химии. — 2000. — Т. 55. — № 5. — С. 546—557.

Иевиньш А. Ф. Работы рижских химиков в области аналитической химии // Наука в Прибалтике в XVIII—начале XIX века // Тез. докл. IV Межресп. конф. по истории науки в Прибалтике. — Рига, 1962. — С. 83—84.

История кафедры аналитической и физической химии [Томского политехнического университета] (1900—2004) / под ред. А. А. Бакибаева. — Томск: Томский политехн. ун-т, 2005. — 68 с.



Кокурин Н. И. Развитие аналитической химии в Иванове / Н. И. Кокурин, С. А. Александрова // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — № 1. — С. 201—205.

Мищенко В. Т. Одесская школа химиков-аналитиков / В. Т. Мищенко, С. В. Бельгюкова, В. П. Антонович // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — № 1. — С. 223—228.

Москвин Л. Н. Кафедра аналитической химии Санкт-Петербургского университета // Журн. аналит. химии. — 2001. — Т. 56. — № 7. — С. 772—778.

Остроумов Г. В. Лабораторная служба ВНИИМС им. Федоровского / Г. В. Остроумов, Л. Н. Любимова, В. И. Малышев и др. // Журн. аналит. химии. — 2002. — Т. 56. — № 8. — С. 874—884.

Пилипенко А. Т. Отдел аналитической химии Института коллоидной химии и химии воды АН УССР // Журн. аналит. химии. — 1991. — Т. 46. — № 5. — С. 1025—1030.

Пятницкий И. В. Кафедра аналитической химии Киевского университета // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — № 1. — С. 217—222.

Развитие аналитической химии на Украине / под ред. А. Т. Пилипенко. — Киев: Наук. думка, 1982. — 368 с.

Раскин Н. Л. Оборудование химической лаборатории Ломоносова / Н. Л. Раскин, В. П. Барзановский // Ломоносовский сб. — М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1951. — Вып. 3. — С. 124—205.

Старосельская О. А. Успехи физико-математических и естественных наук и техники в период революции. Введение новой системы мер и веса. Создание новых научных учреждений и перестройка высшей школы // Французская буржуазная революция 1789—1794 гг. — М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1941. — С. 552—586.

Страдынь Я. П. Химические традиции Латвии // Тез. докл. Второй науч. конф. Прибалтийских республик, Белорусской ССР и Калининградской обл. Аналитическая химия. — Рига, 1976. — С. 5—6.

Терентьева Е. А. Лаборатория микроанализа ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова / Е. А. Терентьева, А. Г. Буяновская, Л. М. Кипаренко // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — № 9. — С. 1734—1741.

Туманов А. А. Нижегородская (горьковская) школа химиков-аналитиков / А. А. Туманов, И. А. Гурьев, Н. Г. Черноруков // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — № 1. — С. 196—200.

Цюрупа М. Г. Работы русских ученых первой половины XIX века по аналитической химии платины и платиновых металлов / М. Г. Цюрупа, И. П. Алимарин // Вопросы истории естествознания и техники. — 1957. — № 5. — С. 56—65.

Чернова Р. К. Кафедра аналитической химии и химической экологии Саратовского университета / Р. К. Чернова, Е. Г. Кулапина // Журн. аналит. химии. — 2003. — Т. 58. — № 10. — С. 1109—1114.

Эфенди М. Э. Краткий очерк о становлении и развитии аналитической химии в Азербайджане / М. Э. Эфенди, А. Н. Халилов // Азерб. хим. журн. — 1976. — № 3. — С. 133—137.

Arribas J. S. Introduction a la historia de la quimica analitica en Espana / J. S. Arribas. — Oviedo, 1985. — 60 p.

*Belcher R.* Two-hundred years of anglo-american analytical chemistry // *Anal. Chim. Acta.* — 1976. — V. 86. — P. 1—14.

*Hubicki W.* Chemische Analyse im 16. Jahrhundert in Polen // *Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska. Sect. A.* — 1958. — V. 13. — P. 1—12.

*Jounniaux A.* Les origines franciases de la chimie analytique / *A. Jounniaux.* — Paris, 1937. — 59 p.

*Okač A.* Analyticka chemie v Československu // *Chem. Listy.* — 1967. — V. 61. — P. 11—19.

### **Литература об истории объединений аналитиков и журналов по аналитической химии**

*Баталин А.Х.* Первые совещания и первый съезд русских химиков-аналитиков // *Вопросы истории естествознания и техники.* — 1963. — № 15. — С. 121—122.

*Вольфович С.И.* Развитие отечественной химии и Менделеевское общество. К 100-летию ВХО // *Успехи химии.* — 1969. — Т. 38. — № 3. — С. 377—407.

*Грот В.В.* «Заводская лаборатория» — 70 лет творческому диалогу науки и промышленности / *В.В. Грот, В.А. Руденко* // *Завод. лаборатория.* — 2002. — Т. 68. — № 1. — С. 7—13.

*Золотов Ю.А.* Читая журнал *Analytical Chemistry* // *Журн. аналит. химии.* — 2005. — Т. 60. — № 1. — С. 5.

Итоги Всесоюзной конференции (1939) по аналитической химии // *Завод. лаборатория.* — 1940. — Т. 9. — № 3. — С. 266—269.

*Киселева И.Н.* История Научного Совета РАН по аналитической химии / *И.Н. Киселева, Ю.А. Золотов* // *Журн. аналит. химии.* — 1999. — Т. 54. — № 8. — С. 885—891.

*Колесов Г.М.* Из истории создания «Журнала аналитической химии» // *Журн. аналит. химии.* — 1996. — Т. 51. — № 1. — С. 38—39.

*Колесов Г.М.* Как создавался и как живет «Журнал аналитической химии» // *Журн. аналит. химии.* — 1996. — Т. 51. — № 1. — С. 25—34.

*Кузьмин Н.М.* Аналитическая химия в «Журнале аналитической химии» / *Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов* // *Журн. аналит. химии.* — 1996. — Т. 51. — № 1. — С. 6—24.

*Сенченкова Е.М.* История Научного Совета по хроматографии РАН // *Теория и практика сорбционных процессов : межвуз. науч. сб.* — Воронеж, 1999. — Вып. 25. — С. 8—20.

*Широкова В.И.* Ресурсы Интернета в области аналитической химии / *В.И. Широкова, В.П. Колотов* // *Журн. аналит. химии.* — 2001. — Т. 56. — № 7. — С. 678—689.

*Chirnside R.C.* The «practising chemists». A history of the Society for Analytical Chemistry (1874—1974) / *R.C. Chirnside, J.H. Hamence.* — London: Soc. Anal. Chem., 1974. — 225 p.

*Helrich K.* The great collaboration: the first 100 years of the Association of Official Analytical Chemists. — Arlington : Assoc. Off. Anal. Chem., 1984. — 118 p.

**Литература по истории аналитической химии как учебной  
дисциплины, по методике и методологии преподавания  
аналитической химии\***

*Баталин А. Х.* Из истории подготовки химиков-аналитиков в дореволюционной России (Санкт-Петербургское пробирное училище) // Вестн. Чкалов. отд-я Всесоюз. хим. общества им. Д. И. Менделеева. — 1956. — № 6. — С. 3—15.

*Баталин А. Х.* Книга Н. А. Меншуткина «Аналитическая химия» и ее значение в развитии химического анализа // Завод. лаборатория. — 1957. — № 4. — С. 510—512.

*Баталин А. Х.* Русские руководства по аналитической химии // Вестн. Чкалов. отд-я Всесоюз. хим. общества им. Д. И. Менделеева. — 1951. — № 4. — С. 58—70.

*Вершинин В. И.* Аналитическая химия в системе взаимосвязей учебных дисциплин в классических университетах // Журн. аналит. химии. — 2003. — Т. 58. — № 1. — С. 97—104.

*Войчинова Е. С.* История преподавания аналитической химии в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — № 1. — С. 176—181.

Вторая Всесоюзная конференция по преподаванию аналитической химии : тез. докл. — Харьков : Харьков. политехн. ин-т, 1990. — 163 с.

*Дорохова Е. Н.* Подготовка аналитиков в высших учебных заведениях // Журн. аналит. химии. — 1996. — Т. 51. — № 1. — С. 131—138.

*Дорохова Е. Н.* Тенденции в преподавании аналитической химии за рубежом // Журн. аналит. химии. — 1995. — Т. 50. — № 4. — С. 343—346.

*Захаранс В. Я.* Развитие аналитической химии и классические руководства К. Р. Фрезениуса по качественному и количественному анализу / В. Я. Захаранс, Н. А. Фигуровский, Т. А. Комарова // История и методология естественных наук. — 1982. — Вып. 28 (Химия). — С. 63—84.

*Золотов Ю. А.* О подготовке инженеров-аналитиков // Завод. лаборатория. — 1983. — Т. 49. — № 8. — С. 5—6.

*Кедров В. М.* О количественных и качественных явлениях в природе / В. М. Кедров. — М. : Госиздат, 1946. — 187 с.

*Лыс Т. И.* Учебники аналитической химии во второй половине XIX века в России / Т. И. Лыс, Т. А. Комарова, В. Я. Захаранс // История и методология естественных наук. — 1982. — Вып. 28 (Химия). — С. 85—89.

*Москвин Л. Н.* Как преподавать аналитическую химию в университете? // Журн. аналит. химии. — 1990. — Т. 45. — № 12. — С. 2304—2309.

*Орлова М. П.* Роль Н. А. Меншуткина в развитии методики преподавания аналитической химии // Тр. Томского ун-та. — 1954. — Вып. 126 (Химия). — С. 236—240.

Преподавание аналитической химии : тез. докл. IV Всерос. конф. — Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 1998. — 168 с.

---

\* Преподаванию аналитической химии целиком посвящены девятый номер журнала «Заводская лаборатория» за 1989 г. и выпуск 297 журнала «Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie» за 1979 г.

Проблемы преподавания аналитической химии в высшей школе. Третья межгосударственная конференция «Проблемы преподавания аналитической химии»: тез. докл. — Екатеринбург: Уральский гос. ун-т, 1993. — 236 с.

Роменец В. А. Аналитическая химия в подготовке инженерных металлургических кадров / В. А. Роменец, Ю. А. Карпов // Завод. лаборатория. — 1983. — Т. 49. — № 8. — С. 3—4.

Baiulescu G. Education and Teaching in Analytical Chemistry / G. Baiulescu, C. Patroescu, R. Chalmers. — Chichester: Ellis Horwood, 1982. — 190 p.

Den Boef G. Trends in education in analytical chemistry // Fresenius Z. anal. Chem. — 1981. — Bd. 305. — N 4. — S. 127—129.

Kellner R. Strategy of education in modern analytical chemistry and model curriculum / R. Kellner, H. Malissa // Fresenius Z. anal. Chem. — 1984. — V. 319. — N 1. — P. 1—9.

Massart D. The teaching potential of evaluation and optimization methods in analytical chemistry // Fresenius Z. anal. Chem. — 1981. — Bd. 305. — N 4. — S. 113.

Pungor E., Kellner R. // Education of Analytical Chemistry in Europa. 1983/1984. OGMAC, 1985.

#### Литература, посвященная выдающимся ученым-химикам

Алимарин И. П. М. В. Ломоносов и аналитическая химия / И. П. Алимарин, М. Г. Цюрупа // Вопросы истории естествознания и техники. — 1962. — № 12. — С. 51—61.

Алимарин И. П. Очерки, воспоминания, материалы / И. П. Алимарин; под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Наука, 1993. — 158 с.

Асеев-Аджиева А. И. М. В. Ломоносов и развитие аналитической химии в России в XVIII веке: автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Баку: Хим.-технол. ин-т им. С. М. Кирова, 1954. — 17 с.

Ахумов Е. И. Т. Е. Ловиц — основоположник микрокристаллоскопического анализа / Е. И. Ахумов, Б. Я. Розен // Природа. — 1955. — № 11. — С. 77—80.

Баталин А. Х. М. В. Ломоносов — основоположник аналитической химии // Вестн. Чкалов. отд-я Всесоюз. хим. общества им. Д. И. Менделеева. — 1949. — № 3. — С. 3—15.

Баталин А. Х. Работы В. М. Севергина по аналитической химии (к 125-летию со дня смерти В. М. Севергина и 150-летию выхода из печати книги «Пробирное искусство») // Завод. лаборатория. — 1951. — Т. 17. — № 10. — С. 1115—1162.

Баталин А. Х. Работы М. В. Ломоносова в области аналитической химии // Завод. лаборатория. — 1952. — Т. 18. — № 7. — С. 809—816.

Баталин А. Х. Русский химик-аналитик Назарий Андреевич Иванов // Сообщения о науч. работах членов Всесоюз. хим. общества им. Д. И. Менделеева. — 1955. — Вып. 1. — С. 47—50.

Безбородов М. А. Ломоносов и его работы по химии и технологии силикатов / М. А. Безбородов. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948. — 282 с.

Биографии великих химиков / под ред. К. Хайниг ; пер. с нем. — М. : Мир, 1981.

Бланк А. Б. Н. П. Комарь и его роль в аналитической химии // Журн. аналит. химии. — 2001. — Т. 56. — № 3. — С. 331—335.

Будников Г. К. Ярослав Гейровский // Журн. аналит. химии. — 1991. — Т. 46. — № 8. — С. 1654—1657.

Волков В. А. Выдающиеся химики мира / В. А. Волков, Е. В. Вонский, Г. И. Кузнецова. — М. : Высш. шк., 1991. — 536 с.

Дорфман Я. Г. Лавуазье / Я. Г. Дорфман. — М. : Изд-во АН СССР, 1962. — 328 с.

Дубрава Т. С. Г. И. Бокий — основоположник аналитического метода в горном деле. Из истории отечественной техники. Исследования и материалы / Т. С. Дубрава. — Л. : Лениздат, 1950. — С. 166—185.

Золотов Ю. А. Сто выдающихся европейских химиков в XVIII—XX столетии // Журн. аналит. химии. — 2001. — Т. 58. — № 4. — С. 341—343.

Иван Павлович Алимарин. Материалы к биобиблиографии ученых СССР. — М. : Наука, 1973. — 112 с.

Иевиньш А. Ф. Э. Эггиве и его работы в области микрохимического анализа / А. Ф. Иевиньш // Из истории естествознания и техники в Прибалтике. — Рига : Зинатне, 1969. — Т. 2. — С. 269—271.

Ильина Г. А. Работы академика Василия Михайловича Севергина (1765—1821) в области аналитической химии / Г. А. Ильина, Э. С. Ратуш // Девятая науч.-техн. конф. Моск. нефт. ин-т (1954). — М., 1955. — С. 163—171.

Кальвода Р. Ярослав Гейровский (к 70-летию со дня рождения) // Завод. лаборатория. — 1961. — № 2. — С. 243—245.

Коренман И. М. К. А. Тимирязев — основатель микроанализа газов // Сообщения о научных работах членов Всесоюз. хим. общества им. Д. И. Менделеева. — 1949. — № 4. — С. 29.

Красногоров В. Юстус Либих / В. Красногоров. — М. : Знание, 1980. — 144 с.

Крицман В. А. О работах Лавуазье по органической химии // Очерки по истории органической химии. — М. : Наука, 1977. — С. 5—20.

Кто есть кто в российской аналитической химии : справочник. — М. : Наука, 2000. — 222 с.

Макареня А. А. Лев Александрович Чугаев. 1873—1922 / А. А. Макареня. — Л. : Изд-во ЛГУ, 1968. — 40 с.

Манолов К. Великие химики : в 2 т. / К. Манолов. — М. : Мир, 1985.

Мустафин И. С. Исследования Л. А. Чугаева в области аналитической химии / И. С. Мустафин, Л. М. Кульберг, Т. С. Евелева // Вопросы истории естествознания и техники. — 1967. — № 22. — С. 57—61.

Родный Н. И. Вильгельм Оствальд / Н. И. Родный, Ю. И. Соловьев. — М. : Наука, 1973. — 375 с.

Розен Б. Я. О работах Г. В. Струве в области аналитической химии / Б. Я. Розен, А. И. Храпковский // Завод. лаборатория. — 1955. — Т. 21. — № 6. — С. 675—676.

Сенченкова Е. М. Михаил Семенович Цвет. 1872—1919 / Е. М. Сенченкова. — М. : Наука, 1973. — 307 с.

Соловьев Ю. И. Якоб Берцелиус. Жизнь и деятельность / Ю. И. Соловьев, Е. И. Куринной. — М. : Наука, 1980. — 320 с.

Страдынь Я. П. Латышский революционер и химик Ян Предит / Я. П. Страдынь, П. И. Валескалн // Изв. АН Латв. ССР. — 1961. — № 10. — С. 127—133.

Страдынь Я. П. Теодор Гротгус. 1785—1822 / Я. П. Страдынь. — М. : Наука, 1966. — 184 с.

Страдынь Я. П. Шведский ученый XVIII в. Урбан Иерне и его связи с Прибалтикой / Я. П. Страдынь, П. И. Страдынь // Из истории медицины. — Рига, 1957. — Вып. 1. — С. 57—62.

Стромберг А. Г. Полвека с полярографией // Журн. аналит. химии. — 1993. — Т. 48. — № 6. — С. 939—952.

Тананаева Н. А. Тананаевская аналитическая химия / Н. А. Тананаева, Ю. М. Полежаев // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47. — № 1. — С. 182—187.

Турьян Я. И. Солнце справедливости освещает нас\* // Журн. аналит. химии. — 1993. — Т. 48. — № 6. — С. 953—955.

Фигуровский Н. А. Краткая научная биография К. Р. Фрезениуса / Н. А. Фигуровский, В. Я. Захаранс, Т. А. Комарова // История и методология естественных наук. — 1982. — Вып. 28 (Химия). — С. 52—61.

Фигуровский Н. А. Йенс Якоб Берцелиус / Н. А. Фигуровский // История и методология естественных наук. — 1982. — Вып. 28 (Химия). — С. 26—35.

Фигуровский Н. А. Открытия и исследования Т. Е. Ловица в области аналитической химии // Завод. лаборатория. — 1954. — Т. 20. — № 4. — С. 421—425.

Фигуровский Н. А. Труды Г. И. Гесса в области неорганического анализа / Н. А. Фигуровский, М. Г. Цюрупа // Тр. науч. конф. Ин-та истории естествознания и техники АН СССР, 1957. — С. 7.

Фигуровский Н. А. Труды Г. И. Гесса в области неорганического анализа / Н. А. Фигуровский, М. Г. Цюрупа // Вопросы истории естествознания и техники. — 1957. — № 3. — С. 82—85.

Фигуровский Н. А. Фридрих Мор / Н. А. Фигуровский, В. Я. Захаранс // История и методология естественных наук. — 1976. — Вып. 18 (Химия). — С. 117—130.

Цюрупа М. Г. Д. И. Менделеев и аналитическая химия (к 50-летию со дня смерти) / М. Г. Цюрупа, И. П. Алимарин // Хим. науки и пром-сть. — 1957. — № 1. — С. 117—119.

Чрелашвили С. В. Работы И. Г. Меликишвили в области аналитической химии // Тр. Ин-та химии им. И. Г. Меликишвили АН Груз. ССР. — 1953. — Т. 11. — С. 144.

Штокало М. Й. Анатолий Кириллович Бабко — выдающийся химик-аналитик // Журн. аналит. химии. — 2005. — Т. 60. — № 2. — С. 211—213.

Burns D. T. Some Irish contributors to European analytical chemistry, R. Boyle, R. Kirwan and J. Emerson Reynolds // Anal. Lett. — 1979. — V. 12 (A2). — P. 89—107.

---

\* Посвящена Я. Гейровскому.

- Burns D. T.* Robert Boyle (1627—1691): a foundation stone of analytical chemistry in the British Isles // *Anal. Proc.* — 1982. — V. 19. — P. 224—233, 288—295.
- Chalmers K. A.* Jons Jacob Berzelius (1779—1848) and analytical chemistry / K. A. Chalmers, F. Szabadvary // *Talanta.* — 1980. — V. 27. — P. 1029—1035.
- Dann G. E.* Martin Heinrich Klaproth (1743—1817) / G. E. Dann. — Berlin : Acad. Verl., 1958. — 171 s.
- Debus A. G.* Sir Thomas Browne and the study of colour indication // *Ambix.* — 1963. — V. 10. — P. 29—36.
- Duval C.* Francois Descroizille, the inventor of volumetric analysis // *J. Chem. Ed.* — 1951. — V. 28. — P. 508—519.
- Kritchevsky D.* Friedrich Goppelsroeder (1837—1919), pioneer of paper chromatography // *J. Chem. Ed.* — 1959. — V. 36. — P. 196.
- Pease P. L.* Joseph Fraunhofer (1787—1826) and heterochromatic photometry // *Nature.* — 1987. — V. 326. — P. 17—18.
- Scott J. M.* Karl Friedrich Mohr, 1806—1879, father of volumetric analysis // *Chimia.* — 1950. — V. 3. — P. 191—203.
- Shane C. D.* William Hammond Wright. 1871—1959 // *Biogr. Mem. Nat. Acad. Sci.* — 1979. — V. 50. — P. 377—396.
- Szabadvary F.* Carl Friedrich Mohr and analytical chemistry in Germany / F. Szabadvary, R. A. Chalmers // *Talanta.* — 1979. — V. 26. — P. 609—617.
- Szabadvary F.* Joseph Louis Gay-Lussac (1778—1850) and analytical chemistry // *Talanta.* — 1978. — V. 25. — P. 611—617.
- Van Klooster H. S.* Johan Frederik Eykman, a physical chemist // *J. Chem. Ed.* — 1951. — V. 28. — P. 616—618.
- Wilson E. K.* Looking back at Arnold Beckman. — <http://www.cen-online.org>. 7/06/2004/.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

К читателю .....	3
Введение .....	6
<b>Глава 1. Возникновение и развитие химического анализа .....</b>	<b>15</b>
1.1. Возникновение «пробирного искусства» .....	15
1.2. Возникновение представлений о составе и строении веществ .....	19
1.3. Алхимики и их роль в развитии химического анализа .....	23
1.4. Роберт Бойль как химик-аналитик .....	27
<b>Глава 2. Развитие классических методов химического     анализа в XVIII—XIX вв. ....</b>	<b>33</b>
2.1. Общие замечания .....	33
2.2. Качественный анализ .....	34
2.3. Гравиметрический (весовой) анализ .....	42
2.4. Титриметрический (объемный) анализ .....	55
<b>Глава 3. Формирование аналитической химии     как науки .....</b>	<b>67</b>
3.1. Когда возникла наука «аналитическая химия»? .....	67
3.2. Необходимость теоретического обоснования химических методов анализа .....	71
3.3. Разработка теории химических методов анализа В. Оствальдом и его школой .....	77
3.4. Применение органических реагентов и неводных растворителей .....	85
<b>Глава 4. Развитие инструментальных методов .....</b>	<b>92</b>
4.1. Общие замечания .....	92
4.2. Электрохимические методы .....	96
4.3. Колориметрия, фотометрия и родственные оптические методы .....	111
4.4. Кинетические и ферментативные методы .....	122
4.5. Атомно-эмиссионная спектроскопия .....	127
4.6. Атомно-абсорбционная спектрометрия .....	136
4.7. Рентгеновские методы .....	141



4.8. Радиоспектроскопические методы .....	148
4.9. Масс-спектрометрия .....	152
4.10. Радиоаналитические методы .....	159
4.11. Хроматография .....	166
4.12. Экстракция и ионный обмен .....	172
<b>Глава 5. История анализа важнейших объектов и решения крупных прикладных задач .....</b>	<b>176</b>
5.1. Общие замечания .....	176
5.2. Анализ минерального сырья .....	181
5.3. Анализ металлов и сплавов .....	186
5.4. Анализ материалов атомной техники и решение атомной проблемы .....	192
5.5. Анализ полупроводников и других функциональных материалов, решение проблемы анализа высокочистых веществ .....	199
5.6. Анализ объектов окружающей среды .....	205
5.7. Анализ медико-биологических объектов .....	212
5.8. Анализ объектов иного происхождения .....	218
<b>Глава 6. Обеспечение химического анализа .....</b>	<b>225</b>
6.1. Приборы .....	225
6.2. Автоматизация анализа .....	237
6.3. Метрологическое обеспечение анализа .....	240
6.4. Стандартные образцы состава и химические реактивы .....	249
<b>Глава 7. Организационные формы совместной деятельности аналитиков .....</b>	<b>255</b>
7.1. Общие замечания .....	255
7.2. Учреждения .....	255
7.3. Научные журналы .....	258
7.4. Международные и национальные объединения аналитиков .....	263
7.5. Конференции, выставки, премии .....	266
<b>Глава 8. Аналитическая химия в России .....</b>	<b>276</b>
8.1. Химический анализ в России в XVIII—XIX вв. ....	276
8.2. Предпосылки и условия развития отечественной науки в XX в. ....	289
8.3. Развитие отечественной аналитической химии в XX в. ....	296
Дореволюционный период (1900—1917) .....	297
Период преобразований науки и образовательной системы (1918—1932) .....	300
Период быстрого развития науки (1933—1969) .....	304
Период относительной стабильности (1970—1990) .....	322
Кризисный период (1991—2000) .....	330
8.4. Научные школы и география исследований .....	331

<b>Глава 9. История аналитической химии как учебной дисциплины .....</b>	<b>343</b>
9.1. Общие замечания .....	343
9.2. История изучения химического анализа в высшей школе .....	344
9.3. Базовый курс аналитической химии в российских вузах .....	353
9.4. Подготовка профессиональных аналитиков .....	360
<b>Глава 10. Методологические проблемы аналитической химии .....</b>	<b>366</b>
10.1. Методология науки .....	366
10.2. Дефиниции аналитической химии .....	373
10.3. Объект и предмет аналитической химии .....	379
10.4. Цели и задачи аналитической химии. Фундаментальные и прикладные аналитические исследования .....	386
10.5. Внутренняя структура аналитической химии как системы знаний .....	394
10.6. Аналитическая химия в системе наук .....	398
<b>Глава 11. Приоритетные направления развития аналитической химии и химического анализа .....</b>	<b>407</b>
11.1. Масштаб и уровень исследований в разных странах .....	407
11.2. Оценка личного вклада .....	412
11.3. Актуальные задачи и пути их решения .....	414
11.4. Тенденции развития аналитической химии в XXI в. ....	419
<b>Календарь важнейших событий в истории аналитической химии .....</b>	<b>431</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>445</b>

*Учебное издание*

**Золотов Юрий Александрович,  
Вершинин Вячеслав Исаакович**

**История и методология аналитической химии**

**Учебное пособие**

**Редактор И. Б. Ковалева  
Технический редактор О. Н. Крайнова  
Компьютерная верстка: Е. М. Пешкетова  
Корректоры А. П. Сизова, Н. С. Потемкина**

Изд. № 101112423. Подписано в печать 12.03.2007. Формат 60 × 90/16.  
Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Бумага офсетная № 1.  
Усл. печ. л. 29,0. Тираж 1 500 экз. Заказ № 18710.

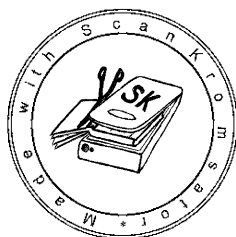
Издательский центр «Академия». [www.academia-moscow.ru](http://www.academia-moscow.ru)  
Санитарно-эпидемиологическое заключение № 77.99.02.953.Д.004796.07.04 от 20.07.2004.  
117342, Москва, ул. Бутлерова, 17-Б, к. 360. Тел./факс: (495) 330-1092, 334-8337.

Отпечатано в ОАО «Саратовский полиграфический комбинат». [www.sarpk.ru](http://www.sarpk.ru)  
410004, г. Саратов, ул. Чернышевского, 59.

**Ю.А. ЗОЛотов, В.И. ВЕРШИНин**

# **ИСТОРИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

*Допущено  
Учебно-методическим объединением  
по классическому университетскому образованию  
в качестве учебного пособия для студентов,  
обучающихся по специальности 020101.65 «Химия»*



**Москва  
Издательский центр «Академия»  
2007**