

Ю. А. Золотов

ВВЕДЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКУЮ ХИМИЮ



 Лаборатория
ЗНАНИЙ



Ю. А. Золотов

ВВЕДЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

2-е издание, электронное



Москва
Лаборатория знаний
2020

УДК 543
ББК 24.5я73
3-81

Золотов Ю. А.

3-81 Введение в аналитическую химию / Ю. А. Золотов. — 2-е изд., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2020. — 266 с. — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-00101-892-6

В учебном пособии обсуждаются общие вопросы аналитической химии как науки и химического анализа как средства решения производственных, экологических, медицинских, криминалистических и других задач, выдвигаемых практикой. Рассмотрены основные понятия и структура аналитической химии, система ее методов, средства анализа, особенности анализируемых объектов. В центре внимания актуальные тенденции — внелабораторный, проточный или неразрушающий анализ, автоматизация, распознавание общего образа объекта. Кроме того, обсуждаются вопросы подготовки кадров, методологические аспекты, перспективы развития аналитической химии.

Для химиков-аналитиков и всех, кто связан с аналитической химией и химическим анализом, прежде всего исследователей, а также преподавателей вузов, студентов и аспирантов химических специальностей, работников контрольно-аналитических лабораторий.

УДК 543
ББК 24.5я73

Деривативное издание на основе печатного аналога: Введение в аналитическую химию / Ю. А. Золотов. — М. : Лаборатория знаний, 2016. — 263 с. : ил. — ISBN 978-5-906828-10-1.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Всегда полезно и интересно бросить общий взгляд на конкретную область науки, начиная с основных понятий и терминов и, конечно же, с ее структуры. Аналитическая химия нуждается в широком взгляде — ведь за последние десятилетия она сильно изменилась. Самое важное состоит в том, что современная аналитическая химия далеко не только химия. Предлагаемые теперь методы анализа веществ и материалов позволяют решать сложнейшие научные, медицинские, производственные, криминалистические и другие задачи, выдвигаемые практикой.

«Введение» в науку не означает лаконичного изложения «всей науки». В этой книге действительно рассмотрены только общие вопросы аналитической химии, причем наряду с основополагающими понятиями и структурой этой науки обсуждаются, например, переход к внелабораторному анализу, автоматизация анализа и его математизация, задачи при проведении локального и неразрушающего анализа и многие другие. Большое внимание уделено характеристике таких важных объектов анализа, как пищевые продукты, лекарства, геологические объекты, металлы и т. д. Главное же — обеспечение продуктивного развития науки, которая называется аналитической химией, и успешного решения практических задач химического анализа. В книге выделено место истории аналитической химии, географии ее важнейших мировых центров, методологическим аспектам этой науки и перспективам ее развития.

Отбор материала для этой книги, в том числе используемые дефиниции и даже в ряде случаев концепции, неизбежно отражают в известной степени субъективные взгляды автора и его опыт. Это естественно, так как в любой быстро развивающейся науке не так уж и много незыблемого, канонического, всеми признанного.

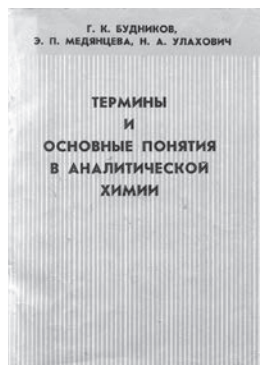
При оформлении книги большую помощь оказали Наталья Владимировна Грачева и Ольга Игоревна Попова, которым я выражаю искреннюю признательность.

Все замечания будут приняты с благодарностью.

Ю. А. Золотов

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ



1.1. Вводные замечания

Рене Декарт писал: «Определяйте значения слов, и вы избавите мир от половины его заблуждений». С Декартом нельзя не согласиться, поэтому начать следует именно с определения основных терминов, наиболее часто используемых названий, главных понятий, с уяснения их смысла и содержания.

Российская терминология по аналитической химии имеет по крайней мере два источника. Основной — русская химическая традиция, закреплённая в научных журналах, особенно в «Журнале аналитической химии», учебниках и монографиях. Терминология пополнялась и пополняется рекомендациями Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). Второй источник — метрология, рекомендации Международной организации по стандартизации (ИСО) и российская (советская) нормативно-техническая документация — ГОСТы и другие документы. Эти два источника, как правило, давали непротиворечивые термины, но были и остаются некоторые несовпадения.

Традиционная терминология (назовём её «химической») широко используется научным сообществом, в образовательной среде и во многих научных изданиях; «метрологическая» терминология (из нормативно-технической документации) — в государственных службах и в производственной сфере.

Естественно, существует стремление обеспечить единство языка, которым пользуются химики-аналитики разных направлений и различной принадлежности. При реализации этого стремления должны действовать не жесткие декреты, а скорее сила авторитета и здравый смысл. Декретировать в этой области не

очень эффективно не только со стороны, скажем, такой общественной организации, как Научный совет РАН по аналитической химии, но и со стороны государства. Так, известно, что в России после 2004 г. ГОСТы не носят строго обязательного характера, а на науку, высшее образование и некоторые другие сферы они и раньше не распространялись. Однако не надо отрицать, что есть много полезных ГОСТов, в том числе по химическому анализу и даже по его терминологии.

Иными словами, надо достигать консенсуса на профессиональной основе (в своем кругу) и стараться придерживаться этих договоренностей.

1.2. Аналитическая химия

Прежде всего следует договориться о том, что мы будем понимать под аналитической химией. Можно пожалть плечами: «Неужели на этот счет имеются разногласия? Всем же ясно, что такое аналитическая химия». Известный американский аналитик Ч. Н. Рейли, не пожелавший тратить много времени на дискуссию об определении нашей науки, написал то ли в шутку, то ли всерьез, что «аналитическая химия — это то, чем занимаются аналитики». Забавно, конечно, но ничего не проясняет.

Нужны ли вообще четкие определения таких достаточно ясных, казалось бы, понятий, как «аналитическая химия», «химический анализ»? Жизнь показала, что нужны и даже очень. В научно-исследовательских институтах, в центральных заводских лабораториях можно встретить такие вот вывески на дверях: «Лаборатория спектрального анализа», где сосредоточены атомно-эмиссионный и атомно-абсорбционный методы, а неподалеку — «Лаборатория аналитической химии». Значит, в этих институтах, на этих заводах спектральный анализ не считают частью аналитической химии? Или еще комбинация: «Лаборатория химического анализа», «Лаборатория хроматографического анализа», «Лаборатория рентгенофлуоресцентного анализа». Опять вопрос: а хроматографический анализ разве не химический анализ? Путаница очевидная: многие не различают химический анализ и химические методы анализа.

Более или менее согласованная дефиниция аналитической химии необходима, поскольку:

- разные школы специалистов-аналитиков могут вкладывать в термин «аналитическая химия» разное содержание;
- люди, принимающие решение, кредитодержатели и ученые-смежники должны иметь современное представление о том, что такое аналитическая химия; иначе, скажем, деньги, предназначенные для радиоактивного анализа, пойдут не по ведомству аналитической химии, а к физикам-ядерщикам, возможно, маститый академик-органик будет искренне заблуждаться, что и ныне аналитическая химия — это классический качественный анализ и классический «мокрый» количественный, которые он изучал 50 лет назад;
- четкого определения требует преподавание аналитической химии, притом единое понимание должно быть в разных вузах, иначе мы запутаемся.

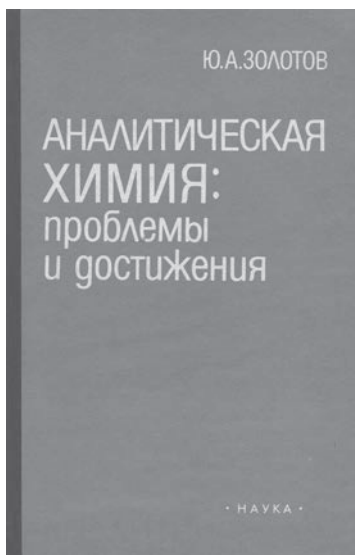


Рис. 1.1. Книга Ю. А. Золотова «Аналитическая химия. Проблемы и достижения»

Ну а теперь по существу. Проще всего сказать, что аналитическая химия — наука об определении химического состава веществ и материалов. В общем это хорошее определение, однако оно почти не раскрывает конкретного содержания этой науки.

Вот несколько другая дефиниция: аналитическая химия — наука о методах и средствах химического анализа веществ и материалов. Неплохое определение, но надо вспомнить, что наряду с методами и средствами в аналитической химии серьезно обсуждают еще принципы, общие подходы, общие аспекты анализа, например метрологию химического анализа, теорию отбора проб и т. д. Кроме того, помимо определения химического состава, аналитическая химия подчас имеет дело с изучением химического строения, особенно в сфере органического анализа. Не будем также забывать, что наша наука разрабатывает и способы анализа различных объектов.

Предлагалась и такая дефиниция аналитической химии: это наука о получении сигналов, несущих информацию о химическом составе.

Один раз на общеевропейском уровне была даже создана комиссия с задачей выработать определение аналитической химии, и автор этой книги входил в ее состав. После проведения конкурса комиссией была предложена следующая дефиниция:

Аналитическая химия — это научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, средства и общую методологию получения информации о составе и природе вещества (в пространстве и времени).

Автор этой книги находится в положении Рабиновича из известного анекдота советских времен: «Рабиновича спрашивают на партийном бюро, имеет ли он мнение по данному вопросу, Рабинович отвечает, что мнение он имеет, но с ним не согласен». Несмотря на участие в выработке приведенной дефиниции, автор предпочитает другую (я считаю, что «информация о природе вещества» — это уж слишком широко):

Аналитическая химия — это наука, создающая и развивающая общую методологию, методы и средства определения химического состава вещества, а также разрабатывающая способы анализа различных объектов.

Дадим небольшие пояснения. Общая методология — это, условно, все то важное, что не методы и не средства: упоминавшаяся метрология анализа и учение об отборе проб, принципы автоматизации и компьютеризации анализа, пути его миниатюризации и т. д. Под средствами определения химического состава понимаются приборы, аппаратура, реактивы, стандартные образцы и др.

Наша наука находится в периоде интенсивного развития, претерпевает качественные изменения. При сохранении общих целей (хотя и здесь нужны оговорки) изменяется ее содержание. При сильной деформации области знания, во время ломки старых представлений о ней вопросы «самопознания» науки, ее методологии всегда приобретают особую важность и интерес. Но вместе с тем в такие периоды и решать подобные вопросы труднее, поскольку многое еще не устоялось.

С быстрым развитием и трансформацией науки о химическом анализе связан и вопрос о ее названии. В названии «аналитическая химия» определяющее слово «химия», поэтому иногда появляется стремление выделить из аналитической химии физические и, например, биохимические методы анализа и даже хроматографию. Разумеется, это не только неправильно, но и недопустимо. Современная аналитическая химия уже давно не только химия. Арсенал ее подходов, методов и средств постоянно расширяется, в том числе путем создания новых методов на основе разнообразных свойств веществ, физических явлений и закономерностей. Однако название с ключевым словом «химия» подчас отпугивает, например, физиков, занимающихся химическим анализом и использующих для этого ядерно-физические или спектроскопические методы. Оно даже провоцирует неверные организационно-финансовые решения.

Современная аналитическая химия, оставаясь, с одной стороны, частью химии, с другой фактически становится самостоятельной областью знания, новой «мегадисциплиной». Аналитическая химия базируется на химии, физике, биохимии, математике, теории информации, на ряде чисто технических дисциплин. Отсюда и неудобство с названием «аналитическая химия», и это неудобство ощущается уже давно.

Возникает вопрос: что делать?

Здесь есть по крайней мере два варианта. Вариант первый: сохранить термин «аналитическая химия», постараться наполнить его новым содержанием и добиться повсеместного понимания этого нового содержания. По этому пути пошли в США. Вариант второй: ввести новое название. Но какое? И как его вводить — сразу или постепенно? Жестко или факультативно? Эти вопросы отчасти ушли в историю, поскольку уже предложено несколько названий и некоторые из них получили широкое распространение.

Что же это за названия?

Аналитика	Analytics (англ.), Analytik (нем.), Analytica
Аналитическая наука (науки)	Analytical Science (Sciences)
Химическая метрология	Chemical Metrology
Аналитическая технология	Analytical Technology

Русскоязычный термин «аналитика», предложенный автором этой книги в 1970-х гг., широко используется. Например, наиболее крупная конференция в нашей стране называется «Аналитика России»; каждые два года в Мюнхене проходит выставка «Analytica», а учебник Ю. Я. Харитоновой для медицинских вузов имеет немного странное двойное название «Аналитическая химия. Аналитика». Кроме того, под названием «Аналитика» издается несколько журналов.

1.3. Химический анализ

Понятие «химический анализ» кажется совершенно ясным и не нуждающимся в определении; все же знают, что такое химический анализ.

Разумеется, все знают. Правда, иногда в это словосочетание вкладывают разный смысл, поэтому надо договориться о едином понимании и этого термина.

Химический анализ — это экспериментальное получение информации о химическом составе объекта и соответствующая область деятельности.

Понятие «химический анализ» детальнее будет рассмотрено чуть позже, в главе 2.

Мы будем иногда пользоваться еще понятием «аналитическая служба», под которой понимается система обеспечения аналитической информацией. Более четкая, более строгая дефиниция выглядела бы следующим образом: аналитическая служба — это система организаций, методов, приборов, нормативно-технической документации, средств метрологического обеспечения для выполнения конкретных анализов и осуществления аналитического контроля, обычно в массовом порядке.



Рис. 1.2. Некоторые журналы по аналитической химии не содержат в названии слов «аналитическая химия»

Разумеется, аналитическая служба должна постоянно подпитываться аналитической химией как наукой. Между аналитической химией и аналитической службой нет резкой границы; напротив, есть перекрывающиеся области. Создание и совершенствование методов анализа, изучение процессов, лежащих в основе методов,

развитие общей теории — вот прерогатива аналитической химии как науки. Выполнение конкретных анализов, осуществление контроля производства, например, пищевых продуктов или контроля химического состава объектов окружающей среды, участие в интерпретации полученных данных, сертификации продукции и т. д. — все это задачи аналитической службы. Разработкой же методик анализа конкретных объектов занимаются и аналитическая химия, и аналитическая служба. Способы обработки данных, обеспечение качества анализа лежат в сфере их совместных интересов.

К аналитической службе мы еще вернемся в следующей главе.

1.4. Другие понятия и термины

Ниже приведены рекомендации Научного совета РАН по аналитической химии, относящиеся к ряду важных терминов, постоянно используемых аналитиками [1].

Аналитический контроль — проверка соответствия результата анализа заданным требованиям, нормам, условиям.

Мониторинг — относительно продолжительное наблюдение за изменением параметров (состава) объекта или процесса, фиксация изменений во времени.

Термины «анализ», «контроль», «мониторинг» иногда отождествляют, между тем чаще всего эти термины невзаимозаменяемы. Анализ — понятие широкое; анализ делается для разных целей (в принципе — и без уточнения целей), в том числе и для контроля и мониторинга. Контроль же — это, как сказано выше, проверка соответствия заданным требованиям, известным условиям. Мониторинг — наблюдение за параметрами объекта или процесса, за явлениями в течение определенного или неопределенного времени. В ряде российских экологических документов определение мониторинга, включающее прогноз или принятие решений по результатам наблюдений и даже чуть ли не реализацию этих решений, представляется неоправданно расширенным.

Принцип анализа — явление, свойство или закономерность, положенные в основу метода анализа.

Метод анализа — достаточно универсальный и теоретически обоснованный способ получения информации о химическом составе вещества.

Методика анализа — подробное описание правил и операций определения состава объектов конкретного типа с использованием выбранных методов.

Аналит — обнаруживаемое или количественно определяемое вещество.

Измерение — получение информации о величине (значении) аналитического сигнала, т. е. физического свойства (параметра), величина которого функционально связана с составом, например с содержанием данного аналита.

Слова «измерение», «измерять» рекомендуется относить только к аналитическому сигналу. Это могут быть светопоглощение, сила тока, потенциал и т. п. К концентрации или количеству слова «измерение», «измерять» относить не рекомендуется. Например, не рекомендуется говорить «измерение содержания». Связано это, в частности, с тем, что между величиной аналитического сигнала и величиной концентрации есть уравнение связи (в разных методах, естественно, разное), которое может быть неидеальным и на параметры которого могут влиять условия эксперимента. Не говоря уже о том общеизвестном факте, что измерение аналитического сигнала — лишь одна из стадий анализа, причем часто не самая трудная (в том числе и с точки зрения сопровождающих стадию погрешностей).

Таким образом, рекомендуется применять следующие словосочетания: объект анализируют; компоненты (аналиты) обнаруживают, идентифицируют, определяют; аналитический сигнал измеряют.

Хотелось бы также привести определения некоторых других понятий и терминов. В отличие от рассмотренных выше, рекомендованных Научным советом, приводимые ниже дефиниции в известной мере несут на себе печать субъективности, так как отражают лишь мнение автора книги.

Химический сенсор — это устройство, в идеале портативное и не очень дорогое, позволяющее обратимо, непрерывно, в режиме реального времени или с малым временем отклика определять концентрацию одного вещества в определенной среде; методика



Рис. 1.3. Пример газовых сенсоров

определения вещества и градуировочная характеристика часто «защиты» в сенсор, дополнительная градуировка, как правило, не требуется.

Детектирование — термин, нередко используемый в значении и обнаружения, и определения. Его рекомендуется применять только в приложении к проточному анализу методами хроматографии, капиллярного электрофореза, проточно-инжекционного анализа и его аналогами. Другими словами, детектирование — это непрерывная и обратимая регистрация аналитического сигнала в потоке жидкости, газа или даже твердых веществ. Обычно термин «детектор» используют в приложении к таким системам, что сближает понятия «детектор» и «химический сенсор».

Термин «химические сенсоры» вошел в моду, его часто используют. Однако в это понятие вкладывают разное содержание, причем наблюдается тенденция расширительного толкования термина. Иногда химическим сенсором называют чуть ли не любые датчики в сложных аналитических приборах и в простейших аналитических тест-средствах. Этому способствуют и некоторые публикации, где даны определения химических сенсоров, хотя часть этих определений не обеспечивает конкретного, четкого, краткого толкования. В литературе, особенно в практических руководствах, прослеживается нестрогое употребление терминов «датчик», «детектор», «чувствительный элемент», «сенсор», «первичный преобразователь» и т. д. и различия между этими терминами не соблюдаются.

Более или менее ясно положение с детекторами: они ассоциированы с наличием потока вещества. Можно окончательно договориться, что детекторы функционируют в потоке и только в потоке. Детекторы работают главным образом в проточных методах анализа, т. е. в методах, где поток организуется в целях анализа самим аналитиком; это хроматография, ка-

пиллярный электрофорез, проточно-инжекционный анализ и его аналоги, а также в онлайн-анализе, например естественных потоков технологических растворов, воды по ходу судна, т. е. на производстве, в природной среде и т. д. Еще более важно отметить, что детектор функционирует обратимо, работает в определенном смысле непрерывно, с малым временем отклика или фактически в режиме реального времени.

Химическим же сенсором можно назвать устройство для химического анализа, позволяющее обратимо, непрерывно, в режиме реального времени или с малым временем отклика определять одно вещество или группу близких веществ в определенной среде; часто это миниатюрное устройство, которое можно массово тиражировать. Как уже говорилось, у детектора и химического сенсора характеристики близки, но для сенсора наличие потока не обязательно. Прототипом химического сенсора может служить такой физический сенсор, как настенный термометр, который непрерывно, обратимо, с малым временем отклика определяет температуру воздуха. А вот содержание монооксида углерода СО в воздухе определяют с помощью химического сенсора, который может висеть на той же стене рядом с термометром. Оба прибора не требуют градуировки — они проградуированы при изготовлении. Химический сенсор сконструирован так, что колебания температуры, влажности и присутствие других газов почти не влияют на его показания.

Сводки основных понятий и терминов по аналитической химии (в чем-то, конечно, устаревающие) не раз публиковались, см., например, [2–5]. Имеются также справочники терминов (без их толкования) на нескольких языках [6–10] и справочник аббревиатур [12].

Литература

1. Золотов Ю. А. Рекомендации по терминологии аналитической химии // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 11. С. 1229–1230.
2. Будников Г. К., Медянцева Э. П., Улахович Н. А. Термины и основные понятия в аналитической химии. Казань: Изд. Казанск. ун-та, 1991. 132 с.
3. Золотов Ю. А. Терминология аналитической химии // Ж. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1983. Т. 28, № 3. С. 75–81.
4. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т. 4. Аналитическая химия. М.: ВИНТИ, 1985. 180 с.

5. Compendium of Analytical Nomenclature. Definitive Rules. 1997. Prep. by J. Lenguel, A. M. Ure. 3-rd Ed. Oxford: Blackwell Sci. Publ., 1998.
6. Рекомендации и номенклатурные правила ИЮПАК по химии / сост. Б. Ф. Мясоедов, Ю. А. Золотов, В. М. Иванов, Е. К. Корчемная. М.: Наука, 2004. 158 с.
7. Multilingual Dictionary of Analytical Terms. English, French, German, Spanish, Russian, Chinese and Japanese. Prep. for publ. by R. A. Chalmers [Russian part: Yu. A. Zolotov, E.Ya. Neiman]. Oxford: Blackwell Sci. Publ., 1994. 275 p.
8. Русско-английский и англо-русский словарь терминов по аналитической химии / сост. и ред. Ю. А. Золотов, В. М. Иванов. М.: Изд-во Лаб-пресс, 2004. 192 с.
9. *Крылова И. А., Арсланова Н. В., Сорокина Е. В., Орлик Н. М.* (сост.). Указатель основных терминов по аналитической химии на русском и английском языках / под ред. Ю. А. Золотова и Е. Я. Неймана. М.: ВИНТИ, 1988. 108 с.
10. Указатель основных терминов по хроматографии на русском и английском языках / под ред. К. И. Сакодынского, В. Ю. Зельвенского, Б. Н. Колоколова, В. В. Бражникова. М.: ВИНТИ, 1991. 58 с.
11. *Крылова И. А., Колоколов Б. П., Кулагина Б. И.* (сост.). Англо-русский словарь аббревиатур по аналитической химии / под ред. В. М. Иванова. М.: ВИНТИ, 1999. 65 с.

Глава 2

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ



2.1. Значение анализа

В обычной заводской лаборатории проверяют сырье, контролируют технологический процесс, оценивают качество продукции. Экологи или сотрудники коммунальных служб доставляют в лаборатории образцы воды, чтобы получить сведения о ее чистоте. В клинических лабораториях поликлиник и больниц (а это касается всех нас!) выполняются клинические анализы крови, мочи и других биосред. Эксперт-криминалист использует разнообразное лабораторное оборудование, стремясь помочь следователю в поиске доказательств виновности или невиновности подозреваемого. Работники спецслужб в лаборатории могут определять, например, какие именно взрывчатые вещества были использованы при теракте. Одним словом, всем ясно, что лабораторные исследования, тесты, химические анализы играют огромную роль в экономике, медицине, контроле пищевых продуктов, в военном деле, охране окружающей среды и т. д.

В США численность аналитиков, т. е. тех, кто так или иначе занимается химическим анализом, связан с ним, очень большая, из химиков — членов Американского химического общества большинство аналитиков. Это подтверждается данными неоднократных опросов (см., например, табл. 2.1). Весьма вероятно, что подобную же картину мы имеем в России, во всяком случае для химиков с высшим образованием. Связано это с тем, что химический анализ и аналитический контроль осуществляют во многих сферах нашей деятельности, причем часто при этом требуется огромное

Таблица 2.1

Распределение членов Американского химического общества по специальностям (по роду реальных занятий), 2005 г.

Специализация	% от общего числа опрошенных	% от имеющих ученую степень
Аналитическая химия	17,1	12,2
Медицинская и фармацевтическая химия	10,9	2,2
Органическая химия	10,8	26,0
Химия полимеров	7,3	3,1
Преподавание химии	7,3	1,6
Химия окружающей среды	6,3	2,1
Наука о материалах	5,2	1,0
Биохимия	5,1	8,1
Физическая химия	5,1	11,3
Смежные области науки	4,7	3,7
Биотехнология	4,0	0,5
Неорганическая химия	3,5	9,5
Общая химия	3,1	11,8
Процессы и аппараты химической технологии	—	2,9
Другие химические дисциплины	2,9	1,7
Агрохимия, химия пищевых продуктов	2,8	1,0
Административная работа	1,6	1,0
Информатика	1,0	0,0
Юридическая практика	0,8	0,0
Клиническая химия	0,6	0,2

число анализов. Аналитики — выпускники вузов обычно не имеют проблем с трудоустройством, они нужны везде. Перспективы здесь тоже хорошие: и завтра, и послезавтра нужно определять химический состав веществ, а также контролировать многие тех-

нологические процессы, обеспечивать данными о химическом составе разные услуги, например медицинские, следить за чистотой среды обитания, предоставлять данные другим наукам.

Понятно, аналитики будут всегда. Возможна только дифференциация востребованности; число специалистов, разрабатывающих способы анализа, создающих приборы, обучающих аналитике, останется всегда значительным, число же выполняющих реальные анализы будет уменьшаться, особенно из-за автоматизации аналитических процессов.

Огромное значение химического анализа связано с тем, что с его помощью можно решать многие практические задачи:

- контроль многих производственных процессов и качества производимой продукции;
- контроль загрязненности объектов окружающей среды;
- контроль пищевых продуктов и лекарств;
- медицинская диагностика;
- обеспечение безопасности — борьбы с терроризмом, с преступностью;
- успешное развитие ряда наук.

Говоря о контроле производственных процессов и качества продукции, нужно назвать отрасли, где этот контроль особо важен и осуществляется в больших масштабах: металлургия, горнодобывающая промышленность, электроника, атомная промышленность, химическая, нефтехимическая и нефтеперерабатывающая, пищевая, фармацевтическая. Есть анализы, которые проводятся в громадных масштабах и фактически по всему миру. Это, например, определение хлора в воде плавательных бассейнов, метана в шахтах, глюкозы в крови, вредных компонентов в автомобильных выхлопах, влажности зерна; мало кто из нас не сдавал клинические анализы мочи, крови и другие.

Что касается областей науки, их список включает геохимию, молекулярную биологию, для которых химический анализ имеет едва ли не решающее значение, и в меньшей степени многие другие науки, в том числе археологию и искусствоведение.

Потребность в анализах и расширение возможностей аналитической химии влияют на ее престиж в обществе, определяют положение этой науки в перечнях приоритетов и шкалах ценностей.

Развитие химического анализа и аналитической химии всегда было тесно связано с решением крупных научно-технических (научно-технологических) проблем, что можно проследить, если обратиться к табл. 2.2 [1]. При этом на первый план выходили определенные объекты анализа и получали преимущество и развитие определенные методы анализа.

2.2. Классификация химического анализа

Можно говорить об анализе газообразных, жидких и твердых веществ. Специфика анализа здесь, понятно, весьма существенная, равно как и при рассмотрении анализа объектов, различающихся по природе: неорганических, органических, биообъектов, или, например, веществ высокой чистоты, объектов окружающей среды.

С конца XVIII в. выделяют качественный и количественный анализ.

Разработана классификация анализа по природе обнаруживаемых или определяемых частиц: изотопный, элементный (атомно-ионный), вещественный, функциональный (структурно-групповой), молекулярный, фазовый.

Анализы можно классифицировать также по способу решения аналитической задачи, одной из целеполагающих характеристик анализа. Речь идет о таких вот парах: валовый анализ — локальный, деструктивный — недеструктивный, контактный — дистанционный, дискретный — непрерывный.

Иногда анализы классифицируют по количеству (объему) анализируемого вещества: макроанализ ($>0,1$ г; >1 мл), полумикроанализ ($0,01$ – $0,1$ г; $0,05$ – 1 мл), микроанализ ($<0,01$ г; $<0,05$ мл), ультрамикроанализ ($<0,001$ г; $<0,001$ мл).

2.3. Процесс анализа (аналитический цикл)

Процесс анализа включает несколько стадий, начиная с постановки задачи и заканчивая результатом анализа и его интерпретацией, т. е. итоговым отчетом. Постановка задачи обычно делится на две части: общая задача, сформулированная заказчиком, и задача, поставленная самим аналитиком.

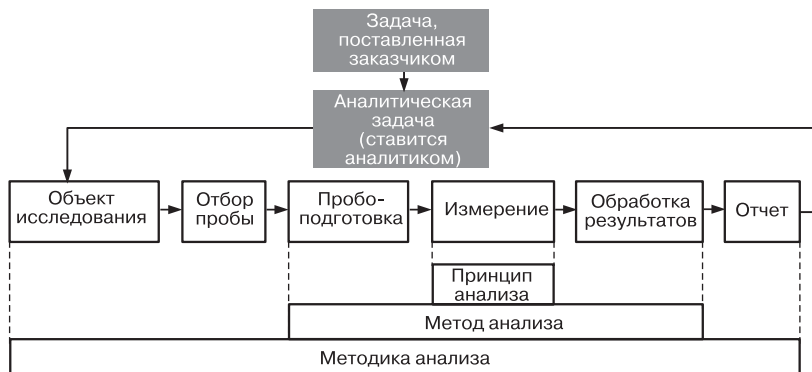


Рис. 2.1. Схема аналитического цикла

Аналитический цикл с кратким обозначением стадий представлен на рис. 2.1 (*Отто М.* Современные методы аналитической химии: М.: Техносфера, 2008). Последовательные стадии анализа приведены ниже более обстоятельно и с многочисленными пояснениями (*Кристиан Г.* Аналитическая химия. М.: БИНOM. Лаборатория знаний, 2009). Аналитик должен обсудить с заказчиком план анализа, включая получение пробы. Реальный анализ включает, конечно, не все обозначенные здесь стадии.

Стадии аналитического цикла

1. Постановка задачи

Необходимо учитывать:

- в чем состоит задача и что необходимо узнать; нужен качественный анализ или количественный;
- для чего будет использована полученная информация; кто будет ее использовать;
- когда будут нужны данные анализа;
- насколько точными (правильными и воспроизводимыми) должны быть результаты;
- сколько финансовых средств отпущено на анализ.

2. Выбор метода и методики

Необходимо учитывать:

- природу пробы;
- размер пробы;

Таблица 2.2

**Крупные прикладные проблемы, связанные с ними
объекты анализа, использованные методы,
особые требования к анализу**

Проблема	Годы	Объекты анализа	Основные методы анализа	Новые методы анализа	Особые требования к методикам
Техническое переоснащение производств для массового выпуска продукции	1900–1950	Руды и другое минеральное сырье, металлы и сплавы	Гравиметрия, титриметрия, затем АЭС, фотометрия	Фазовый анализ	Экспрессность, возможность механизации, автоматизации
Создание атомного оружия. Мирный атом	1940–1965	Урановые руды, уран и другие радиоактивные вещества, конструкционные материалы	Фотометрия, затем масс-спектрометрия, кулонометрия	Изотопный анализ, дистанционный химический анализ	Чувствительность $10^{-3} - 10^{-5} \%$, радиационная безопасность
Электронная промышленность	1955–1980	Полупроводниковые материалы, химические реактивы	Химико-спектральный анализ, экстракционно-фотометрический анализ, затем ААС, ИВА, ИМС	Локальный анализ	Чувствительность $10^5 - 10^{-8} \%$, малые количества образца

Контроль загрязнений окружающей среды для решения экологических проблем	1970–2000	Природные воды, воздух, почвы	Хроматография, ААС, АЭС, ИВА, спектрофотометрия, тест-методы и др.	Непрерывный анализ, оценка обобщенных показателей, внелабораторный анализ	Многокомпонентность, возможность автоматизации, экспрессность, надежная идентификация, массовость
Потребности медицины, биотехнологии, ГМО, идентификация личности	Настоящее время	Биообъекты (белки, клетки, биожидкости), лекарства	Жидкостная хроматография, электрофорез, иммунометоды, масс-спектрометрия, тест-методы	Структурный анализ биополимеров, секвенирование, хиральный анализ, ПЦР	Мягкое воздействие на объект, особо малые пробы, высокая производительность

Примечания: АЭС — атомно-эмиссионная спектрометрия; ААС — атомно-абсорбционная спектрометрия; ИВА — инверсионная вольтамперометрия; ИМС — искровая масс-спектрометрия; ГМО — генетически модифицированный организм; ПЦР — полимеразная цепная реакция.

- требуемую пробоподготовку;
- требуемую чувствительность (в зависимости от диапазона концентраций определяемого вещества);
- требуемую селективность, возможные мешающие влияния;
- требуемую правильность и воспроизводимость;
- доступность аппаратуры;
- опыт работы, необходимость привлечения других специалистов;
- стоимость анализа;
- быстроту выполнения анализа;
- автоматизированность анализа;
- наличие в химической литературе необходимых методик;
- наличие стандартных методик.

3. Получение представительной пробы

Необходимо учитывать:

- тип пробы, ее размер, степень гомогенности;
- погрешности пробоотбора.

4. Подготовка пробы к анализу

Следует учитывать:

- агрегатное состояние пробы (твердая, жидкая, газообразная);
- необходимость растворения;
- необходимость озоления, минерализации;
- необходимость отделения или маскирования мешающих компонентов;
- необходимость концентрирования;
- необходимость химического изменения (derivatизации) определяемого компонента;
- необходимость создания определенных условий среды (рН, добавление реагентов).

5. Выполнение необходимых операций химического разделения:

- отгонка;
- осаждение;
- экстракция;
- сорбция;
- хроматографическое разделение (может быть выполнено в ходе измерения);
- электрофорез (может быть выполнен в ходе измерения).

6. Измерение аналитического сигнала

Необходимо учитывать:

- выполнение градуировки;
- проверку правильности измерения (по образцам сравнения, при помощи контрольного опыта);
- необходимость повторных измерений.

7. Вычисление результатов, составление отчета:

- статистический анализ, оценка достоверности;
- выполнение отчета с данными о точности, доверительными границами.

2.4. Аналитическая служба

Аналитическая служба (точнее, аналитические службы) занимается осуществлением массовых анализов разнообразных объектов, контролем химического состава веществ, материалов, изделий, пищевых продуктов и т. д. В задачу этой службы входит обеспечение лабораторий необходимым оборудованием, реактивами, стандартными образцами, пособиями, разного рода нормативно-технической документацией. Обычно ведомственные аналитические службы с целью обеспечения качества анализов создают условия для повышения квалификации работников, проводят аккредитацию лабораторий, организуют периодические проверки и т. д. Нужно еще раз напомнить, что химический анализ и аналитический контроль не одно и то же. Лаборатории аналитических служб чаще решают задачи контроля, особенно на производствах.

Аналитические службы обычно формируются ведомствами (если ведомства существуют) либо создаются отдельными предприятиями или крупными организациями, и в этом случае разные лаборатории взаимодействуют лишь на научно-методическом уровне [2].

Аналитические службы на производствах осуществляют:

- лабораторный анализ сырья, некоторых промежуточных продуктов и готовой продукции для ее сертификации (маркировочный анализ);
- цеховой контроль технологических процессов (*process control*);
- арбитражный анализ (иногда).

Ведомственные службы решают задачи унификации и стандартизации методик анализа, обеспечивают научно-методическое руководство лабораториями, помогая обучать персонал, организуя обмен опытом, частично беря на себя снабженческие заботы (например, обеспечение стандартными образцами), иногда занимаясь оценкой экономической стороны анализа и контроля.

Контроль технологических процессов. Контроль технологических процессов осуществляется по-разному. Существует общее стремление проводить его быстро, желательно в режиме реального времени, по возможности в автоматизированном варианте, в идеале — с автоматической корректировкой технологического процесса по результатам анализа.

Оперативный контроль осуществляют либо прямо в цехе, либо в лаборатории, используя современные средства доставки и обработки проб, современные системы связи. При оперативном контроле обычно контролируют небольшое число компонентов; иногда допустимы умеренные требования к точности. Однако большое значение имеют скорость осуществления анализа и связанная с этим производительность службы. В ряде случаев желательна, как уже сказано, автоматизация анализа. Кроме того, контроль в цехе требует часто специальных приборов, в том числе устойчивых к вибрации, пыли, шуму, следует учитывать также, что и квалификации операторов может быть невысокой. В наше время результаты анализов можно сохранять в компьютере, а затем сопоставлять большие массивы данных; это позволяет выявить технологические сбои или нестабильность состава поставляемого сырья. Однако очень большой объем анализов осуществляется все-таки в лабораториях предприятий.

Способы осуществления производственного аналитического контроля в целом можно представить схемой, приведенной в главе 6 (рис. 6.6).

В США производственный аналитический контроль, главным образом непрерывный, обозначают коротким термином *Process Analysis*, принятым среди аналитиков. Там есть несколько центров, развивающих методологию контроля, например CPAC (Center of Process Analytical Chemistry) в Сиэттле. Один из подходов, развитых в США, особенно в приложении к фармацевтической

промышленности, получил название ПАТ (Process Analytical Technology); этот подход в значительной степени опирается на использование хеометрических приемов [3]. Особенности использования анализаторов в условиях производства рассматривались еще в 1980-х гг. в книге [4].

В нашей стране в металлургической и химической промышленности действуют системы непрерывного (или близкого к непрерывному) контроля. Одна из таких систем описана З. Л. Баскиным [5]. К сожалению, общие подходы к непрерывному аналитическому контролю и его методология разработаны в недостаточной степени.

В последнее время стали больше обращать внимания на то, чтобы химический анализ, осуществляемый в условиях производства, отвечал, как и само производство, принципам «зеленой химии» [6]. Это означает минимум отходов, особенно вредных, минимум расхода воды, растворителей, реактивов и т. д.

Аналитическая служба в геологии России. В качестве примера ведомственной аналитической службы можно привести российскую службу, занимающуюся анализом минерального сырья. Она оформилась в советское время в рамках Министерства геологии СССР. Главным учреждением службы был Всесоюзный институт минерального сырья (ВИМС), на базе которого был сформирован Научно-методический совет по аналитическим методам (НСАМ), который и был реальным центром этих аналитических служб. К министерству относилось несколько (приблизительно 12) научно-исследовательских институтов разного направления (по разным видам минерального сырья). В этих институтах, как правило, работали химико-аналитические подразделения, которые опекали аналитические службы подотраслей, например институт ЦНИГРИ обслуживал подотрасль, специализирующую на золоте, серебре и платиновых металлах. Система включала также крупные региональные лаборатории. Наконец, неким фундаментом, нижним уровнем службы были многочисленные производственные лаборатории. Всего в службе было 180–190 лабораторий с общим штатом примерно 2500 человек.

НСАМ проверял, оценивал методики, разработанные самой аналитической службой и за ее пределами, и утверждал их к использова-

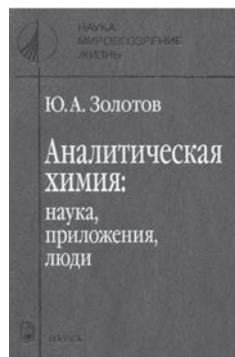
нию в «своей» службе. Методикам присваивалась категория, которая характеризовала точность, надежность, область использования методики. Отбор методик осуществлялся, естественно, с учетом наличия приборов, реактивов, стандартных образцов, квалификации исполнителей. При необходимости производственным лабораториям оказывалась методическая, да и не только методическая помощь. В становлении и развитии НСАМ большую роль сыграли его руководители, прежде всего В. Г. Сочеванов и Г. В. Остроумов.

Литература

1. *Вершинин В. И., Золотов Ю. А.* Периодизация истории химического анализа и аналитической химии как науки // Журн. аналит. 2009. Т. 64, № 8. С. 881–889.
2. *Шаевич А. Б.* Аналитическая служба как система. М.: Химия, 1981. 264 с.
3. *Process Analytical Technology. Spectroscopic Tools and Implementation Strategies for the Chemical and Pharmaceutical Industries.* Ed. by Katherine A. Bakeev. Oxford: Blackwell Publ., 2005. 451 p.
4. *Sherman R. E.* Process Analyzer Sample-Conditioning System Technology. New York: Wiley, 2002. 648 p.
5. *Баскин З. Л.* Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений. М.: Энергоатомиздат, 2008. 224 с.
6. *De la Guardia M., Garrigues S.* (Eds.). Handbook of Green Analytical Chemistry. New York: Wiley and Sons, 2012. 566 p.

Глава 3

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА



3.1. Вводные замечания

Современная аналитическая химия, безотносительно к ее практическому приложению, представляет собой увлекательную область творческого поиска, логикой своего развития ставящая интересные, волнующие проблемы.

Чем главным образом заняты аналитики-исследователи? Каковы задачи аналитической химии как науки, в чем ее содержание? Можно отметить несколько главных направлений, по которым развивается аналитическая химия (список, конечно, неполный).

1. Разработка общей методологии химического анализа и контроля; развитие теоретических основ аналитической химии.
 2. Создание и совершенствование методов и средств анализа.
 3. Развитие аналитической химии конкретных объектов и групп определяемых веществ (аналитов).
 4. Разработка подходов к обеспечению качества анализа.
- Рассмотрим кратко эти направления.

3.2. Разработка общей методологии химического анализа. Развитие теоретических основ аналитической химии

Методология химического анализа включает следующие аспекты:

- 1) общие вопросы теории;
- 2) теоретические основы отдельных аналитических методов и их групп;
- 3) основы анализа объектов.

К общим теоретическим вопросам аналитической химии следует отнести, например, следующие.

- Классификация (методов, объектов, аналитов, средств анализа).
- Понятия об общих принципах методов определения. Понятие аналитического сигнала.
- Теория и методология пробоотбора и методология пробоподготовки.
- Представления о системе методов, о выборе схемы анализа, о сопоставлении методов.
- Принципы и пути автоматизации анализа.
- Принципы и пути математизации анализа, в том числе методы хемометрики.
- Метрология химического анализа.
- Общие подходы при локальном, непрерывном, дистанционном, неразрушающем, вещественном, внелабораторном анализе.
- Покомпонентный анализ и (или) распознавание общего образа объекта.
- Экономика и пути рационального применения химического анализа.

Каждое из перечисленных направлений можно раскрыть, детально прокомментировать. В отношении многих направлений это сделано в следующих главах. Здесь важно особо подчеркнуть значение классификации. Любая сложная система обретает очертания, воспринимается лучше, если подвергается мысленным разрезам, структуризации на основе различных классификационных признаков. Поэтому классификациям в этой книге уделяется немалое внимание.

3.3. Создание и совершенствование методов и средств анализа. **Теоретические основы некоторых методов анализа**

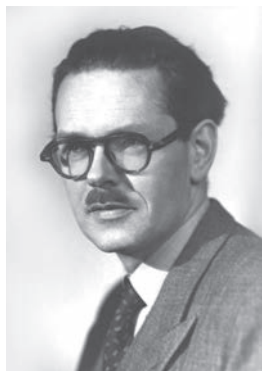
Это более или менее очевидное направление. Действительно, содержание исследовательской работы многих аналитиков составляют именно разработка методов анализа, их развитие, совершенствование, приспособление к решению разных задач, равно как

и создание новых приборов, устройств, аксессуаров, обеспечивающих эффективную реализацию методов. При этом изучению подвергаются и тонкие стороны теории методов, механизмов их функционирования, накопление данных о разного рода константах и других величинах, управляющих процессами или явлениями, лежащими в основе методов. Вершиной такого рода исследовательской работы может быть создание принципиально нового метода анализа (*technique*). Разработка высокоэффективного метода анализа — огромное научное достижение, и не случайно, что за создание новых аналитических методов присуждено столь много Нобелевских премий (см. в табл. 3.1). И наверняка премии будут присуждаться в будущем.

В химических методах анализа изучается взаимодействие вещества с веществом, в физических — взаимодействие вещества с излучениями (полями), в биологических — ответные реакция организмов, их фрагментов или целых популяций на химические воздействия. Методы анализа объединены в крупные группы на основе общего теоретического базиса, например электрохимические методы основаны на химических свойствах веществ, спектрометрические — на физических свойствах. Следующий уровень (спускаемся «ниже») включает отдельные методы внутри только что упомянутых крупных групп методов анализа: вольтамперометрия,



Лауреат Нобелевской премии австрийский химик-аналитик Фриц Прегль (1869–1930)



Лауреат Нобелевской премии англичанин Арчер Мартин (1910–2002)

Таблица 3.1

**Нобелевские премии за новые методы
химического анализа**

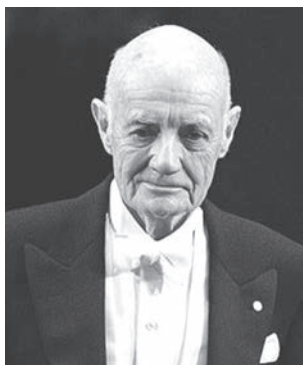
Год	Премия	Лауреат	Страна	Метод анализа
1922	По химии	Ф. У. Астон	Англия	Масс-спектрометрия, изотопный анализ
1923	По химии	Ф. Прегль	Австрия	Элементный анализ органических веществ (микрометоды)
1930	По химии	Ч. В. Раман	Индия	Спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская)
1943	По химии	Д. Хевеши	Венгрия	Изотопные методы, нейтронно-активационный анализ
1948	По химии	А. В. Тисе-лиус	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
1977	По медицине	Р. С. Ялоу	США	Радиоиммунный анализ
1981	По физике	К. Зигбан	Швеция	Электронная спектроскопия высокого разрешения
1991	По физике	Р. Р. Эрнст	Швейцария	Двумерная ЯМР-спектроскопия
2002	По химии	К. Танака, Дж. Фенн	Япония, США	Новые варианты масс-спектрометрии

кулонометрия, рентгеноспектральный анализ, спектрометрия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и т. д.

Теоретические основы химических методов анализа получили большое развитие, поэтому всю теорию аналитической химии иногда, по старинке, отождествляли с этим разделом огромной науки. Теория химических методов анализа основана на представлениях о нескольких типах химических реакций (кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования) и нескольких важных процессах (осаждение–растворение, экстракция). Внимание к основам химических методов анализа обусловлено историей развития аналитической химии, тесной связью с учебными курсами химии. Однако доля химических методов в практике систематически уменьшается, а доля физических методов растёт. Поэтому усиливается внимание к теории физических (и биохимических) методов и к интегрированию теоретических аспектов отдельных методов в общие теоретические представления аналитической химии.



Лауреат Нобелевской премии чех Ярослав Гейровский (1890–1967)



Лауреат Нобелевской премии американец Джон Фенн (1917–2010)



Лауреат Нобелевской премии японец Коичи Танака (р. 1959)

Замечательно, что наряду с химиками в сообщество аналитиков теперь входят многие физики. Это специалисты по атомно-эмиссионному анализу, по ядерно-физическим методам или конструированию аналитических приборов, да и многие другие. Большинство из них понимают, что занимаются именно химическим анализом, многие работают в тесном содружестве с химиками. Однако чаще всего такое сближение различных специалистов возникало лишь по мере развития физических методов исследования и особенно на стадии их практического использования в анализе. Ярким исключением был атомно-эмиссионный анализ, который возник в результате совместной работы физика Г. Кирхгофа и химика Р. Бунзена. Обычно же новый физический метод создают в ходе своих исследований «чистые» физики. Масс-спектрометрия родилась под эгидой физика Дж. Дж. Томсона, основополагающий вклад в становление метода внесли физики Ф. Астон, А. Демпстер, А. Нир и др. У истоков рентгеновского анализа были физик Г. Мозли и радиохимик Д. Хевеши; рентгеноэлектронную спектроскопию создал физик К. Зигбан, мёссбауэровскую — физик Р. Мёссбауэр. Другие ядерно-физические методы были разработаны в основном физиками.

Важно подчеркнуть, что при рождении и на первоначальных этапах развития физических методов исследования их авторы могли и не осознавать, что они тем самым вносят вклад в методологию химического анализа. А если бы им сказали, что они занимаются аналитической химией, они бы удивились.

Попробуем «ухватить» этот начальный этап становления физического метода. В Институте общей физики РАН занимаются разработкой методов медицинской диагностики. Для этого можно делать анализ, например, выдыхаемого воздуха новыми спектроскопическими методами и определять содержание различных газообразных веществ. Появление в пробе воздуха тех или иных соединений или необычные их концентрации служат маркерами заболеваний. Этим специалистам не придет в голову направить статьи в журналы по аналитической химии: они занимаются физикой и ищут полезные приложения разрабатываемых физических методов. Должно пройти время, чтобы профессиональные аналитики узнали об этих методах; должно пройти время, чтобы физики, авторы методов, поняли, что совместная работа с профессиональными аналитиками

полезна. Ведь аналитики могут лучше владеть методами пробоотбора, градуирования, обработки аналитических результатов, лучше знать возможные области применения нового метода.

В том институте другие физики решили использовать для своих целей газовую хроматографию. Они брали толстые колонки, крупнозернистые необработанные сорбенты, не имели опыта оптимизации потоков и т. п. Ничего путного у них не получилось. Простая консультация у хроматографистов-аналитиков позволила бы достичь лучших результатов.

3.4. Основы анализа групп объектов и определения аналитов

Анализ каждой группы объектов имеет существенные особенности. Скажем, металлы чаще подвергаются элементному анализу, иногда фазовому; анализ нефтепродуктов — обычно молекулярный, реже элементный, молекулярный анализ биологических объектов требует использования «мягких» методов пробоподготовки и определения. Все это надо учитывать еще на стадии выбора метода анализа. Понятно, что при анализе металлов и сплавов чаще всего прибегают к спектроскопическим методам, при анализе нефтепродуктов используют хроматографические методы, а при масс-спектрометрическом анализе биообъектов предпочтительна ионизация «мягким» электрораспылением, а не электронная ионизация. Однако дело, конечно, не только в «предопределенности» выбора методов анализа.

Например, существен вопрос о том, можно ли хранить пробы, а если можно, то как и насколько долго. Некоторые объекты вообще нельзя хранить, их можно анализировать только на месте и в режиме реального времени. Или вот проблема представительности пробы, даже если проба может храниться сколь угодно долго. Для различных объектов задача создания представительной пробы решается совершенно по-разному.

Можно назвать еще много других особенностей анализируемых объектов, которые предопределяют план и метод анализа. Поэтому при анализе групп объектов общую методологию анализа выбирают для каждого конкретного случая. Скажем, в руководстве по анализу почв приводятся не только методики определе-

ния фосфора или калия, но и характеристики типов почв, влияние содержания гумуса в почвах и т. д., без учета этих характеристик определение, например, фосфора может дать неверный результат. Аналитическая химия почв или, если хотите, химический анализ почв таким образом выделились в самостоятельное направление аналитической химии [1; 2], и очень существенное место здесь займет автоматизация анализа, поскольку требуется анализировать огромное число проб.

Важные объекты анализа — вещества высокой чистоты. Тут мы встречаемся с такими особенностями, которые могут быть неизвестны аналитикам, работающим со многими другими объектами. При проведении анализов этих веществ нужны особо чистые реактивы, особо чистая вода и специально оборудованные лаборатории. Уже создана методология анализа таких объектов, включающая, помимо прочего, необходимость использования самых чувствительных методов определения и особых приемов концентрирования.

Заканчивая это предварительное рассмотрение объектов анализа (детальнее см. гл. 5), можно заключить, что общие научные основы анализа отдельных объектов включают формирование задач анализа (и периодическую корректировку этих задач), учет особенностей этих объектов, рекомендации по выбору подходов, методов и средств анализа.

Аналиты еще более разнообразны, и подходы к их определению сильно различаются. Вот примеры аналитов: взрывчатые вещества, пестициды, платиновые металлы, диоксины, нитраты, следы наркотиков и т. д.

Что касается четвертого из названных выше направлений аналитической химии как науки (см. с. 29); (разработка подходов к обеспечению качества анализа), этой темы мы еще коснемся в главе 8.

Литература

1. *Понсю М., Готеру Ж.* Анализ почвы. Справочник. Минералогические, органические и неорганические методы анализа / пер. с англ., под ред. Д. А. Панкратова. СПб.: Профессия, 2014. 800 с.
2. *Логинов Ю. М., Стрельцов А. Н.* Автоматизация аналитических работ и приборное обеспечение мониторинга плодородия почв и качества продукции растениеводства. Химический анализ почв, растений, кормов, пищевого сырья и природных вод. М.: Агробизнесцентр, 2010. 328 с.

Глава 4

МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



4.1. Вводные замечания

Основная, хотя и не единственная, задача аналитической химии как науки состоит в разработке и совершенствовании методов химического анализа, создании методик для решения конкретных аналитических задач.

Кто создает методы анализа и разрабатывает методики? Исторические аспекты рассмотрены, например, в работе Ю. А. Золотова, С. Э. Апенеевой и С. Г. Кара-Мурзы «Рождение и развитие методов химического анализа» [1]; оказалось, что «родителями» аналитических методов могут быть специалисты, работающие в разных областях знаний:

- 1) профессиональные аналитики;
- 2) ученые (не аналитики), для которых анализ — важное средство получения информации, например молекулярные биологи и биохимики;
- 3) специалисты из других областей науки, которые могут в ходе своих исследований, часто совершенно случайно, обнаружить явления, свойства и закономерности, которые могут быть положены в основу метода анализа.

Так, аналитик-профессионал Б. В. Львов предложил атомно-абсорбционную спектрометрию с электротермическими атомизаторами (1959). Биохимики были разработаны метод гелевой переносимости хроматографии, так как они испытывали потребность в подобном методе при разделении сложных биохимических си-

стем. Чехословацкий ученый физикохимик Я. Гейровский при изучении поверхностных явлений обнаружил явления на ртутной капле, которые можно использовать для определения концентрации веществ в растворе. Важно, что он это понял, хотя задача его исследований состояла в другом. Ранее уже говорилось о том, что работы многих физиков легли в основу современных методов анализа.

4.2. Классификация методов аналитической химии

В арсенале химического анализа очень много методов, поэтому важно разложить их по «полочкам», оценить возможности каждого метода, выявить взаимосвязи между методами. В идеале в голове аналитика должна сложиться некая система, которая позволяла бы рационально выбирать методы, зная принципы, лежащие в основе метода, аналитические характеристики, имея представление о дополняемости и взаимозаменяемости методов.

Классификаций методов может быть несколько, в зависимости от того, какой классификационный признак мы возьмем за основу.

По практическому назначению выделяют несколько групп методов: пробоотбора, разложения проб, маскирования, разделения и концентрирования, обнаружения и идентификации, методы определения и гибридные методы.

Методы пробоотбора. Распространена точка зрения, что отбор проб не входит в задачу аналитиков, что это дело заказчиков — технологов, геологов, гидрохимиков и т. д. В этой позиции есть резон: ведь правильно отобрать представительную пробу можно, лишь хорошо зная специфику изучаемого объекта. В самом деле, как, например, отобрать пробу воды из реки: с какой глубины, как далеко от берега, в каком объеме? Если с нескольких глубин, на разных расстояниях от берега, то каково оптимальное число таких «частных» проб, соединяемых и перемешиваемых для получения общей пробы? На такие вопросы гидрогеологу или гидрохимику ответить проще, чем аналитику. Нельзя грамотно отобрать пробу минерала, не владея информацией о характере распределения этого минерала во вмещающей породе. Степень гомогенности непосредственно влияет на массу пробы, и это важнейшее обстоятель-

ство, которое нужно учитывать, если мы хотим, чтобы проба была действительно представительной. Короче говоря, для каждого объекта — свои особенности пробоотбора.

Тем не менее отбор проб относят также к работе аналитика, хотя бы потому, что аналитик должен знать, как именно получена проба. В идеале между тем, кто отбирает пробы, и тем, кто выполняет их анализы, должно быть постоянное взаимодействие, обмен информацией. Кроме того, аналитик и сам нередко занимается пробоотбором, так как «пробоотборщик» и аналитик часто одно и то же лицо.

Отбор проб газов и жидкостей несравненно проще пробоотбора твердых веществ. Что же касается твердых веществ, для них разработаны определенные правила и приемы отбора представительной пробы. Эти правила, эти приемы можно найти в специальных руководствах.

Отбор пробы вносит существенный вклад в общую погрешность результатов анализа. Этот вклад не выявляется проведением контрольного опыта или использованием стандартных образцов. Данное обстоятельство необходимо всегда иметь в виду: иногда бессмысленно бороться за высокую точность на стадии анализа, если известно, что погрешность пробоотбора довольно велика.

Методы разложения проб. Под разложением понимают перевод твердой пробы в раствор, иногда в газовую фазу. Эта операция не всегда нужна, причем не только потому что многие анализируемые вещества представляют собой жидкости или газы. И твердые образцы можно анализировать непосредственно или после небольшой подготовки (высверливание, сплавление, прессование и др.), не связанной с химическим разложением пробы. Такие возможности предоставляют физические методы анализа: атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный, нейтронно-активационный. По мере появления новых физических методов и совершенствования известных методов возможности анализа без разложения увеличиваются. Тем не менее появляются и очень мощные методы, требующие работы с растворами. Самые известные примеры — атомно-абсорбционный анализ, атомно-эмиссионная спектрометрия и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

Поэтому разложение образцов — довольно важная сфера деятельности аналитиков-исследователей (они должны разработать методы перевода разных проб в раствор) и особенно специалистов, занимающихся массовыми анализами. Для этой цели используют растворение, сплавление, обработку газообразными реагентами и другие приемы. Для увеличения эффективности перевода проб в раствор нередко применяют небольшие лабораторные автоклавы, микроволновые печи, ультразвуковую обработку.

Пробоотбору и пробоподготовке природного сырья и технических материалов посвящена, например, книга Ю. А. Карпова и А. П. Савостина [2].

Методы разделения и концентрирования. Строго говоря, эти методы не обязательны в общеметодологическом аспекте, они играют вспомогательную роль. К ним прибегают, если прямой анализ не дает результатов. Тем не менее методы разделения и концентрирования часто применяются в практике анализа, именно потому что прямой анализ пробы невозможен, например, из-за недостаточной избирательности или чувствительности методов определения.



Рис. 4.1. Книга Ю. А. Карпова и А. П. Савостина «Методы пробоотбора и пробоподготовки» (М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003)

Методы разделения можно классифицировать на двухфазные и однофазные (к последним, например, относится электрофорез), на одно- и многоступенчатые (простая отгонка и ректификация).

Из методов разделения и концентрирования, часто используемых в аналитической практике, назовем хроматографию, сорбционные методы, жидкость-жидкостную экстракцию, дистилляцию, осаждение и соосаждение, электрохимические и мембранные методы. По методам разделения и концентрирования опубликовано несколько книг [3–5].

Методы обнаружения и идентификации — чаще всего это те же методы, что и для определения. Из новых методов следует называть хеометрические методы распознавания образов.

Методы определения — самая важная группа методов. Все методы определения основаны фактически на одном принципе — в них используется известная связь между составом вещества и относительно легко измеряемым физическим свойством.

При создании и совершенствовании методов определения преследуются определенные цели, из них главные: возможность определять низкие концентрации и малые количества, высокая точность (под которой понимается правильность и хорошая воспроизводимость), быстрота анализа и его избирательность. Однако это, конечно, не полный список. Нередко надо провести анализ микрообъектов, локальный анализ, неdestructивный, дистанционный или непрерывный анализ, вещественный анализ, а весьма часто многокомпонентный анализ.

Важно подчеркнуть, что все цели трудно достичь с помощью одного метода определения.

При разработке метода можно выделить несколько этапов. Как уже сказано, методы определения основаны на зависимости свойства от состава вещества. Поэтому главное — обнаружить подходящее свойство и изучить (или заимствовать) соответствующую функциональную зависимость. При этом почти всегда необходимо найти математическую формулу, выражающую количественную связь между свойством и составом. Далее нужно предложить техническое устройство (прибор) для регистрации (измерения) величины свойства (аналитического сигнала), приемы осуществления метода, устранить помехи со стороны других, не интересующих

аналитика компонентов. Необходима оценка метрологических характеристик метода — воспроизводимости и правильности результатов, пределов обнаружения (концентрация или количество вещества), а также круга объектов анализа. Наконец, почти всегда исследуется природа и механизм процесса, лежащих в основе метода.

Теперь немного о гибридных методах, когда в одном приборе (или территориально очень близко) объединены методы разного назначения. Речь идет не о последовательном использовании методов различного назначения, а именно об их интеграции, когда фактически можно говорить о новом методе. Так, для современной инструментальной хроматографии или капиллярного электрофореза характерно сочетание разделения и определения. Комбинацию пробоподготовки, разделений и определений мы видим в вариантах проточных методов, например в проточно-инжекционном анализе. Своеобразный гибридный метод появляется при объединении в одном сложном приборе нескольких методов определения, особенно для изучения поверхности.

4.3. Классификация методов определения

Теперь поговорим о классификации методов определения. Первая классификация — в соответствии с видами анализа, для которых предназначены следующие методы:

- изотопного анализа;
- элементного (ионного) анализа;
- структурно-группового (функционального);
- молекулярного;
- вещественного;
- фазового.

Эта классификация, как, впрочем, и многие другие, не очень четкая. В самом деле, можно говорить о методах элементного анализа, но многие такие методы применяют и для структурно-группового или молекулярного анализа (скажем, вольтамперометрия). Главным методом изотопного анализа является масс-спектрометрия, но она же используется для элементного и молекулярного анализа. Газовая хроматография, метод молекулярного анализа,

применяется и для элементного анализа органических веществ (в CHNS-анализаторах) и т. д.

Длительное время используется рубрикация, базирующаяся на природе процессов, лежащих в основах метода. Часто методы определения подразделяют на химические, физико-химические, физические и биологические. В соответствии с этой классификацией к химическим методам относят гравиметрические, титриметрические, классические методы газового анализа; к физико-химическим — электрохимические, кинетические, фотометрические; возможно, и люминесцентные. Физические методы включают разные (другие) спектрометрические, масс-спектрометрические, ядерно-физические и некоторые другие методы. В основе биологических методов — ответные реакции на химические вещества, проявляемые отдельными фрагментами организмов, целыми организмами или даже их популяциями.

Эта классификация тоже не очень четкая, между отдельными группами методов нет жестких границ. Например, в титриметрических методах широко применяют физико-химические методы определения конечной точки титрования. Фотометрические методы, физические по сути, очень часто основаны на использовании химических реакций, прежде всего реакций образования окрашенных соединений.

Чтобы совсем не запутаться, используют простую классификацию, считая, что методы анализа могут быть химическими, физическими или биологическими. В химических методах происходят реакции вещества с веществом; к этим методам следует отнести не только гравиметрические, титриметрические и классические методы газового анализа, но также некоторые электрохимические и биохимические.

Физические методы основаны главным образом на взаимодействии вещества с излучениями; они включают спектрометрические, масс-спектрометрические, ядерно-физические, методы, основанные на пьезоэффекте, на полупроводниковых эффектах и ряд других. Про биологические методы сказано выше.

Иногда путают, как уже говорилось, понятия «химический анализ» и «химические методы анализа». Между тем понятие «химический анализ» — широкое, обобщающее, оно относится

к определению химического состава вообще, независимо от того, какими методами это делается — химическими, физическими или, скажем, биологическими. Например, инструментальное радиоактивационное определение золота в руде, при котором химия как таковая вообще не задействована, — это химический анализ, осуществляемый физическим методом. Химические же методы анализа — это методы, в основе которых лежат, как уже сказано, химические, в том числе электрохимические и биохимические, реакции.

Относительные и абсолютные методы. Большинство методов определения — методы относительные. Результат анализа они дают после сравнения с результатом анализа образцов сравнения. Например, для определения вещества по светопоглощению его раствора недостаточно просто измерить это светопоглощение. Величина аналитического сигнала, в данном случае оптической плотности, сама по себе ничего не говорит о концентрации. Мы должны построить градуировочный график по измерениям оптической плотности растворов с известным содержанием вещества. Можно пользоваться и другими приемами сравнения, необязательно с градуировочным графиком, но все равно сравнение такого типа должно быть сделано.

Хорошо еще, когда образцы сравнения легко готовятся, например серия растворов с известным содержанием вещества. Однако некоторые методы чувствительны к общему составу анализируемого объекта. Тогда нужно образцы сравнения готовить так, чтобы они по общему составу, а не только по содержанию определяемого компонента, были похожи на анализируемую пробу. Задача сильно усложняется при анализе твердых образцов физическими методами, например атомно-эмиссионным. Приходится готовить твердые образцы сравнения широкой номенклатуры с точно установленным содержанием нужных компонентов. Так, в атомно-эмиссионном анализе для анализа сталей нужны стандартные образцы именно сталей, да еще не вообще сталей, а данного типа. Стандартные образцы гранита не годятся для анализа известняка и т. д.

Есть, однако, небольшое число методов абсолютных, или так называемых «безэталонных», позволяющих получить результат непосредственно, пользуясь только универсальными физическими

константами *или даже без них*. В этом случае не нужна градуировка, сопоставление величины аналитического сигнала с аналитическим сигналом образцов сравнения. Такие методы — гравиметрия и кулонометрия.

4.4. Характеристики методов определения

Для оценки методов определения используют следующие характеристики:

- предел определения;
- точность;
- селективность;
- экспрессность;
- стоимость;
- возможность автоматизации.

Предел определения (c_n), или, лучше сказать, нижняя граница определяемых содержаний — это наименьшее содержание компонента, надежно количественно определяемое данным методом. Другая важная характеристика метода — предел обнаружения (c_{\min}); это наименьшее содержание компонента, при котором данным методом можно достаточно надежно обнаружить присутствие этого компонента.

Экспрессность метода имеет большое значение при контроле быстро протекающих процессов, при анализе большого массива проб или в случаях, когда условия, например, «в поле» неблагоприятны для длительного нахождения. Быстрота осуществления единичного анализа определяет производительность лаборатории, контрольного поста или аналитической службы. Здесь мы выходим на экономические категории, на общие принципы комплектования лаборатории оборудованием и не только. В самом деле, число образцов, анализируемых в единицу времени, обуславливает целесообразность затрат на приобретение производительного и, как правило, дорогостоящего оборудования, на монтаж аппаратуры и т. п.

При массовых анализах более или менее однотипных проб становится оправданной, иногда даже необходимой, автоматизация анализа. При этом сокращаются трудозатраты, уменьшаются

погрешности анализов благодаря исключению субъективных факторов, а главное — увеличивается производительность. Автоматизация менее целесообразна при анализе относительно небольшого числа разнотипных проб, как это бывает, например, в аналитической лаборатории исследовательского института, лаборатории, которая имеет дело с разными объектами. Вопросы автоматизации химического анализа детальнее рассмотрены в других главах.

Точность химического анализа — характеристика интегрирующая, описательная, не имеющая количественной величины. Она объединяет правильность, т. е. близость найденного состава к истинному, и прецизионность (воспроизводимость, сходимость), т. е. степень разброса найденных величин относительно средней.

4.5. Сопоставление методов определения

Аналитики-практики часто высказывают жалобу: в литературе для решения конкретной аналитической задачи можно найти много методов, однако неясно, какой из них лучше. Авторы научных публикаций, рекомендуя метод, не всегда сравнивают его с уже известными, а если и сравнивают, то по одному-двум параметрам, например по чувствительности или точности. Между тем при проведении анализов важное значение имеют простота и быстрота метода, надежность, доступность реактивов и приборов и т. д. Аналитическая химия в последние годы развивается очень активно, но у этого благополучия есть обратные стороны. Что делать, когда метода анализа нет? Надо использовать даже не слишком хороший «свеженький», описанный в литературе метод. Другой случай — есть большой выбор методов. Бывает трудно правильно оценить достоинства конкретного метода анализа, даже при сравнении. В связи с этим важно найти критерии для объективной оценки методов (см. табл. 4.1).

Какова относительная значимость методов анализа? Почти нет методов, про которые можно сказать, что они не нужны. Все методы «юридически» равноправны, имеют много «за» и «против». Например, в лаборатории, где эпизодически выполняют простые анализы, нет смысла заводить дорогостоящие физические методы, если можно провести, скажем, простое титрование. Химические методы просты, дешевы и достаточно точны. Но при массовых

Таблица 4.1

Сравнение различных методов определения^а

Метод	Ориентировочный диапазон концентраций, моль/л	Ориентировочная погрешность, %	Селективность	Скорость выполнения анализа	Стоимость	Объекты анализа
Гравиметрия	$10^{-1}-10^{-2}$	0,1	низкая—средняя	малая	низкая	неорг.
Титриметрия	$10^{-1}-10^{-4}$	0,1–1	низкая—средняя	средняя	низкая	неорг., орг.
Потенциометрия	$10^{-1}-10^{-6}$	2	высокая	высокая	низкая	неорг.
Электрогравиметрия, кулонометрия	$10^{-1}-10^{-4}$	0,01–2	средняя	низкая—средняя	средняя	неорг., орг.
Вольтамперометрия	$10^{-3}-10^{-10}$	2–5	высокая	средняя	средняя	неорг., орг.

Спектрофотометрия	$10^{-3}-10^{-6}$	2	высокая-средняя	высокая-средняя	низкая-средняя	неорг., орг.
Флуориметрия	$10^{-6}-10^{-9}$	2-5	средняя	средняя	средняя	орг.
Атомная спектроскопия	$10^{-3}-10^{-9}$	2-10	высокая	высокая	средняя-высокая	неорг. (многоэлементный)
Хроматография	$10^{-3}-10^{-9}$	2-5	высокая	высокая-средняя	средняя-высокая	орг. (многокомпонентный)
Кинетические методы	$10^{-2}-10^{-10}$	2-10	высокая-средняя	высокая-средняя	средняя	неорг., орг., ферменты

^a Кристиан Г. Аналитическая химия: пер. с англ. В 2 т. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.

анализах они уступают многокомпонентным физическим методам, отличающимся большой производительностью. Различные методы определения взаимосвязаны, во всяком случае с потребительской точки зрения; не стоит противопоставлять, скажем, те же химические и физические методы. Да дело и не только в потребительской точке зрения: для понимания процессов, протекающих при осуществлении физических методов, иногда важна информация, накопленная при развитии химических методов.

Можно говорить об относительной распространенности методов, о частоте, масштабе их использования, об их практической важности на данный момент времени.

Мы можем пытаться сопоставлять методы определения по отдельным характеристикам. Например, сопоставление по пределу обнаружения (или определения) приводит к такому примерно ряду (по мере увеличения нижней границы определяемых содержаний, т. е. по мере ухудшения данной характеристики метода): масс-спектрометрические, некоторые лазерно-спектрометрические, нейтронно-активационный анализ на некоторые элементы, отдельные биохимические методы. Однако эта иерархия меняется со временем, да и вообще может служить предметом дискуссии.

Сопоставление методов определения по точности может дать такую вот последовательность (точность в этой последовательности снижается): кулонометрия при контролируемом потенциале, гравиметрия, титриметрия; по экспрессности (и производительности): рентгенофлуоресцентный, атомно-эмиссионный, тест-методы, титриметрия с использованием автоматических титраторов.

Можно пытаться сопоставить методы по двум параметрам, как это очень давно делали для атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС), нейтронно-активационного анализа (НАА) и искровой масс-спектрометрии (ИМС) (рис. 4.2). Чем больше площадь под кривой, тем «мощнее» метод.

В заключение этого раздела приведем табл. 4.1, где сопоставлены основные методы определения.

При изучении аналитической химии основное внимание уделяют как раз методам определения — их принципам и теоретическим основам, вариантам, способам осуществления, соответствующим приборам. Конечно, рассматриваются и чисто аналитические характеристики методов, но

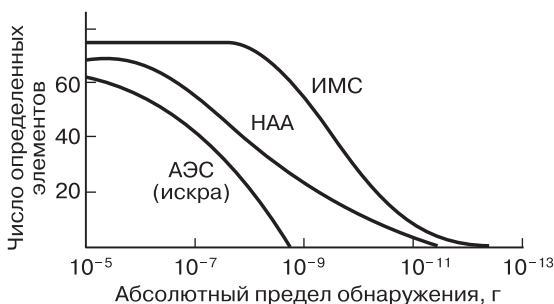


Рис. 4.2. Сопоставление методов элементного анализа по двум характеристикам: абсолютному пределу обнаружения и многоэлементности. АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия, НАА – нейтронно-активационный анализ, ИМС – искровая масс-спектрометрия

если объективно, не очень уж основательно, деталям методов уделяют большее внимание. Между тем неаналитику важны прежде всего аналитические характеристики методов. Столкнувшись с необходимостью решить аналитическую задачу, специалист должен понимать, какой метод выбрать, приняв во внимание требования по чувствительности метода, его точности, производительности, стоимости, безопасности работы и т. д. Если предстоит определять, например, небольшие концентрации меди и только меди, не нужен дорогой прибор ИСП-МС, подойдет более дешевый атомно-абсорбционный спектрометр. А если предстоит анализировать пищевые продукты на основные компоненты, определяющие питательную ценность продуктов, очевидно, нужен прибор, работающий по принципу ИК-спектрометрии в ближней области, и т. д. Неопытному специалисту не до деталей каждого метода, ему нужно решать задачу.

Еще раз надо подчеркнуть, что выше речь шла не о профессиональных аналитиках, а о тех, у кого аналитические задачи возникают в ходе иной работы. Такие химики из общего курса аналитической химии должны достаточно четко представлять себе, что, например, макроколичества элементов можно определять титриметрическим методом (скажем, ту же медь иодометрически), гравиметрически (электрогравиметрия меди, вышедшая из моды), кулонометрически (и если с повышенной точностью, то в потенциостатическом варианте), дифференциальным спектрофотометрическим, а если не обязательно очень точно, то и рентгенофлуорисцентным. Если задача заключается в многоэлементном анализе, надо вспомнить об атомно-эмиссионном, масс-спектрометрическом с ИСП или о том же рентгенофлуоресцентном анализе. Надо вспомнить, что

лучший метод определения анионов — ионная хроматография. Здесь мы говорили только про элементный анализ. Примерно так же можно порассуждать о молекулярном анализе органических веществ или смеси газов и о других задачах. В утилитарном плане гораздо важнее знать, что, скажем, инверсионная вольтамперометрия годится для элементного и вещественного анализа, чем иметь кучу сведений о всех вариантах вольтамперометрии с их уравнениями.

Таблица 4.2

Аббревиатуры названий методов

Метод	русск.	англ.
Атомно-абсорбционная спектрометрия	ААС	AAS
Атомно-флуоресцентная спектрометрия	АФС	AFS
Атомно-эмиссионная спектрометрия	АЭС	AES, OES
Индуктивно связанная плазма	ИСП	ICP
Нейтронно активационный анализ	НАА	NAA
Рентгенофлуоресцентный анализ	РФА	XRF
Газожидкостная хроматография	ГЖХ	GC
Высокоэффективная жидкостная хроматография	ВЭЖХ	HPLC
Ионная хроматография	ИХ	IC
Масс-спектрометрия	МС	MS
Хромато-масс-спектрометрия (ГЖХ+МС)	ГХ-МС	GSMS
Искровая масс-спектрометрия	ИМС	SSMS
Масс-спектрометрия вторичных ионов	МСВИ	SIMS
Инфракрасная спектроскопия	ИКС	IR
Капиллярный электрофорез	КЭ	CE

4.6. Названия методов определения

Для некоторых методов используют разные названия. Рентгеноспектральный микроанализ иногда называют электронным зондом (*electron microprobe*). Инверсионную вольтамперометрию в русской научной литературе прежде называли амальгамной по-

лярографией с накоплением (АПН), в англоязычной литературе встречаются два термина — *inverse voltammetry* и *stripping voltammetry*. Рамановскую спектроскопию в русской научной литературе часто называют спектроскопией комбинационного рассеяния.

Очень часто вместо полного названия метода используют его аббревиатуру, в последние годы даже в названиях статей, что прежде не допускалось. Некоторые часто используемые сокращенные названия методов анализа на русском и английском языках приведены в табл. 4.2 (см. также [6]).

Литература

1. Золотов Ю. А., Апенова С. Э., Кара-Мурза С. Г. Рождение и развитие методов химического анализа. М.: Знание, 1991. 32 с.
2. Карпов Ю. А., Савостин А. П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 243 с.
3. Москвин Л. Н., Родинков О. В. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Долгопрудный: Интеллект, 2012. 352 с.
4. Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А. Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988. 268 с.
5. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. М.: Химия, 1986. 152 с.
6. Англо-русский словарь аббревиатур по аналитической химии / под ред. В. М. Иванова. М.: ВИНТИ, 1999. 65 с.

Глава 5

ОБЪЕКТЫ АНАЛИЗА



5.1. Вводные замечания

Число объектов, с которыми имеет дело аналитическая химия, очень велико. Чтобы разобраться в этой совокупности, объекты делят на группы, руководствуясь различными подходами, основываясь на разных классификационных признаках. Могут быть использованы, например, следующие классификации:

- по агрегатному состоянию (твердые, жидкие, газообразные);
- по химической природе (неорганические, органические, биологические);
- по происхождению, по «принадлежности» (промышленные, сельскохозяйственные, космические, археологические, окружающей среды, лекарства и др.);
- по требованиям к анализу (особо чистые вещества, медицинские объекты);
- по степени распространенности и важности («приоритетности») в данный момент (нефтепродукты, металлы и сплавы, природные воды и т. д.).

Относительная важность объектов анализа меняется со временем, к тому же в разных странах и регионах оценки могут различаться. В наше время в России внимание обращено на объекты окружающей среды, но 50 лет назад состояние природы отнюдь не было главным. Тогда усилия сосредоточивались на анализе высокочистых веществ, а еще раньше первые места занимали геологические объекты, металлы и сплавы, материалы для «атомного» проекта. В США большое внимание уделяется анализу пищевых продуктов, объектов молекулярной биологии, биотехнологии и медицины, объектов

окружающей среды. Значимость отдельных объектов действительно трудно охарактеризовать правильно, все зависит от выбранного показателя значимости.

По каким критериям можно о ней судить? Если мы будем судить по числу публикаций, посвященных тому или иному объекту, мы получим одну картину, получим шкалу научных интересов. Если в расчет возьмем число реально выполняемых анализов тех же объектов, можем получить совершенно иной результат. Например, анализу металлов и сплавов посвящается совсем немного публикаций, но анализ этих объектов выполняется в огромных масштабах на металлургических заводах. Обратную ситуацию мы будем иметь по биообъектам, если не учитывать обычный массовый клинический анализ. Кривые, отражающие число публикаций в разные годы, очень часто проходят через максимум. Форма графиков, отражающих число анализов во времени, может быть разной, нередко это восходящие кривые.

Иногда анализ объектов требует привлечения только определенных методов. Однако строгой привязки метода к объекту, а также обратной связи, пожалуй, не существует. Например, газовая хроматография, имеющая решающее значение для анализа смесей органических соединений, приложима и в неорганическом анализе. Действительно, ряд металлосодержащих соединений, например некоторые хлориды или хелаты металлов, достаточно летучи и устойчивы при высокой температуре, поэтому эти объекты могут быть разделены методом газовой хроматографии и определены с использованием правильно подобранного детектора.

Как уже говорилось (да, впрочем, это и так очевидно), анализ каждой группы объектов имеет свои особенности, подчас очень существенные. Ниже кратко рассмотрен анализ нескольких групп объектов.

5.2. Геологические объекты

Несомненно, весьма трудными объектами анализа считают геологические объекты, минеральное сырье. Но одновременно это очень важные объекты. Анализ минерального сырья проводится

при разведке полезных ископаемых, при обогащении руд и геохимических научных исследованиях. Здесь сходятся интересы геологических служб, горноперерабатывающих предприятий, а также тех отраслей промышленности, которые потребляют минеральное сырье, сходятся. Анализу подвергаются следующие объекты: горные породы, минералы, руды, нерудные полезные ископаемые, например строительные материалы или соли.

В области анализа минерального сырья имеются хорошие традиции, накоплен огромный опыт. В нашей стране химики-аналитики помогли решить крупные геологические и геохимические проблемы, продолжают это делать и в настоящее время. Как было уже отмечено, была создана мощная аналитическая служба при Министерстве геологии СССР.

Анализ геологических объектов включает:

1) определение целевых элементов, реже соединений (как, например, золота или урана при поиске соответствующих месторождений); часто это определение микрокомпонентов;

2) определение основных, породообразующих элементов; в частности, это силикатный анализ;

3) некоторые специальные виды анализа (анализ газовых включений в минералах или породах, фазовый анализ и др.).

При определении микрокомпонентов привлекается едва ли не весь арсенал методов элементного анализа. Задачи анализа на породообразующие элементы решаются с широким привлечением, например, рентгенофлуоресцентного и атомно-эмиссионного методов, вытесняющих ранее применяемые химические методы (комплексометрия, гравиметрия).

5.3. Металлы и сплавы

С металлами и сплавами имеют дело прежде всего металлургия, а также машиностроение, электротехника, электроника. Аналитические задачи здесь многообразны. Это, во-первых, определение примесей и легирующих добавок (металлической природы); во-вторых, определение газообразующих примесей — углерода, кислорода, азота, водорода, серы; и в-третьих, фазовый анализ, в частности анализ включений неметаллической природы.

Металлы и сплавы — классические объекты анализа, и здесь накоплен большой опыт. Однако постоянно появляются новые марки сталей и сплавов, повышаются требования к чистоте металлов, а следовательно, к чувствительности методов анализа. Совершенствование технологий получения этих материалов также ставит перед аналитической химией новые задачи. В сталеплавильном производстве в связи с широким использованием конвертеров была решена одна из трудных задач анализа, чтобы результаты не задерживали главный технологический процесс, там теперь анализы выполняются быстро.

При анализе металлов и сплавов нашли применение разнообразные методы. При контроле металлургического производства большое значение имеют атомно-эмиссионный и рентгенофлуоресцентный анализ, а также другие спектрометрические методы. Большую роль играют также специальные методы определения газообразующих примесей — углерода, азота, водорода. Фазовый анализ металлов и сплавов проводят физическими методами, например применяют рентгеноспектральный микроанализ. Иногда для извлечения отдельных фаз опытным путем подбирают селективные растворители.

(См. дополнительную литературу, например [1; 2].)

5.4. Вещества высокой чистоты

Важные объекты, которые требуют особого внимания аналитиков, — вещества высокой чистоты. Это могут быть металлы и твердые неорганические соединения, органические жидкости и газы. Из веществ высокой чистоты важное значение имеют материалы для атомной техники, прежде всего уран, цирконий, ниобий; далее — это материалы электронной техники, особенно кремний, а также германий, мышьяк, галлий, алюминий; материалы для волоконной оптики, например кварц и галогениды щелочных металлов, и, конечно же, особо чистые химические реактивы и вода, используемая при анализе. Все эти объекты должны содержать очень мало примесей.

Анализ особо чистых веществ заключается в определении ничтожно малых содержаний примесей. Соответственно нужны самые чувствительные методы и условия работы, исключаящие

загрязнение вещества в процессе анализа и потери определяемых примесей. Трудности при анализе особо чистых веществ связаны с дополнительной очисткой воды, реактивов, воздуха, материалов, посуды. Особенность этих анализов состоит в необходимости определять большое число примесей, иногда все, поэтому для этих целей чаще применяют многокомпонентные методы анализа.

5.5. Объекты атомной промышленности

Сюда относятся конструкционные материалы для ядерных реакторов, уран, трансурановые элементы, продукты деления урана и плутония; отработанное ядерное горючее, разного рода отходы. Особенности анализа этих объектов являются: радиоактивность (очень часто), необходимость определять очень малые содержания примесей, потребность в очень точном контроле делящихся материалов, чтобы устранить опасность их накопления в технологическом цикле или «исчезновения».



Рис. 5.1. Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН активно занимался разработкой методов анализа атомных материалов. Предположительно снимок сделан в 70–80 гг. XX в.

В США, СССР, Великобритании работы в рамках атомных проектов осуществлялись в сопровождении программы по аналитическому контролю. В СССР уже после создания атомной бомбы вопросы химического анализа курировала Аналитическая комиссия при Министерстве среднего машиностроения; ряд лет ее возглавлял В. К. Марков (НИИ-9). В Великобритании в научном центре по атомной энергии в Харуэлле работала большая группа химиков-аналитиков. Выполнение атомных проектов дало толчок развитию ряда аналитических методов — ионообменной хроматографии, масс-спектрометрии, радиоаналитическим методам, ультрамикрoанализу.



Для решения задачи очень точного определения трансурановых элементов, особенно плутония, в ГЕОХИ АН СССР еще в 1970-х гг. был создан прецизионный кулонометр (А. Н. Могилевский и др.), производившийся небольшой серией при активном участии главного заказчика — комбината «Маяк».

Академик Александр Павлович Виноградов (1895–1975), директор (1947–1975) ГЕОХИ им. В. И. Вернадского

Изготовление стандартных образцов атомных материалов (оксидов урана и др.) находится под эгидой Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ). В России подготовкой таких образцов активно занимался Уральский политехнический институт, ныне Уральский федеральный университет им. первого президента РФ Б. Н. Ельцина.

5.6. Объекты сельского хозяйства

В сельском хозяйстве проводится очень много химических анализов: почв, кормов, удобрений, готовой продукции. Агрохимические лаборатории определяют рН почв (кислотность), содержание в почвах азота, фосфора, калия и отдельных микроэлементов. Чаще

всего при анализе почв необходимо определять не общее содержание элементов, а содержание доступных, усваиваемых растениями форм. Для этого широко используются фотометрические, титриметрические и потенциометрические методы анализа. Для анализа почв удобны автоанализаторы, основанные на непрерывном проточном анализе, выполняющие 50–150 анализов в час. Автоматические линии для определения рН позволяют обрабатывать до 2000 проб почвы в смену. Проблемой остается быстрое, по возможности даже полевое, выполняемое агрономом, определение азота, фосфора и калия, а также быстрое определение ряда микроэлементов хотя бы в условиях лабораторий.

В анализе кормов и сельскохозяйственной продукции дело обстоит, пожалуй, несколько хуже: проводится много анализов кормов с определением в них нескольких компонентов, в том числе клетчатки, каротина, крахмала, витаминов, влаги и даже некоторых химических элементов, но объем и качество этих анализов неудовлетворительны, и сельхозпредприятия несут экономический ущерб, обусловленный перерасходом ценных добавок, например, в комбикорма или, наоборот, низкой продуктивностью животных при недостатке необходимых компонентов в корме. В анализе кормов и сельхозпродукции нужен активный переход к быстрым неразрушающим методам анализа. Так, ИК-спектроскопию в ближней области используют для экспрессного определения качества



Рис. 5.2. Портативный прибор, основанный на методе ИК-спектроскопии в ближней области, можно использовать при определении компонентов зерна, отвечающих за его пищевую ценность

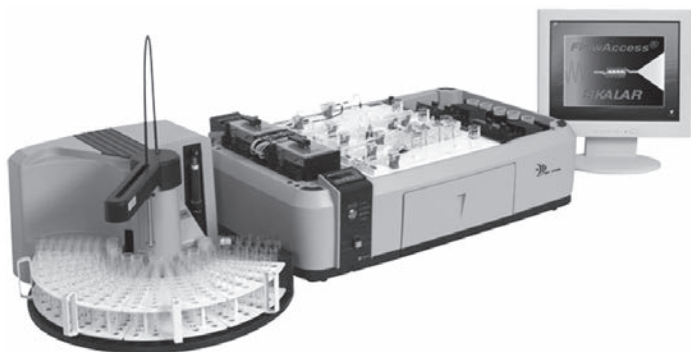


Рис. 5.3. Автоматические проточные анализаторы (на рисунке SCALAR с фотометрическим детектором) широко используются для определения элементов в почвах

пшеницы; ряд макросоставляющих определяют этим методом прямо на заготовительных пунктах после одной только операции измельчения или вовсе без нее. Очень важно быстрое и точное определение влажности зерна. Наряду с ИК-спектроскопией здесь можно использовать рентгенофлуоресцентный анализ.

5.7. Пищевые продукты

Аналитические задачи в этой области включают оценку пищевой ценности продуктов, т. е. прежде всего определение содержания основных компонентов — белка, жиров, углеводов, витаминов. Такие испытания, как определение жирности молока, клейковины в пшенице или сахара в сахарной свекле проводятся очень широко (об определении белка см. далее — история с меламином).

Другое направление — оценка безопасности пищи, связанной с возможным присутствием в ней вредных микросоставляющих природного или, главным образом, антропогенного происхождения — остатков пестицидов, афлатоксинов, тяжелых металлов и др. Во многие пищевые продукты вводят разнообразные добавки — усилители вкуса, ароматизаторы, красители и т. д., среди которых могут быть и небезвредные. Еще одно направление — обнаружение фальсификатов, подделок. Нередко это трудная ана-

литическая задача. Скажем, для оценки происхождения спирта в водках приходится использовать хромато-масс-спектрометрию и другие дорогостоящие методы. Химический анализ используют и при оценке изменения продуктов при хранении, при тепловых воздействиях и т. п. В настоящее время усилия многих аналитиков направлены на разработку методов определения антиоксидантов, например флавоноидов (кверцетина и др.).

Отдельная задача, возникшая в конце прошлого столетия, — обнаружение пищевых продуктов, полученных с использованием генетически модифицированных организмов (ГМО). Этой проблеме посвящены конференции, специальные выпуски журналов. Стимулы к развитию получили иммунометоды, методы, основанные на полимеразной цепной реакции (ПЦР). Для реализации ПЦР созданы устройства, в том числе на микрочипах, функционирующие в режиме реального времени.

В последние десятилетия пищевые продукты нередко проверяют на радиоактивность, в нашей стране — особенно после чернойбыльской катастрофы 1986 г. До этого источником радиоактивного загрязнения были проводившиеся в 1950–1960 гг. ядерные испытания в атмосфере.

История с меламинам. Питательная ценность пищевых продуктов в первую очередь определяется содержанием белка. Стандартные методы оценки общей концентрации белков основаны на определении суммарного содержания азота. Зная это, недобросовестные производители сухих кормов для домашних животных в США и производители сухого молока и на его основе детского питания в Китае воспользовались неспецифичностью методов анализа и стали добавлять в эти продукты меламина. В этой небольшой молекуле шесть атомов азота (три в шестичленном гетероцикле с сопряженными связями, три в виде аминогрупп, связанных с атомами углерода гетероцикла). Это соединение используется при производстве некоторых удобрений, пластиков и ламинатов. Меламин считали нетоксичным веществом, и фальсификаторы могли не беспокоиться.

Однако в 2007 г. в США погибло около тысячи кошек и собак, которых кормили сухим кормом, в котором потом обнаружили меламина; множество домашних животных заболело. В 2008 г. в Китае умерло шестеро детей (а пострадало около 200 000), употреблявших детское питание на основе сухого молока, в котором тоже нашли меламина. После событий в Китае разразился скандал.

В США быстро выяснили, что относительно безвредный сам по себе меламина взаимодействует в организме со своим аналогом — циануровой кислотой, которая как примесь присутствовала в меламина. При этом взаимодействии, как считалось, образуется некое кристаллическое вещество, поражающее почки. Однако в китайском сухом молоке содержался только чистый меламина (без циануровой кислоты). Когда Всемирная организация здравоохранения начала расследование, было изучено поведение меламина в организме. Полагают, что с меламина взаимодействует мочева кислота (она содержится в моче), особенно это характерно для организма младенцев. Уратный комплекс меламина поступает в почки, где образует почечные камни. Если меламина много, почки могут перестать функционировать.

Уже в 2007 г. резко встал вопрос о необходимости создания аналитических методов, позволяющих быстро и надежно обнаруживать и определять меламина в пищевых продуктах. Это был вызов аналитикам. С удовлетворением можно констатировать, что за короткое время было создано несколько эффективных методов анализа для определения меламина.

5.8. Объекты окружающей среды

К объектам окружающей среды относят природные воды, воздух, донные отложения, отчасти почвы, иногда твердые бытовые отходы. Загрязнение природы происходит главным образом в результате деятельности человека. В России и в других странах контролю состояния природной среды как глобальной проблеме в наше время уделяется серьезное внимание на правительственном (государственном) уровне. Для этого используют в основном методы химического анализа. Государства обеспечивают тщательный мониторинг опасных компонентов в природной среде, законодательно определяют нормы. Благодаря такому подходу удастся вовремя обнаружить вредные примеси даже в малых концентрациях и локализовать источник загрязнения. Кроме того, если результаты анализа накапливать и обобщать, то с учетом других сведений, например гидробиологических, можно создавать математические модели отдельных природных бассейнов или регионов. С помощью моделирования открывается возможность прогнозировать изменения климатического режима в зависимости от различных неблагоприятных факторов. Поэтому анализ объектов окружающей среды приобрел огромное значение.

Анализ воздуха должен включать определение загрязняющих веществ, выделяемых автомобильным транспортом, тепловыми электростанциями, промышленными предприятиями. Тепловые электростанции — главный источник сернистого ангидрида, автомобили — монооксида углерода, частично оксидов азота (ранее также свинца); промышленные предприятия выбрасывают в атмосферу не менее 100–200 разных вредных веществ. И все эти компоненты требуется определять! Есть и другие, не столь глобальные задачи — определение озона в атмосфере, анализы воздуха на промышленных предприятиях (в цехах и других помещениях), определение метана в шахтах (известно, что взрывы в шахтах являются следствием накопления в них этого газа). Нужно и точное определение фоновых (природных) компонентов: O_2 , CO_2 . Все эти задачи непростые, они требуют соответствующих методов, приборов, по возможности автоматических.

Анализ природных вод сопряжен с еще более сложными аналитическими задачами [3]. При этом объекты анализа — атмосферные осадки, пресные воды внутренних водоемов, сточные воды предприятий, подземные воды и воды морей и океанов. В них нужно определять тяжелые металлы (ртуть, свинец, кадмий, селен, мышьяк и др.); токсичные анионы, в частности цианид; растворенный кислород; многочисленные органические вещества, в том числе фенолы, нефтепродукты, компоненты моющих средств, пестициды, а также радиоактивные изотопы. В природных водах России нормированы более 1000 компонентов.

В нашей стране, как известно, действуют (периодически критуемые) предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе и водах; их устанавливают гигиенисты-медики. Методы анализа должны обеспечивать определение концентраций веществ ниже ПДК; в ряде случаев для этого требуются очень чувствительные методы. Нужно сказать, что здесь огромный объем работы для аналитиков, которые должны разработать соответствующие методики анализа. Например, из полутора тысяч нормируемых органических веществ методы определения, отвечающие ПДК, существуют приблизительно лишь для 200 веществ.

Применяются обобщенные показатели качества вод — химическое потребление кислорода (ХПК), биохимическое потре-

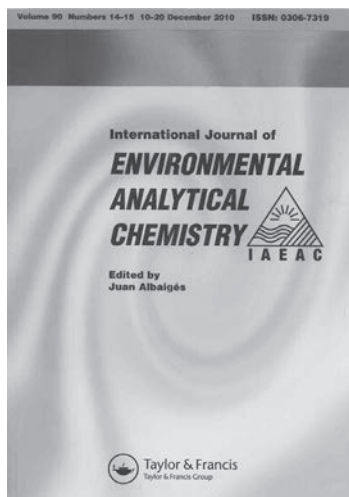


Рис. 5.4. Обложка международного журнала, посвященного аналитической химии объектов окружающей среды

бление кислорода (БПК), общий органический углерод (*total organic carbon* — TOC) и др.

Анализу объектов окружающей среды посвящено много научных монографий, практических руководств (например [4]), справочников (наподобие уже упомянутого [3]), даже учебных пособий (см., например, [5; 6]). Этому направлению посвящено несколько журналов, один из них — *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*.

5.9. Органические вещества

В общем балансе анализируемых объектов постоянно увеличивается доля объектов органической природы. Анализ органических веществ и материалов важен для нефтепереработки и нефтехимии, промышленности полимеров, основного органического синтеза, для производства продуктов малотоннажной химии — красителей, лекарств, моющих средств, лаков и т. д. Анализ органических веществ имеет большое значение для ряда областей науки — органической химии, биохимии, молекулярной биологии, химии природных соединений и др.

Органический анализ (термин, в «законности» которого можно сомневаться) включает элементный, функциональный, молекулярный, хиральный анализы.

Элементный анализ часто используют в органическом синтезе. Осуществляют его обычно в автоматизированном варианте, используя CHN(S)-анализаторы. Для определения других элементов («гетероэлементов») используют разные методы, например ионную хроматографию или рентгенофлуоресцентный анализ.

Функциональный (или, шире, структурно-групповой) анализ осуществляют, используя широкий арсенал методов, среди них химические, основанные на характерных реакциях функциональных групп [7]. Особенно часто применяют различные спектрометрические методы — ИКС, ЯМР, УФ и видимую спектрофотометрию, реже электрохимические методы. Характерный пример таких анализов — определение концевых групп в полимерах или аминокислот в низкомолекулярных соединениях.

Молекулярный анализ, т. е. распознавание и определение концентраций отдельных соединений, обычно в смесях, осуществляется в наше время в основном хроматографическими и масс-спектрометрическими методами. Для идентификации индивидуальных химических соединений большую роль играет спектрометрия ЯМР (наряду с масс-спектрометрией).

Хиральный анализ. Многие лекарственные вещества, пищевые добавки, пестициды используют в форме рацематов, между тем разные энантиомеры могут проявлять полезные или вредные свойства. Задача использования наиболее действенных форм фармацевтических препаратов не новая. После разработки методов стереоселективного синтеза (обычно с катализаторами) и приемов разделения рацемических смесей потребовались методы определения отдельных энантиомеров. Успехи здесь очень большие, в США еще в 2001 г. 36% лекарств были моноэнантиомерными.

Классическим методом обнаружения и определения оптических изомеров является поляриметрия, созданы даже поляриметрические детекторы для анализа в потоке. Главным же методом разделения смесей энантиомеров (и определения), или, как обычно говорят, хиральных разделений, является хроматография, особенно жидкостная. Разделение в этом случае основано на использова-

нии энантиоспецифичных (хиральных) неподвижных фаз, например циклодекстринов, которые применяются для данной цели и в жидкостной, и в газовой хроматографии.

5.10. Нефть и нефтепродукты

Нефть и нефтепродукты — это сложные многокомпонентные объекты. Помимо их основных составляющих — органических соединений различной природы (предельные углеводороды, ароматические соединения, порфириноподобные, разные серосодержащие вещества и др.) — в нефти присутствуют вода, хлорид-ионы, ряд металлов, прежде всего ванадий и никель. В нефтепродукты (бензин, масла) могут быть добавлены присадки.

Главное, конечно, — выявление органических составляющих, определение их содержания, например ароматических соединений. Основными методами анализа нефтей и нефтепродуктов являются хроматографические, в том числе газовая хромато-масс-спектрометрия. Давно налажено производство промышленных газовых хроматографов, с помощью которых решают многие задачи аналитического контроля на предприятиях (см. справочники [8; 9]).

Существует очень большая потребность в быстрых, простых и в то же время надежных методах определения серы, хлора, а также никеля, ванадия, железа и некоторых других элементов в нефти и продуктах ее переработки. Известно, что, например, сера существенно ухудшает качество моторного топлива, отравляет промышленные катализаторы и оказывает вредное воздействие на природную среду из-за образования сернистого газа SO_2 , который попадает в атмосферный воздух. Наличие серы в автомобильном бензине и моторных маслах — причина повышенной коррозии деталей двигателя и выхода из строя конвертеров (дожигателей) выхлопных газов из-за отравления катализатора. Очень опасно присутствие заметных концентраций серы в авиационном топливе. Таким образом, содержание серы во всех этих объектах необходимо тщательно контролировать. Для этой цели весьма удобен рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), идеальный для определения тяжелых элементов в матрице из легких элементов, т. е. стоя-

щих в начале периодической системы. Сера, хлор и, конечно же, тяжелые металлы, на фоне углеводородов — как раз такой случай. Для такого анализа больше подходит вариант РФА с дисперсией по длинам волн, а не с дисперсией по энергиям. Но для некоторых массовых анализов подходит и второй вариант РФА. Приборы для этих анализов производят многие фирмы.



Рис. 5.5. Серу в нефти можно определять рентгенофлуоресцентным методом



Рис. 5.6. Руководства по анализу нефти и нефтепродуктов

Методом РФА можно определять хлор в сырой нефти, что особенно важно перед подачей ее на переработку и в магистральные нефтепроводы. РФА позволяет определять содержание хлора ниже 50 мкг/г. Никель и ванадий — элементы, в наибольших концентрациях присутствующие в нефти, оказывают вредное воздействие на дорогостоящие катализаторы промышленных установок, поэтому их содержание тоже контролируется (РФА здесь — очень полезный метод). Еще одна область использования РФА — определение степени износа деталей двигателей по анализу частиц в моторных маслах; в этом отношении РФА имеет преимущество перед методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (меньшая зависимость от размера частиц).

5.11. Медицинские объекты

Объектами химического анализа в рассматриваемой области являются биологические жидкости (кровь, моча, пот, слюна, слезы, грудное молоко, желудочный сок и др.); волосы, срезы ногтей; мягкие ткани; выдыхаемый воздух; газы, выделяемые организмом через кожу. Что касается болезней, при профилактике, диагностике и лечении которых применяется химический анализ, то это практически все патологические состояния (анализы делают также при диспансеризации, массовом скрининге). Однако особенно нужен анализ в случае социально опасных заболеваний — диабет, рак, сердечно-сосудистые и легочные болезни. Перечень веществ (аналитов), которые в медицинских объектах нужно обнаруживать и количественно определять, включает химические элементы в разных формах; некоторые неорганические вещества, прежде всего газы и пероксид водорода; многочисленные низкомолекулярные органические соединения: глюкоза, холестерин, жирные кислоты, катехоламины и др.; биополимеры (белки, нуклеиновые кислоты, липиды и т. д.); лекарственные средства и их метаболиты.

Для медицинских задач используют разные методы анализа. В ряде случаев необходимо применение методов, «мягко» действующих на объект, как, например, ионизация электрораспылением в масс-спектрометрии по сравнению с электронной ионизацией. Кроме того, в технике медицинских анализов прослеживается нацеленность на неинвазивные методы, а также на методы, пригод-

ные для массового применения; поэтому в клинических лабораториях, по возможности, переходят на использование анализаторов или же выполняют простые и недорогие тесты. В ряде случаев существует стремление к «миниатюрным» методам и средствам, особенно для анализа *in vivo*, и даже к дистанционно действующим. Разумеется, очень востребованы и самые мощные современные методы анализа, как, скажем, ГХ-МС, ЖХ-МС, МС-ИСП, особенно в научных медицинских исследованиях.

Медицинские направления, где используется химический анализ, довольно многочисленны, хотя и неодинаковы по важности. Рассмотрим их.

Химический анализ как средство диагностики. Суть этого направления заключается в нахождении, обычно совместно с медиками, веществ-маркеров, появление которых или существенное изменение их содержания, или изменение соотношения, например в биожидкостях или выдыхаемом воздухе, свидетельствуют о патологии. Коль скоро такие вещества найдены, практика будет состоять в определении этих веществ в конкретных образцах.

Чтобы найти вещества, содержание которых может меняться при заболевании, обычно проводят систематические исследования. Для этого наблюдают большое число здоровых и больных людей, проводят анализы, например, выдыхаемого воздуха или биологических жидкостей. Математическую обработку большого массива данных теперь, как правило, выполняют средствами хемометрики. Например, чтобы найти маркеры рака яичников, определяли содержание 169 белков в плазме крови в двух больших группах женщин с патологией и без; было установлено, что концентрация четырех белков при патологии изменяется. На этой основе был разработан диагностический тест; если концентрация по крайней мере двух белков из этих четырех за пределами нормы, с вероятностью 95% можно диагностировать заболевание.

Обычный клинический лабораторный анализ и массовый биохимический анализ сформировались на основе подобных масштабных исследований, проводившихся в течение десятилетий, и накопленного опыта.

Маркерами (индикаторами болезни) могут служить низкомолекулярные неорганические и органические соединения (NO , NH_3 ,

СО, CH_4 , углеводороды, катехоламины, ацетон, сахара, органические кислоты); высокомолекулярные соединения органической природы — пептиды, многочисленные белки; отдельные химические элементы. Значительный опыт накоплен, к примеру, по диагностике диабета путем контроля содержания глюкозы в крови и в моче. Первые тесты на сахар в моче были созданы еще в XIX в. Современные глюкозные анализаторы имеют своим «прародителем» электрод Кларка — электрохимический сенсор для определения кислорода. В конце 1950-х гг. Кларк ввел в электрод глюкозоксидазу, что позволило определять глюкозу в крови с высокой чувствительностью. Первый массовый прибор для продажи создала фирма *Yellow Springs Instrument*. В настоящее время домашние глюкометры для определения глюкозы в крови составляют 95% мирового рынка электрохимических приборов. Известно, что при этом требуется очень малый объем крови, особенно в микроулонометрических глюкометрах, созданных А. Хеллером в Техасском университете (Остин, США). Сейчас разрабатывают способ определения сахара в крови неинвазивным методом, т. е. вообще без забора крови, но пока без особого успеха.

Для диагностики легочных заболеваний (да и не только легочных) перспективен анализ выдыхаемого воздуха. Очень давно опытные «врачеватели» по запаху выдыхаемого воздуха могли определить, чем болен человек. Состав выдыхаемого воздуха начинал исследовать А. Л. Лавуазье. Ацетон и этанол на выдохе были найдены еще в XIX в. В 1970-х гг. Лайнус Полинг, используя микроконцентрирование, определил, что в выдыхаемом воздухе присутствует много летучих органических веществ. Давно известно, что наличие ацетона в выдыхаемом воздухе служит признаком диабета. В последние годы анализу выдыхаемого воздуха уделяют много внимания и аналитики, и медики. Привлекаются разные методы, прежде всего газовая хромато-масс-спектрометрия, отчасти газовая хроматография с другими детекторами, а также лазерная спектрометрия.

Задача такого анализа довольно сложна, как минимум, по двум взаимосвязанным причинам. Во-первых, вещества, являющиеся маркерами заболеваний, могут присутствовать и в наружном воздухе, которым дышит пациент. Это означает, что необходимо

не только проводить контрольные эксперименты, но и оценивать очень небольшие изменения в содержании этих веществ. Во-вторых, абсолютные количества выделяемых веществ-маркеров обычно очень малы, и обнаружить их можно лишь самыми чувствительными методами. Тем не менее подобные определения не только возможны, но и уже осуществляются; данному направлению посвящены сотни работ.

При использовании хроматографических методов проблему чаще всего решают с помощью сорбции определяемых веществ, последующей термодесорбции и определения их газовой хромато-масс-спектрометрии. В исследовательском центре *Menssana Research* (США) были исследованы пробы выдыхаемого воздуха нескольких десятков человек и обнаружено 3500 соединений, но только 27 из них были общими для всех обследованных людей. Самым распространенным летучим органическим компонентом выдыхаемого воздуха оказался изопрен — промежуточный продукт синтеза холестерина. Практически всегда в пробах присутствуют алканы, в том числе с большой молекулярной массой. Американское Агентство по пищевым продуктам и лекарственным препаратам (Food and Drug Administration) уже давно одобрило применение анализа выдыхаемого воздуха как теста для оценки состояния больных, перенесших операции на сердце.

С анализом выдыхаемого воздуха связывают и перспективы ранней диагностики рака легких. У больных в выдыхаемом воздухе возрастает концентрация алканов и метилалканов (C_4 – C_{20}). Физики-спектроскописты для анализа выдыхаемого воздуха используют диодные лазеры, излучающие в ИК-диапазоне (Институт общей физики РАН). Этими методами можно определять прежде всего низкомолекулярные простые соединения, включая оксиды азота, аммиак, монооксид углерода, пероксид водорода, а также метан, метанол, этанол, сероуглерод и другие соединения в диапазоне от 0,1 до 10 мг/м³, а также проводить изотопный анализ ($^{13}C/^{12}C$).

Много работ посвящается оценке окислительного (оксидативного) стресса. Это та область, в которой в последние годы активно работают профессиональные аналитики России.

Не так давно стали анализировать так называемый «кожный газ» (см., например, [10]).

Важное место в диагностике занимает определение отдельных белков, например белка PSA при диагностике рака простаты, альбумина в моче как показателя дисфункции почек, миоглобина в крови как индикатора поражений сердечно-сосудистой системы.

Целый большой блок медицинских анализов основан на элементном анализе. Давно известны заболевания в разных географических регионах, вызываемые избытком или недостатком тех или иных элементов в воде, почве, пищевых продуктах. В. И. Вернадский и его ученики и коллеги в свое время ввели представление о биогеохимических провинциях. Элементный анализ в медицинских целях проводят современными методами и во внушительных масштабах. В Москве, например, есть Центр биотической медицины, который, начав с анализа волос, сейчас в больших масштабах проводит элементный анализ также различных биожидкостей и тканей. Чем, например, хорош анализ волос? Пробу легко получить неинвазивным методом, без травмирования, хранить пробу можно сколько угодно долго без использования специального оборудования.

Вопросы использования химического анализа в медицинской диагностике подробно освещены в коллективной монографии под ред. Г. К. Будникова [11].

Массовый санитарно-гигиенический контроль. Главная медицинская задача здесь — профилактика заболеваний. Такой контроль соприкасается с аналитическим контролем пищевых продуктов и среды обитания, например с контролем воздуха рабочей зоны. В последние годы российские лаборатории, работающие в этой сфере, стали лучше оснащаться аналитическими приборами. К сожалению, на протяжении десятилетий лаборатории СЭС комплектовались почти исключительно врачами, а профессиональные химики, тем более профессиональные химики-аналитики в них — большая редкость. При всей масштабности работы подразделений СЭС в России мало уделяется внимания санитарно-гигиенической обстановке в офисах и жилых помещениях.

Судебная медицина, токсикология. Эти направления имеют, помимо прочего, дело с анализами на яды, предполагают поиск неизвестных токсичных веществ, если, например, подозревается отравление. Данные направления пересекаются также с анализом объектов окружающей среды, если речь идет, например, о диокси-

нах, а также с анализом объектов военной химии в случае боевых отравляющих веществ.

История с меламинам в детском питании и сухом корме для животных (см. выше) показала, как важен в этой области быстрый и надежный анализ.

Недавнее отравление можно обнаружить по анализу мочи или крови, а давнее — по результатам анализа волос или срезов ногтей, причем возможно приблизительное датирование.

Идентификация личности и молекулярно-генетические исследования. ДНК-анализ позволяет идентифицировать людей, находить родственные связи и решать другие вопросы. Мы наблюдаем здесь большие успехи, но задача состоит в том, чтобы сделать такие анализы еще более массовыми. Другими словами, нужна дальнейшая работа по созданию относительно простых, быстрых и недорогих приемов ДНК-анализов. Можно, кстати, упомянуть замечательные достижения в ДНК-анализе — уже можно обнаруживать единичные молекулы ДНК или посчитать их одну за другой, а также, конечно, нельзя здесь не упомянуть о возможностях, которые предоставляет использование полимеразной цепной реакции (ПЦР) в режиме реального времени с высокой степенью автоматизации.

Спортивная медицина. Важное значение здесь принадлежит допинг-контролю, осуществляемому чаще всего путем обнаружения веществ-стимуляторов в моче спортсменов. Этот совсем не массовый анализ отличается большой сложностью. С удовлетворением можно отметить, что Антидопинговый центр в Москве характеризуется высоким уровнем таких исследований, прекрасно оснащен, в нем работают очень опытные специалисты-аналитики. Центр успешно проходит постоянные международные контрольные проверки, функционирует на мировом уровне. В сфере допинг-контроля имеет место гонка типа «снаряд-броня»: все время появляются новые стимуляторы, приходится постоянно искать методы их обнаружения.

Для оценки влияния спортивной нагрузки на организм спортсмена выполняют определение лактата в биожидкостях.

Обнаружение и идентификация возбудителей инфекционных заболеваний средствами химического анализа. Речь



Рис. 5.7. Антидопинговый центр в Москве успешно, на мировом уровне, решает аналитические задачи

идет о прямом химическом анализе микроорганизмов — бактерий, вирусов, грибов. В этом направлении последние два десятилетия сделаны большие успехи. Так, масс-спектрометрический (МС) анализ позволяет идентифицировать бактерии намного быстрее, чем классическими микробиологическими методами — с посевами и размножением бактерий. МС-метод основан на количественном определении веществ-маркеров микроорганизмов, например жирных кислот, альдегидов, спиртов и т. д., непосредственно в сообществе микроорганизмов. Другой вариант бактериального анализа основан на определении полного элементного состава образца.

Очистка крови, импланты. Химический анализ как вспомогательное средство сопровождает процессы очистки крови (гемодиализ, сорбционные методы), создание кровозаменителей, создание и испытание материалов для имплантов — заменителей костей, зубов и т. д. Здесь собственно медицинской специфики не очень много, это более или менее обычное использование методов и средств химического анализа, которых десятки.

Научные исследования: молекулярная медицина и другие научные направления. В молекулярной медицине и близкой к ней молекулярной биологии, где роль химического анализа исклю-

чительно важна, получены интересные и впечатляющие результаты. Будущее медицины, по-видимому, связано с персонафикацией на основе исследования генов и манипуляций с ними. При расшифровке геномов, как известно, результаты были получены с использованием аналитических методов масс-спектрометрии, капиллярного электрофореза.

Важная область использования химического анализа — направления, объединяемые окончанием «-омика» — протеомика, метаболомика и др. Они нацелены на выявление полного белкового состава клеток (протеомика) или оценку совокупности небольших эндомолекул или метаболитов в клетке, ткани, органе или целом организме (метаболомика).

Отдельная аналитическая задача — *химический анализ in vivo*. Как известно, миниатюрные приборы и сенсоры позволяют подчас решать аналитические задачи, плохо решаемые или вовсе не решаемые с использованием обычного аналитического инструментария. Такой задачей является непрерывное определение нужных веществ внутри живого организма.

Однако при этом возникают трудности принципиального характера, связанные с бионесовместимостью вводимых в организм устройств. Состав анализируемой среды возле, скажем, введенного электрода, часто, если не всегда, изменяется в результате ответа организма на чужеродное тело. Может измениться и содержание тех именно компонентов, на определение которых и нацелен введенный сенсор. И в этом случае регистрируемое содержание будет иметь мало общего с реальным содержанием интересующего нас компонента. И все достижения в создании миниатюрных датчиков для размещения в организме окажутся в значительной степени бесполезными.

На первый план выходит проблема минимизации ответа организма на введенное чужеродное тело. И здесь мы обращаемся к опыту, накопленному в хирургии, особенно в трансплантологии, где во многих случаях проблему биосовместимости удалось преодолеть. Накапливается и опыт, относящийся непосредственно к имплантируемым химическим сенсорам. Одно из направлений здесь — поиск специальных покрытий для активных поверхностей сенсоров, снижающих влияние на окружение (и наоборот).

Исследования продолжаются, в ряде случаев с весьма интересными результатами. Так, описаны эксперименты по определению кислорода в межклеточной жидкости мозга живых крыс.

5.12. Лекарственные вещества

Определение действующего начала лекарств осуществляется для контроля их качества, выявления контрафактной продукции, оценки сохранности препаратов. Обнаружение, идентификация и количественное определение примесей в лекарствах важны для оценки их (лекарств) безопасности. Необходимо определять не только нормируемые примеси, о которых говорится в фармакопейных статьях, но и ненормируемые и вообще неизвестные. Отдельная проблема — отслеживание судьбы лекарств в организме, изучение их метаболитов (эта последняя задача относится к анализу медицинских объектов).

Анализ фармпрепаратов — огромная и важная область. В ней занято множество специалистов и при этом используются разные методы. Так, для определения основного вещества используются титриметрические, фотометрические, ИК-спектроскопия в ближней области спектра. При определении микрокомпонентов очень широко применяется ВЭЖХ, в том числе ультра-ВЭЖХ, а также другие методы [12; 13].

В фармацевтической промышленности ряда стран сложилась определенная система аналитического контроля, получившая даже специальное название: Process Analytical Technology [14].

5.13. Военные объекты химического анализа.

Борьба с терроризмом. Криминалистика

Начиная с Первой мировой войны важной задачей военных химиков была разработка надежных средств обнаружения и идентификации боевых отравляющих веществ (ОВ) — хлора, иприта, люизита, фосфорсодержащих ОВ, прежде всего зарина, замана. Были созданы подвижные лаборатории химической разведки, оснащенные средствами обнаружения, а также разнообразные тест-средства, в том числе индивидуального пользования. Среди простых

тест-средств особенно большое распространение получили индикаторные трубки, через которые прокачивается воздух.

В ХХІ в. актуальна другая проблема, связанная с ОВ, — проблема уничтожения их запасов. Аналитические задачи здесь заключаются:

- 1) в аналитическом обеспечении разработки технологических схем уничтожения;
- 2) контроле технологических процессов уничтожения, в том числе в аспекте обеспечения безопасности в цехах;
- 3) экологическом контроле местности, где находятся предприятия по уничтожению ОВ. Эта задача особенно трудная, поскольку в данном случае ожидаются очень низкие концентрации самих ОВ и продуктов их химической трансформации.

Другая задача военной химии — анализ ракетных топлив, а также определение их остатков на полигонах, в местах падения первых ступеней крупных ракет. Есть аналитические проблемы, решаемые в интересах военной разведки и контрразведки.

Для вооруженных сил (а также при борьбе с терроризмом) большое значение имеют обнаружение взрывчатых веществ и их идентификация. Для армии это, например, обнаружение спрятанных противопехотных мин по наличию паров ВВ над ними. Несмотря на низкое давление паров многих ВВ, эта задача, в принципе, решает-



Рис. 5.8. Передвижная военно-химическая лаборатория



Рис. 5.9. Портативные приборы, основанные на методе спектрометрии ионной подвижности, позволяют обнаруживать взрывчатые вещества (ВВ) и наркотики

ся методом газовой хроматографии. Борьба с терроризмом требует создания средств обнаружения ВВ в проезжающем автомобиле, на теле человека, особенно при проходе в метро, и т. д. Несколько легче решается проблема обнаружения закладок ВВ в багаже.

Как отмечал Х. Малисса [15], первым примером использования аналитического метода в сфере, которую сейчас называют криминалистикой, было определение доли золота в короне, произведенное Архимедом на основе свойства, ныне именуемого удельным весом. 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.

Экспертно-криминалистические лаборатории выполняют огромное число исследований, и их заключения в значительной степени способствуют эффективному проведению следствия и судебного разбирательства. Де Бьерв [16] ставил вопрос: «А не нужны ли нам юристы-химики или химики-юристы?». На этот вопрос

имеется ответ — не только нужны, но они уже есть; уж во всяком случае *juridicial chemists*, т. е. химики по образованию, ставшие и юристами по роду работы. В российском сообществе химиков-аналитиков таким специалистом был, например, доктор химических наук полковник милиции Н. М. Кузьмин, около десяти лет проработавший во Всесоюзном научно-исследовательском институте Министерства внутренних дел СССР.

Анализ криминалистических объектов имеет существенные особенности. Криминалистические лаборатории должны быть в известной мере универсальными; там приходится иметь дело с неорганическими и органическими веществами, с макросоставом и микропримесями, с массивными объектами и микропробами. Поэтому в таких лабораториях необходима разнообразная и достаточно мощная аналитическая техника, а штат должен быть укомплектован опытными специалистами.

Вот что писали об этом Л. Лейснер и Н. М. Кузьмин [17] (см. также [18]):

«В криминалистических лабораториях в качестве вещественных доказательств могут фигурировать самые разнообразные природные и промышленные объекты. В этом заключается отличие криминалистической химико-аналитической лаборатории от аналогичных подразделений, сложившихся в разнообразных сферах народного хозяйства, которым присущи характерные, специфичные объекты с более или менее постоянным ассортиментом паспортизируемых параметров и свойств. У криминалиста-аналитика задачи более обширные, разноплановые и, пожалуй, более сложные. Он определяет природу, происхождение, свойства, параметры самых разнообразных объектов — органических и неорганических, природных и промышленных, твердых и жидких, с устойчивыми и переменными свойствами и т. п., устанавливает общность сравниваемых объектов (источник происхождения и т. д.) и даже индивидуально определенный объект. Поэтому система методов, находящихся в его пользовании, должна быть широкопрофильной и содержать большее количество методов, чем в любой отраслевой аналитической лаборатории, и эффективно решать столь разнохарактерные задачи».

Анализ криминалистических объектов усложнен из-за того, что проба не только не формируется аналитиком, но часто и получена им как непредставительная (проба сформирована в момент

совершения преступления). Однако он вынужден работать с такими пробами — приходится вырабатывать специальную методологию обращения с ними.

Анализы, выполняемые для целей криминалистической экспертизы, должны быть надежными. Конечно, надежность аналитического исследования важна и во многих других областях, но результат химического анализа в криминалистике подчас определяет судьбу крупного предприятия или отдельного человека. Тот же Х. Малисса вспоминает в своей статье о тяжбе между Гринписом и «Шелл» по поводу крупной аварии с разливом нефти; тогда были плохо отобраны пробы, результаты анализов оказались неполноценными, а на их основе нужно было принимать очень ответственное судебное решение.

Какие конкретные задачи актуальны в криминалистике? Классические: след от выстрела на теле; яды в организме; краска с автомобиля; чернила на документах. Другие проблемы: обнаружение, идентификация, оценка происхождения наркотиков; метанол в спиртоводочной продукции. И многое другое.

Задача правоохранительных органов состоит в оперативном обнаружении наркотиков; их идентификацию, часто во внелабораторных, «полевых», условиях выполняют специалисты (аналитики) криминалистических лабораторий. Для этой цели создаются простые тест-средства, основанные на химических реакциях [19]; в СССР их, например, производили в Туле. Сложнее обстоит дело с дистанционным обнаружением наркотиков; из-за химического разнообразия наркотических веществ эта задача решается пока плохо. Лабораторное исследование наркотических веществ в настоящее время осуществляют хромато-масс-спектрометрическими методами [20; 21].

5.14. Космические объекты

Космические объекты, во многом близкие к геологическим, имеют не столько практическое значение, сколько научный интерес. Они включают метеориты, грунт, атмосферу и породы планет, прежде всего Венеры и Марса, комет, вещество звезд, прежде всего Солнца, вещества межпланетного межзвездного пространства. До начала космической эры информацию о составе космических

тел, главным образом звезд, получали дистанционными методами спектроскопического анализа. Совершенно новые возможности открылись с появлением спутников, обитаемых космических кораблей, включая корабли многоразового использования, с созданием посадочных аппаратов для отбора и доставки проб на Землю. Путем лабораторного анализа вещества метеоритов, которые сами доставляют себя на Землю, определяют, например, соотношение отдельных элементов и изотопов и по этим данным решают проблему, в частности, происхождения небесных тел. Лунные вещества анализировали сначала дистанционными методами, а после доставки их на Землю — в лабораторных условиях; особенностью анализа была изоляция лунных проб от земной атмосферы, чтобы не изменить содержание и формы легколетучих и окисляющихся веществ. Породы и атмосферу Венеры анализировали много раз непосредственно на планете, это же относится к породам Марса.

В апреле 2001 г. был запущен американский космический аппарат «Марс Одиссей», на борту которого находился российский аналитический прибор. Принцип его действия был основан на одном из ядерно-физических методов. Прибор регистрировал нейтроны и гамма-кванты, образующиеся при бомбардировке марсианских пород космическими лучами. Цель эксперимента — установить, есть ли на Марсе вода или, точнее, лед. Спектры нейтронов и гамма-лучей зависят от присутствия в изучаемых породах водорода, который входит в состав льда и воды. В 2002 г. было установлено, что лед на Марсе есть и его много. Он залегает в грунте на небольшой глубине — 30–60 см от поверхности и занимает огромные площади.

Затем возник вопрос: а нет ли в толщах льда живых организмов? Ведь бактерии обнаружены в антарктических льдах, в воде, питающей гейзеры, на глубине 3 км при давлении в 200 атм и температуре выше 90°C. Бактерии найдены в базальтах на глубинах в тысячи метров. Почему бы не жить микроорганизмам во льдах Марса, хотя там средняя температура –60°C? Может быть, решится, наконец, пресловутый вопрос: «Есть ли жизнь на Марсе?». Ну уж если ее нет сейчас, может быть, на планете присутствуют следы жизни прошлой? А вот очередная, снова чисто аналитическая, задача: попытаться найти на красной планете аминокислоты и нуклеиновые кислоты. В американских лабораториях занялись разработкой методов и устройств для такого анализа. Наряду с другими был создан сенсор, основанный на методе рамановской спектроскопии,

усиленной поверхностью, причем в методе анализа задействована наша старая добрая химия. Дело в том, что при разных рН аминокислоты существуют, как известно, в разных формах и эти формы дают различающиеся спектры.

Особенности «космических» аналитических работ заключаются в том, что здесь используют почти исключительно физические методы: ядерно-физические, рентгеновские и масс-спектрометрические, а также проведение анализа в автоматизированном дистанционном варианте. Именно космические исследования дали самые яркие примеры анализа на расстоянии.

Ряд аналитических проблем решается и для жизнеобеспечения обитателей космических кораблей и космических станций длительного функционирования. Длительное пребывание человека в космосе требует надежной системы жизнеобеспечения; система должна осуществлять кондиционирование и очистку воздуха, кругооборот воды и др. При создании и регулировании системы, так же как при ее функционировании в условиях космического полета, необходим аналитический контроль. Кроме того, контроль требуется при разного рода биологических экспериментах на борту космического корабля.

Некоторое время контроль осуществляли «классическим» способом: отбирали пробы, консервировали их, хранили в подходящих условиях, например в холодильнике, а исследовали после приземления корабля. Этот способ, понятно, не позволяет вносить коррективы по ходу полета, например менять условия биологического эксперимента, опыт с измененными условиями возможен лишь при следующем полете. Эксперименты стало проще проводить на Международной космической станции (МКС), которую периодически посещают американские челноки и российские космические аппараты, они забирали пробы и привозили все необходимое по ходу длительного эксперимента. Однако очевидно, что полноценный контроль должен осуществляться непосредственно на борту; лучше всего непрерывно. Это прежде всего относится к жизнеобеспечению экипажа.

В России системы жизнеобеспечения для космических полетов разрабатываются под общим руководством Института медико-биологических исследований РАН. Системы функционируют

нормально, однако аналитический контроль непосредственно на борту нуждается в совершенствовании.

Ясно, что методы и средства химического анализа давно и успешно используются в космических исследованиях, с их помощью получен огромный объем важной информации о Луне, планетах, метеоритах, кометах, межпланетном пространстве. Можно вспомнить об обнаружении молекул органических веществ в космическом пространстве и, наконец, о недавнем анализе ядра кометы.

5.15. Химический анализ в научных исследованиях

Как уже говорилось, во многих науках результаты химического анализа объектов имеют первостепенное значение.

Геохимия. На геолого-геофизическом факультете Новосибирского университета читается курс аналитической геохимии; такое же название имеет лаборатория в Институте геологии и минералогии Сибирского отделения РАН. И это словосочетание («аналитическая химия»), безусловно, имеет право на существование. Здесь мы обсудим важность химического анализа при решении проблем геохимии.

Геохимия изучает закономерности распространения, распределения и миграции элементов в природных условиях. Эта область науки прежде всего заинтересована в элементном анализе объектов, в чуть меньшей степени — в изотопном, вещественном и фазовом анализе, и только иногда здесь требуется молекулярный анализ. Объекты геохимии очень разнообразны по химической и минералогической природе, по матричному составу. Часто нужно определять большое число элементов, в том числе сильно различающихся по содержанию. В геохимии большинство исходных объектов твердые, поэтому здесь проявляется интерес к прямому анализу твердых проб, в том числе дисперсных. Из задач вещественного анализа традиционными являются задачи раздельного определения разных состояний окисления элементов, например железа. Для оценки возраста горных пород или исследования происхождения объектов бывает нужен изотопный анализ. При изучении распространения и миграции рассеянных элементов, да и в других случаях, трудно обойтись без высокочувствительных ана-

литических методов. В. И. Вернадский писал, что все элементы есть везде, речь может идти только о недостаточной чувствительности метода анализа, не позволяющего определить содержание этого элемента в изучаемой системе. Еще одно требование — обеспечение высокой производительности анализа; конечно, это требование здесь не такое жесткое, как в случае массового производственного анализа в геологической службе, но и для успешных научных исследований оно имеет значение.

Этим требованиям в наибольшей степени удовлетворяют спектрометрические методы анализа — рентгенофлуоресцентный (особенно для пороодообразующих элементов), атомно-эмиссионный с дугой, искрой, дуговым двухструйным плазмотроном, а если твердые пробы относительно легко переводятся в раствор, то прежде всего необходимы масс-спектрометрия и атомно-эмиссионная спектрометрия с использованием индуктивно связанной плазмы (ИСП). Методы с ИСП имеют и варианты с лазерной абляцией, в этом случае можно исключить перевод пробы в раствор. Методами МС-ИСП и АЭС-ИСП в настоящее время выполняется наибольшее число элементо-определений. Щелочные, щелочноземельные и некоторые цветные металлы (ртуть, медь) хорошо определяются методами эмиссионной пламенной и атомно-абсорбционной спектрометрии.

Разумеется, помимо спектрометрических, используются и другие аналитические методы, например вольтамперометрия (Cu, Pb, Cd, Zn), прямая потенциометрия (фторид), разные ядерно-физические методы (золото, уран, некоторые редкоземельные элементы).

В СССР и Российской Федерации накоплен значительный опыт по анализу геохимических объектов, есть научные центры, хорошо оснащенные и обладающие квалифицированными кадрами. Среди них Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения РАН (Иркутск), упоминавшийся Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН (Новосибирск), Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (Москва), ряд других академических учреждений, а также некоторые отраслевые институты (ВИМС, ВСЕГЕИ, ИМГРЭ, ЦНИГРИ и др.). Опубликовано много книг, посвященных анали-

зу геохимических объектов, специально для нужд геологической службы.

Если бы этот подраздел мы назвали не «Геохимия», а пошире, скажем, «Науки о Земле», то имели бы возможность сказать и о многом другом, более интересном. Например, как аналитическими методами доказывали справедливость гипотезы Нобелевского лауреата Л. У. Альвареса о причине гибели динозавров 65 млн лет назад.

Биохимия и молекулярная биология. Огромные успехи этих наук ко второй половине XX в. и началу XIX в. достигнуты в значительной степени благодаря использованию современных аналитических методов. Расшифровка геномов, решение проблем протеомики и т. д. осуществляются, как уже говорилось выше, с применением масс-спектрометрии, электрофоретических и других методов. В последние годы несколько Нобелевских премий присуждены за создание методов анализа и исследования биообъектов.

Искусствоведение. Эта область науки занимается исследованием произведений живописи, графики, скульптуры, прикладного искусства. При этом решаются различные задачи: выяснение подлинности, происхождения и возраста произведений; оценка изменений, появившихся при длительном хранении, и нынешнего состояния произведений; разгадка секретов мастерства авторов, например путем определения состава пигментов, красителей, эмалей, бумаги или стекла.

Так, с помощью аналитических и других методов была тщательно изучена картина Рафаэля «Мадонна на лугу», находящаяся в Венском музее истории искусств. Методом рентгеноспектрального микроанализа (электронного зонда) удалось решить вопрос о том, каким именно синим пигментом пользовался художник — азуридом $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ или ультрамарином $\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$, которые трудно различить по тону или форме частиц. Было установлено, что при создании этой картины художник применял ультрамарин (в то время как для «Сикстинской мадонны» он использовал оба названных синих пигмента). Между прочим, в первой половине XVI в., когда создавались эти выдающиеся произведения, ультрамарин ценился наравне с золотом.

В 1994 г. в США продавалась картина американского художника Уильяма Уолкера (1839–1921). Один из перекупщиков усомнился в под-

линности произведения и через ФБР обратился к специалисту-аналитику Дж. Мартину (кстати, основателю фирмы *Orion Analytical*). Было проведено ИК-спектроскопическое исследование красящего слоя. В этом слое был обнаружен желтый пигмент, который получил распространение с середины 40-х гг. XX в. и никак не мог быть использован Уолкером, скончавшимся в 1921 г. Картина была поддельная. Это было подтверждено также результатами рентгенофлуоресцентного исследования, которое позволило обнаружить на этой и других вызывающих сомнение картинах, приписываемых Уолкеру, цинковые белила, в то время как было известно, что художник пользовался свинцовыми. Агенты ФБР позднее обнаружили команду, которая специализировалась на изготовлении «картин Уолкера»; главарь преступной группы был арестован и осужден.

Применение рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) в случае произведений живописи затруднено из-за многослойности красящего слоя, а многие пигменты содержат в своем составе одни и те же элементы, например медь или железо. Однако и при изучении картин метод обеспечил немало важных решений.

Рентгеновские методы, в том числе рентгеноспектральный микроанализ и РФА, широко применяют при оценке подлинности, при датировке, выяснении места изготовления и т. д. произведений из стекла, керамики или металлов и сплавов.

Под действием атмосферных осадков и воздуха со временем составы на поверхности стекла, например в витражах, изменяются: в них уменьшается содержание натрия и кремния, увеличивается содержание элементов, присутствующих в воздухе (углерода, хлора, серы). Удобным методом для изучения таких изменений является масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ). Наряду с другими методами анализа поверхности метод МСВИ был применен при исследовании ряда объектов, имеющих большую историческую и культурную ценность.

Различные аналитические методы, особенно элементный анализ органических веществ и хроматографию, применяют при изучении причин и степени деструкции бумаги. Например, зеленые пигменты на основе меди способствуют разрушению целлюлозы за счет каталитического действия меди. Спектрометрические и другие методы применялись при исследовании пигментов, исполь-

зованных при отделке бюста Нефертити. Примером активного привлечения аналитических методов, наряду с другими методами, для решения задач датирования и оценки подлинности произведений является детальное исследование Туринской плащаницы; его результаты широко освещались в печати.

Хранившаяся в одном из итальянских музеев бронзовая скульптура в результате химического анализа бронзы была признана греческим оригиналом, а не копией, изготовленной в Риме, как считалось ранее. Примеров можно привести множество.

5.16. Аналитическая химия элементов

Химические элементы здесь не объекты анализа, а аналиты. Есть специалисты по аналитической химии отдельных элементов или их групп, например редкоземельных или платиновых; по аналитической химии элементов пишутся монографии. Вероятно, это вполне оправдано, что можно продемонстрировать на примере платиновых металлов.

Платиновые металлы. Основные особенности элементов платиновой группы, определяющие их аналитическую химию, — это наличие нескольких степеней окисления, высокая склонность к комплексообразованию, кинетическая инертность многих комплексов и устойчивость их различных изомеров, образование полиядерных соединений, летучесть некоторых соединений, наличие у ряда элементов изотопов, сильно поглощающих нейтроны, неомогенное распределение в природных объектах. Эти и другие свойства платиновых металлов используются или, по крайней мере, учитываются при разработке методов определения элементов данной группы. В целом аналитическая химия платиноидов достаточно разработана; большой вклад в эту область внесли советские и российские ученые. Многие лабораторные методы разложения анализируемых объектов, разделения смесей платиновых элементов, концентрирования их малых количеств были использованы при решении технологических задач выделения и аффинажа (очищения) этих металлов.

Однако практика постоянно выдвигает новые проблемы.

Одна из них — проблема определения платины и ее спутников в геологических объектах с высоким содержанием углерода, особенно в черносланцевых породах. Многие черные сланцы представляют большой интерес как весьма богатое золотосодержащее сырье. Были данные, указывающие на присутствие в некоторых сланцах и значительных количеств платиновых металлов. Между тем получить однозначные, надежные сведения о концентрации платиноидов в черных сланцах долго не удавалось. Результаты анализов, выполняемых на протяжении десятка лет в различных лабораториях, резко расходились, буквально на несколько порядков. Это относилось, например, к данным о месторождениях «Наталка» в Магаданской области и «Сухой Лог» в Иркутской области.

Дело, по-видимому, было в способе разложения анализируемых пород. Возможно, что при высокотемпературном разложении руд платина и ее спутники образуют летучие соединения и теряются. Кроме того, возможна сорбция определяемых элементов на неразложившейся части сланцев. Во всяком случае, немногочисленные результаты прямых (без перевода в раствор) анализов указывали на высокие содержания платины; к таким же выводам приводили и анализы с разложением пород, если эта операция выполнялась с соблюдением мер предосторожности, не допускающих улетучивания элементов и сорбции на остатках.

Задача, о которой идет речь, очень важна не только с профессиональной точки зрения. Она важна для государства: ценность, например,

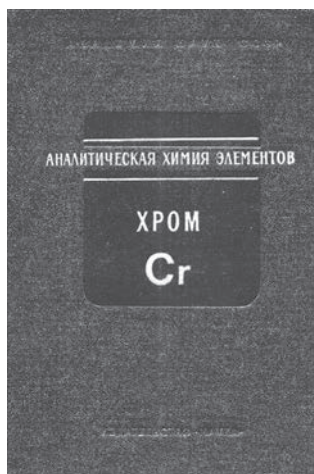


Рис. 5.10. Обложка одной из монографий серии «Аналитическая химия элементов»

крупнейшего золоторудного месторождения «Сухой Лог» зависела, как считалось, от того, содержит ли оно промышленные запасы платины и ее спутников или нет.

Редкоземельные элементы. Для элементов этой группы главные аналитические задачи заключаются в том, чтобы обеспечить возможность разделения элементов и прямого определения одних элементов в присутствии других. В принципе, обе задачи так или иначе решаются, но движение вперед здесь и сейчас необходимо.

Серия монографий. В период 1960–1990 гг. Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР осуществил выпуск приблизительно 50 томов серии «Аналитическая химия элементов». Каждый том был посвящен либо одному элементу, либо (реже) группе элементов.

Литература

1. Карпов Ю. А., Савостин А. П., Сальников В. Д. Аналитический контроль в металлургическом производстве: учеб. пособие. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 352 с.
2. Энслин Ф. Анализ металлов. Пробоотбор: справочник: пер. с нем. / под ред. В. Г. Мизина и Р. Б. Кричевец. М.: Металлургия, 1981. 328 с.
3. Ноллет Л. М. Л. Анализ воды: справочник: пер. с нем. / под ред. Е. Л. Пролетарской, И. А. Васильевой. М., 2012. 920 с.
4. Другов Ю. С., Родин А. А. Пробоподготовка в экологическом анализе. Практическое руководство. 3-е изд., доп. и перераб. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 855 с.
5. Беклемишев М. К., Иванов В. М., Мугинова С. В. и др. Объекты окружающей среды и их аналитический контроль. В 2 кн. Кн. 2. Методы анализа объектов окружающей среды: учеб. пособие / под ред. Т. Н. Шеховцовой. Краснодар: Типография «Арт-Офис», 2007. 380 с.
6. Цюпко Т. Г., Дмитриенко С. Г., Темердашев З. А. и др. Объекты окружающей среды и их аналитический контроль. В 2 кн. Кн. 1. Объекты окружающей среды. Методы отбора и подготовки проб. Методы разделения и концентрирования: учеб. пособие / под ред. Т. Н. Шеховцовой. Краснодар: Типография «Арт-Офис», 2007. 348 с.
7. Евтушенко Ю. М., Иванов В. М., Зайцев Б. Е. и др. Методы определения функциональных групп в органических соединениях (функциональный анализ). М.: РУДН, 2009. 239 с.

8. Анализ нефтепродуктов. Методы, их назначение и определение / ред. С. Дж. Ранда и др.; пер. с англ., под ред. Е. А. Новикова и Л. Г. Нехамкиной. СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. 664 с.
9. *Снейт Дж. Г.* Анализ нефти: справочник: пер. с англ. / под ред. Л. Г. Нехамкиной и Е. А. Новикова. СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. 480 с.
10. *Analyt. Sciences.* 2005. Vol. 21. P. 625.
11. Химический анализ в медицинской диагностике (Проблемы аналитической химии. Т. 11) / под ред. Г. К. Будникова. М.: Наука, 2010. 504 с.
12. Фармацевтический анализ (Проблемы аналитической химии. Т. 16) / под ред. Г. К. Будникова. М.: Курс, 2013. 778 с.
13. Аналитическая химия и контроль качества лекарственных средств. В 3 т. / под ред. В. П. Георгиевского. Харьков: Изд. НТМТ, 2011. Т. 1. 464 с. Т. 2. 474 с.; Т. 3. 520 с.
14. *Process Analytical Technology. Spectroscopic Tools and Implementation Strategies for the Chemical and Pharmaceutical Industries.* Ed. by K.A. Bakeev. Oxford: Blackwell Publ., 2005. 451 p.
15. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. Vol. 364. P. 189.
16. *De Bierre P.* Accreditation and Quality Assurance. 1997. Vol. 2. P. 176.
17. *Лейснер Л., Кузьмин Н. М.* Аналитическая химия в криминалистике. М.: Изд. ВНИИ МВД СССР, 1980. 20 с.
18. *Лейснер Л., Буйташ П.* Химия в криминалистике: пер. с англ. М.: Мир, 1990. 302 с.
19. *Симонов Е. А.* Экспресс-обнаружение наркотиков // Внелабораторный химический анализ (Проблемы аналитической химии. Т. 13). М.: Наука, 2010. С. 312–341.
20. *Руденко Б. А., Коваленко А. Е., Галузник К. А.* и др. Химико-аналитическое определение наркотиков и допинговых средств. М.: Изд. дом «Нарконет», 2007. 368 с.
21. *Савчук С. А., Григорьев А. М.* Хромато-масс-спектрометрический анализ в наркотической и токсикологической практике. М.: ЛЕНАРД, 2013. 224 с.

Глава 6

НОВЫЕ ВИДЫ АНАЛИЗА ДЛЯ РЕШЕНИЯ НОВЫХ ЗАДАЧ



6.1. Вводные замечания

В этой главе рассмотрены некоторые виды анализа, необходимые для решения важных практических задач.

Речь пойдет о локальном («распределительном») анализе, анализе без разрушения анализируемого объекта, дистанционном анализе, анализе непрерывном, в том числе в потоке, о внелабораторном анализе и вещественном анализе. Кроме того, здесь же мы обсудим пути автоматизации и математизации анализа, распознавание образов с отказом от обычного покомпонентного анализа. Некоторая искусственность выделения этих тем следует из наличия других, тоже весьма актуальных проблем, например, при многокомпонентном анализе, анализе сложных смесей (с разделением компонентов и без него).

6.2. Локальный анализ

Локальный («распределительный») анализ дает ответ на вопрос «где?», позволяет выявить «географию», распределение компонентов в образце. Известный пример — распределение вредных примесей, например меди, в полупроводниковом кремнии. Для этого монокристаллический кремний подвергают послойному анализу с разрешением 1 мкм или существенно лучшим.

Другая важная практика локального анализа — исследование поверхностей, например, для оценки распределения отдельных элементов и их соединений. При этом задача может усложняться из-за необходимости определения форм существования элемен-

тов и их состояния окисления, природы связей и т. д.; здесь аналитические задачи сопряжены с задачами физико-химическими и физическими. Заказчиками таких исследований могут быть материаловеды и многие другие специалисты.

Еще одно традиционное направление локального (распределительного) анализа — исследование геологических объектов, что существенно для геологов, геохимиков, специалистов по обогащению полезных ископаемых и др. Например, часто анализируют мелкие включения минерала в горной породе.

Задачи распределительного анализа в настоящее время решаются главным образом физическими методами. Среди них едва ли не основное место принадлежит рентгеноспектральному микроанализу (электронным зондам; см. рис. 6.1). Для этой цели выпускаются различные приборы (либо приставки к современным электронным микроскопам). Кроме того, при проведении локального анализа используют рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС, ESCA), оже-спектроскопию, масс-спектрометрию вторичных ионов (ВИМС, SIMS). Современные приборы

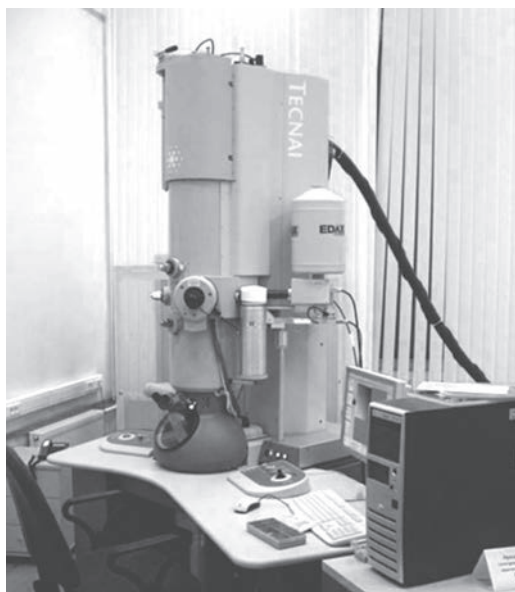


Рис. 6.1. Рентгеноспектральный микроанализатор

позволяют не только анализировать «точку», но и сканировать поверхность и визуализировать картину распределения элемента на поверхности, давая изображения, как на экране телевизора.

В 60–80 годы XX в. послойный анализ, особенно полупроводников, проводили иначе: кислотами стравливали тонкие слои образца, и полученные растворы анализировали разными методами («как обычно»).

6.3. Дистанционный анализ

Под дистанционным химическим анализом (*remote analysis*) понимают анализ в условиях, когда объект исследования и оператор или система регистрации удалены друг от друга. Средства анализа — приборы — могут находиться и при объекте, и при операторе. Обмен информацией между объектом и оператором происходит разными способами: визуально, по проводам, волоконно-оптическим каналам, по радио и т. д. Расстояния при передаче информации также варьируют от нескольких десятков сантиметров (при обнаружении взрывчатых веществ в аэропортах) до нескольких километров (при анализе глубинных океанических вод или контроле промышленных выбросов из заводских труб) и даже до миллионов световых лет (изучение объектов Вселенной).

Потребности в дистанционном химическом анализе постоянно растут, что связано с увеличением числа опасных производств, необходимостью контроля воздуха над предприятиями или на городских улицах, развитием космических исследований и т. д.

Анализ на расстоянии возможен прежде всего при использовании инструментальных методов. Самыми распространенными для дистанционного анализа являются спектрометрические методы. Еще в XIX в. этими методами на Солнце, как известно, был открыт гелий, с тех пор на этом пути сделано много других открытий, вплоть до обнаружения молекул органических веществ в межзвездном пространстве. До запуска искусственных спутников и других космических аппаратов спектральные приборы всегда находились на Земле, при операторе. Впоследствии аналитическими приборами оснащали уже космические аппараты; при этом наряду с оптическими спектральными используют рентгенофлуоресцент-

ные, а также масс-спектрометрические, радиометрические и другие приборы. Подобные исследования Луны, Венеры, Марса были выполнены «на месте»; результаты этих анализов передавались на Землю средствами телеметрии. Дистанционными методами изучают озонный слой в стратосфере, в том числе «озоновые дыры».

Есть, однако, немало примеров сугубо «земных» дистанционных анализов. Прежде всего это работа с токсичными, радиоактивными, высокотемпературными, дурно пахнущими и другими объектами, непосредственный контакт с которыми нежелателен или невозможен. Например, Д. Стэдмэн из Денверского университета создал прибор, позволяющий определять оксид углерода в автомобильных выхлопах проезжающих мимо машин; водители этих транспортных средств даже не знают, что такой анализ проведен. Обнаружение наркотиков и взрывчатых веществ при таможенном контроле и контроле безопасности полетов — очень важные задачи, решаемые при использовании дистанционных методов. Надо признать, что пока последние задачи лучше всего решают собаки, хотя существуют, конечно, и инструментальные методы. Дистанционные средства важны для проверки международных соглашений по контролю над вооружениями; требуется, например, создание нового оборудования для непрерывного анализа выбросов военных химических заводов.

Из спектрометрических методов дистанционного анализа существенное место должны были бы занять лидары — лазерные спектральные приборы, позволяющие осуществлять анализы на удаленных расстояниях. Во всяком случае они кажутся удобными для контроля воздуха вдоль транспортных магистралей или выбросов из заводских труб.

Лидары (Light Detection And Ranging — LIDAR), или лазерные радары, разрабатывались для изучения удаленных предметов и атмосферы. При зондировании атмосферных слоев на определенном расстоянии от земной поверхности короткими лазерными импульсами отраженный сигнал регистрируется с временным разрешением. По длительности задержки отраженного сигнала можно определить расстояние до зондируемого слоя. В отсутствие естественных топографических отражателей (облака, лес, горы, здания) на приемное зеркало лидара попадает отраженное лазерное излучение, измененное при прохождении атмосферного слоя.

Типичными объектами аналитического применения лидаров являются атмосферные NO , NO_2 , CO , CO_2 , O_2 и другие газы. Сообщалось об определении с помощью лидаров озона в высоких слоях атмосферы. Однако массового распространения лидары не получили, несмотря на довольно широкие исследования в этой области и инженерно-конструкторские работы по созданию таких приборов. На развитие лидаров потрачены большие деньги и много сил, в результате были созданы довольно совершенные мобильные комплексы. Но, помимо высокой стоимости аппаратуры и высоких требований к персоналу, методика анализа, основанная на лидарах, имеет ряд принципиальных ограничений. Главные из них — нестационарные условия в атмосфере, существенно влияющие на распространение как зондирующего луча, так и отраженного излучения, и связанная с этим неоднозначность извлекаемой информации, затруднения при градуировке сигналов в терминах концентраций. Эти серьезные ограничения не позволили лидарам занять свое место в рутинном анализе. И хотя о лидарах охотно писали научно-популярные журналы, а иногда и газеты, большинство разработок осталось, по-видимому, на уровне единичных экземпляров, штучных изделий, используемых скорее для научных исследований, чем в массовом анализе.

В России научная и техническая разработка лидаров велась, например, в Институте оптики атмосферы РАН (г. Томск) и в Институте спектроскопии РАН (г. Троицк, Новая Москва). Работы в этой области продолжаются. Единичные экземпляры созданных устройств были проданы заинтересованным организациям. Однако и в настоящее время одним из факторов, препятствующих более широкому использованию лидаров, является их дороговизна.

Создаются приборы для дистанционного определения содержания не только загрязняющих компонентов атмосферы, но и ряда соединений, важных для медицинской диагностики, контроля, хранения и применения токсичных и опасных веществ и т. д. В России разработкой таких измерителей занимаются в Физическом институте РАН, Институте общей физики РАН.

Есть, конечно, много разных приложений дистанционного анализа. К сожалению, чаще всего решается конкретная прикладная задача, общая же методология анализа на удаленных расстояниях практически не разрабатывается. Дистанционный анализ должен быть выделен в отдельное направление аналитической химии и развиваться независимо от прикладных запросов.

6.4. Непрерывный анализ

Непрерывный анализ существует в нескольких вариантах. В одном из них непрерывно анализируют неподвижную пробу с целью, например, контроля технологического процесса в реакторе. В другом варианте проводится анализ перемещающейся пробы — руды на ленте транспортера, газа в трубе, воды в реке. Этот второй вариант называют *анализом в потоке*; он особенно широко применяется в газовом анализе.

Анализ движущейся пробы выполняют также в потоке, который создается самим аналитиком; поток здесь нужен не более как средство анализа. В этом случае говорят о *проточном анализе*. Еще раз: анализ в потоке — это когда поток существует сам по себе, проточный анализ — когда аналитик сам создает поток, как в случае хроматографии, капиллярного электрофореза, проточно-инжекционного анализа [1]. Так сложилось, что хроматографию и капиллярный электрофорез к проточным методам не относят (хотя по сути они таковые); обычно термином «проточный метод» называют непрерывный проточный анализ, проточно-инжекционный, последовательный инжекционный анализ и другие похожие методы.

Проточный химический анализ [2] чаще всего применяется при осуществлении различных методов анализа (фотометрических, электрохимических и др.) с целью их автоматизации. К тому же устройства для проточного анализа удобны и полезны при некоторых подготовительных операциях: вводе реагентов, разделении веществ, концентрировании микрокомпонентов и др.

В этом разделе непременно нужно упомянуть химические сенсоры, о которых уже было многое сказано в данной книге. Это и многочисленные газовые сенсоры, основанные на разных принципах, и ионоселективные электроды, и хроматографические детекторы. К химическим сенсорам мы еще раз вернемся, когда будем говорить о приборах.

6.5. Вещественный анализ

Иногда высказывают мнение, что проблемы валового (суммарного) анализа веществ на примеси в основном решены и что теперь следует обратить большее внимание на обнаружение и опреде-

ление отдельных химических и физических форм компонентов. Эта область обозначается английским словом *speciation analysis*, а по-русски — это вещественный анализ.

Как все знают, ртуть токсична. Для здоровья опасны пары металлической ртути; ничего хорошего не сулят и катионы ртути, находящиеся в воде. Однако в природных водах растворенная ртуть может существовать не только в виде катиона двухвалентной ртути: образуются комплексы с природными веществами, часто ртуть существует в виде метил- и диметилртути. Метилртуть намного токсичнее катионов ртути. Ясно, что определение валового содержания ртути в воде дает информацию неполную, ущербную, нужно знать содержание разных форм.

Но это ведь только химические формы ртути; ртуть может существовать в виде коллоидов или взвешенных частиц.

Вещественный анализ таких систем выполнить непросто, не только потому что разные формы следует разделить и каждую определить подходящим методом анализа. Нужно знать или хотя бы предполагать, что именно искать; иметь представление о возможных взаимных переходах форм друг в друга, иначе даже в процессе отбора или первичной обработки пробы мы можем сместить равновесие, изменить соотношение форм компонента.

В случае элементного анализа часто необходимо выяснить долю разных состояний окисления. Типичная задача — определение железа (III) и (II) в геологических объектах. Когда были открыты вещества керамической природы, обладающие свойством высокотемпературной сверхпроводимости, возникла задача определения степени окисления меди в этих веществах. Классическая проблема в цветной металлургии — установление соотношения оксида и сульфида, например, той же меди.

Выбор методов и средств для вещественного анализа определяется, конечно, аналитической задачей и анализируемым объектом. При работе с твердыми образцами, особенно при анализе *on site* («на месте»), без разрушения пробы, наибольшие возможности предоставляют современные физические методы. Геохимикам много информации дает рентгеновский микроанализ (электронный зонд), но, правда, с его помощью чаще решают задачу фазового анализа. Иными словами, выявляют соединения, образующие

отдельные фазы, включения. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ЭСХА) позволяет изучать ближайшее окружение интересующего нас атома, его состояние окисления. Более традиционный путь вещественного анализа твердых образцов — избирательное растворение, выделение одной из форм или последовательно нескольких; после чего для определения используют обычные методы. В случае анализа жидких объектов, например различных вод, обычно прибегают к фракционированию. Отделяют взвешенные частицы, выявляют коллоидные формы, разделяют соединения, находящиеся в истинно растворенном состоянии.

Однако будущее, видимо, за методами прямого анализа. Иногда метод ядерного магнитного резонанса позволяет определить тип соединения и оценить концентрацию. Для элементного вещественного анализа очень полезна инверсионная вольтамперометрия (см. рис. 6.2).

Когда в Бангладеш, Китае и других странах обнаружили массовое загрязнение колодезной воды мышьяком природного происхождения, встала задача оперативной разработки относительно простых и недорогих методов определения этого элемента в воде. Такие методы и соответствующие приборы были довольно быстро созданы, причем разные, основанные на различных принципах. Речь прежде всего шла об определении общего содержания мышьяка, хотя уже тогда было известно, что мышьяк(III) и мышьяк(V) сильно различаются по токсичности.

Поэтому аналитики активно продолжали работу по созданию методов обнаружения и определения различных форм этого элемента, причем имеются в виду не только различные состояния окисления. Продолжались и токсикологические исследования, при этом была обнаружена различная



Рис. 6.2. Прибор для инверсионной вольтамперометрии. На таком приборе можно осуществить вещественный анализ

способность арсената, арсенита и других форм мышьяка проникать через кожу. Те, кто работает на рисовых чеках, постоянно соприкасаются с водой, в том числе и содержащей мышьяк. Было установлено, что арсенит проникает через кожу значительно быстрее арсената; еще быстрее это делает диметиларсиновая кислота и мышьяксодержащие сахара. Для определения различных форм мышьяка используют разные методы — спектроскопические, электрохимические и др.

6.6. Внелабораторный анализ

Химический анализ все чаще осуществляют там, где находится анализируемый объект, а не в стационарной лаборатории. «Уход» из лаборатории — одна из тенденций развития химического анализа, что обусловлено непрерывным ростом потребностей во внелабораторном анализе и быстрым увеличением возможностей для осуществления такого анализа [3].

Уже созданы подвижные лаборатории, где используются главным образом обычные методики и практически те же аналитические приборы, что и в стационарных лабораториях. Приборы только иногда модернизируют, чтобы сохранить надежность их работы в условиях движения.

Более массовый внелабораторный анализ обеспечивается портативными приборами, например, типа ртутного анализатора российской фирмы «Льюмэкс» (не очень маленькие и легкие, масса 8–12 кг, но их можно носить на себе), и мини-анализаторы газов, в том числе растворенного в воде кислорода (масса до 0,5 кг, стоимость обычно не выше 500 долл США). Мини-анализаторов, особенно газоанализаторов, создано много, по размеру они немного больше мобильного телефона. Мини-анализаторы очень просты в использовании, работа с ними не требует квалификации. Предназначенные чаще всего для определения одного вещества в данной среде (воздух, вода) они не нуждаются в соблюдении методики — она исходно заложена в приборе при его изготовлении, по этой же причине они почти всегда не нуждаются и в градуировании. В портативных приборах обработка аналитического сигнала достигается обычно нажатием одной кнопки, после чего на небольшом жидкокристаллическом дисплее сразу же появляется результат анализа — содержание вещества в нужных единицах, например в

процентах. Некоторые приборы могут работать в непрерывном режиме, если при небольшом времени отклика обратимо реагируют на изменение содержания вещества. Такие устройства — сенсоры — особенно важны, например, в условиях угольных шахт или в опасных цехах заводов. Есть приборы, аккумулирующие аналитические сигналы от определенного вещества; эти приборы используют в качестве дозиметров.

Для многокомпонентного анализа используют небольшие переносные приборы рентгенофлуоресцентного анализа, портатив-



Рис. 6.3. Мобильная экоаналитическая лаборатория



Рис. 6.4. Внешний вид мини-анализаторов

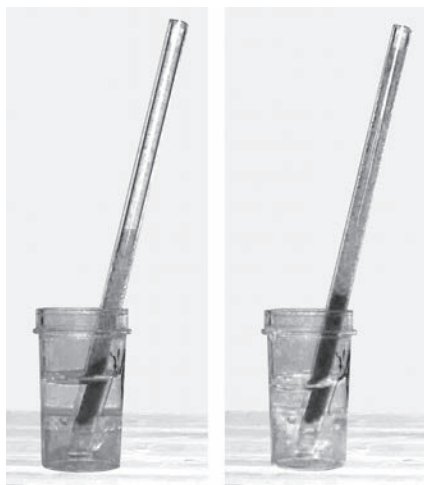


Рис. 6.5. Среди тест-средств оперативного внелабораторного анализа весьма удобны индикаторные трубки

ные газовые и жидкостные хроматографы и некоторые другие приборы, например мини-фотометры или рефлектметры.

В массовом внелабораторном анализе важную роль играют химические и биохимические тест-средства. По сравнению с мини-анализаторами тест-средства более простые в использовании и еще более дешевые. Бумажные полоски, индикаторные трубки, таблетки, ампулы и другие тест-средства химического анализа по мере совершенствования с целью повышения селективности и увеличения точности определений получают все более широкое распространение. Нередко хороший экспресс-тест надо «узаконить», т. е. включить в нормативные документы на правах допущенного, рекомендуемого или даже обязательного средства анализа. Агентство по охране окружающей среды США активно включает тест-средства, особенно иммунотесты, в инструкции и другие нормативные документы.

6.7. Автоматизация анализа

С автоматизацией связаны существенные изменения, которые можно наблюдать в аналитической химии.

Необходимо различать анализ разнохарактерных проб, осуществляемый, например, для научных целей, и массовый анализ однотипных образцов при контроле производства, окружающей среды, в медицине. В первом случае анализ осуществляется на сложных, достаточно универсальных аналитических приборах, иногда автоматизированных, чаще нет, если требования по автоматизации не обострены практикой. Другое дело — рутинный каждодневный анализ серийных проб, например водопроводной воды, технологического раствора, металла или удобрения. В этом случае автоматизация прямо-таки необходима, она не только ускоряет анализ, высвобождает лаборантов, уменьшает трудоемкость, делает работу не столь однообразной, но подчас приводит к получению более точных и воспроизводимых результатов, в частности благодаря исключению субъективных факторов.

Автоматизацией лабораторного анализа занимаются давно, и здесь были достигнуты значительные успехи, преимущественно это относилось к заключительной стадии анализа — собственно определению, измерению аналитического сигнала, а позднее и к обработке данных. Начальные стадии анализа, т. е. отбор пробы и пробоподготовка, очень долго не поддавались автоматизации. На стадии пробоподготовки происходит разложение пробы, разделение смесей, концентрирование определяемых компонентов, маскирование и т. п.; это очень важная, но трудоемкая стадия, при которой из-за субъективных факторов могут ухудшаться метрологические характеристики анализа.

Одно время казалось, что в перспективе автоматизация анализов будет связана с лабораторными роботами. Однако этот путь в настоящее время уже не кажется магистральным из-за трудности перестраивания программного обеспечения робототехники и высокой стоимости этих устройств. В массовом лабораторном анализе намного более применимо использование проточных методов анализа. Например, непрерывный проточный анализ получил очень широкое распространение в агрохимической службе, особенно для анализа почв. Позднее массовое применение в разных сферах ожидало проточно-инжекционный анализ. В химической и нефтехимической промышленности ряд процессов контролируют с помощью автоматизированных промышленных газовых хроматографов. В металлур-

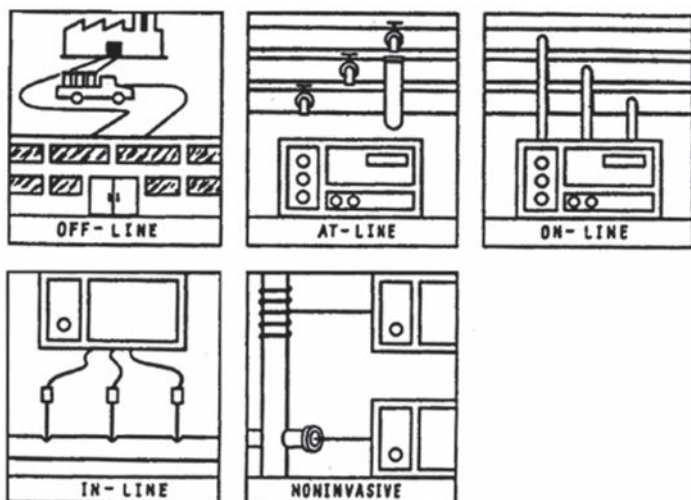


Рис. 6.6. Способы осуществления контроля технологических процессов. *Off-line*: пробу отбирают, доставляют в лабораторию; *at-line*: отбирают дискретные пробы, анализируют их обычными методами с помощью находящихся неподалеку приборов (в цехе); *on-line*: проба отводится в прибор байпасными устройствами; *in-line*: пробы вообще не отбираются, датчики введены в поток; *non-invasive*: датчик непосредственно не взаимодействует с анализируемой средой, это бесконтактный способ

гической промышленности стараются максимально автоматизировать атомно-эмиссионный и рентгенофлуоресцентный анализы.

6.8. Миниатюризация

Речь здесь идет не столько о проблеме и не столько об острой потребности, сколько о четко выраженном направлении развития анализа, причем не только за последние годы; стремление к миниатюризации прослеживалось всегда. Еще в 1940–1950-е гг. даже в классическом качественном анализе вместо традиционных макрометодов внедрялись полумикрометоды. В элементном органическом анализе существенное уменьшение навески было реализовано еще в 1910–1920-х гг. (Ф. Прегль).

Процесс миниатюризации наглядно проявляется в постепенном уменьшении габаритов аналитических приборов. Почти не

осталось напольных приборов (кроме самых сложных), почти все массовые аналитические приборы настольные. Многие фирмы выпускают портативные («ручные») фотометры и ионометры; появились даже компактные масс-спектрометры; известны многочисленные малоразмерные газоанализаторы; для контроля газов выпускаются разнообразные очень компактные сенсоры. В числе относительно новых достижений в направлении миниатюризации — концентрирование микрокомпонентов в микромасштабе: твердофазная микроэкстракция, микрожидкостная экстракция в каплю и другие способы. Созданы микроварианты проточных методов анализа, развиваются микроварианты хроматографии.

Особое место занимают микрофлюидные системы, используемые при реализации различных методов анализа жидкостей, прежде всего в капиллярном электрофорезе. Этому направлению миниатюризации посвящается много публикуемых работ, конференций, специальный журнал *Lab-on-a-Chip*, книги [4].

Что дает миниатюризация? Снижается расход реагентов, самих анализируемых веществ, разных вспомогательных веществ, начиная с воды; уменьшается потребление электроэнергии; экономится рабочее место, облегчается транспортировка. При малых объемах систем быстрее достигается химическое и физическое равновесие и как следствие увеличивается производительность анализа.

См. также книгу [5].

6.9. От покомпонентного анализа к оценке интегральных показателей и общему образу объекта

Информация, которую потребители получают из аналитических лабораторий, осуществляющих массовые анализы, должна быть по возможности качественной (надежной), оперативной, недорогой и выдаваться в простой форме, понятной заказчику. Наблюдается тенденция к получению обобщенной информации и отказу от дифференцированной, конкретизированной. Этой цели служат так называемые *интегральные показатели* *.

* Иногда различают интегральные и обобщенные показатели. Для удобства рассмотрения здесь это деление не проводится.

Для оценки принадлежности изучаемого объекта к определенной группе веществ, его особенностей и потребительских свойств, уровня качества или безопасности можно не проводить традиционный анализ — качественный и количественный, т. е. определять состав объекта в классическом понимании слов «анализ» и «состав» не обязательно. Исследуемое вещество, материал, пищевой продукт и т. д. можно характеризовать, определяя как раз его интегральные показатели. Таких показателей много, их определяют давно и в больших масштабах.

Интегральные показатели используют при анализе объектов окружающей среды, пищевых продуктов, медицинских, промышленных и сельскохозяйственных объектов. Широко известны, например, показатели, применяемые при контроле объектов окружающей среды, — химическое и биохимическое потребление кислорода (ХПК и БПК соответственно), общий органический углерод, общее содержание летучих органических веществ, фенольный индекс, общая токсичность воды, суммарное содержание тяжелых металлов, общее содержание углеводов в почве и др. Для анализов и контроля пищевых продуктов значение имеют общее содержание белка, жирность молока, антиоксидантная активность, суммарное содержание жирных кислот, оценка степени свежести яблочного сока, характеризующая отношением содержания *L*-яблочной кислоты к общему содержанию яблочных кислот. В нефти определяют общее содержание ароматики, в углях — зольность. Можно привести и много других примеров.

Несмотря на то что оценка интегральных показателей уже давно делается и много лет назад приобрела «права гражданства» в аналитическом контроле, практически отсутствуют общая концепция интегральных показателей, их общая методология, эти вопросы не освещаются в учебниках и учебных пособиях. Между тем фактически мы имеем дело со становлением новой, точнее еще одной, парадигмы химического анализа и аналитического контроля.

По некоторым оценкам, интегральные показатели составляют едва ли не половину сведений, реально необходимых потребителям для принятия обоснованного решения. На получение таких данных ориентированы многие простые и экспрессные методы анализа. Приблизительно пятая часть стандартизованных мето-

дик нацелена на то же. Интегральные показатели, часто это безразмерные величины, характеризуют группу соединений сходной природы (строения), например полихлорбифенилы, жиры, полифенолы, или группу соединений со сходными свойствами — антиоксиданты, токсиканты, легколетучие органические вещества и т. п. Контролируемая группа может включать разное число соединений — от многих тысяч, как, скажем, при оценке загрязнения почвы нефтепродуктами, до всего нескольких; пример последней ситуации — определение общего содержания ртути в природной воде.

Интегральные показатели можно определять любыми аналитическими методами и средствами. Для этого прежде всего могут быть использованы обычные инструментальные методы — спектрофотометрия в видимой и УФ-областях, флуориметрия, атомно-спектрометрические, хроматографические или электрохимические методы. Например, для оценки антиоксидантной активности пищевых продуктов часто используют электрохимические методы. Для получения интегральных показателей также можно привлечь и другие аналитические средства, такие как химические сенсоры и тест-средства. Все они вполне соответствуют практике получения общей информации рассматриваемого типа.

Интегральные показатели формируются по-разному. Методы одной группы дают один аналитический сигнал, в который каждый компонент системы вносит свой вклад, причем в различной степени. Такую картину имеют при скрининге тяжелых металлов в воде с использованием флуориметрического метода. Методы другой группы продуцируют определенный сигнал от каждого компонента, и для получения интегрального показателя эти сигналы должны быть дополнительно обработаны. Последний случай используется в системах «электронный нос» и «электронный язык», когда определенные сигналы компонентов, фиксируемые, например, ионоселективными электродами, обрабатываются математическими методами, например с использованием искусственных нейронных сетей. Иногда обработка заключается в простом сложении сигналов, как в случае определения суммарного содержания углеводородов в воздухе, или основана на получении отношения сигналов (например, в упоминавшемся выше определении каче-

ства яблочного сока измеряется относительный сигнал от одного оптического изомера к сумме изомеров).

По договоренности интегральный показатель может быть безразмерным; при этом формируется шкала для оценки различных образцов, например, пиво оценивают по его «горькости». В других случаях выбирают одно соединение из группы и используют его как стандартное вещество для градуирования; например, глюкоза — стандарт для группы сахаров. Если соединения интересующей нас группы содержат один и тот же элемент, самое простое — определять концентрацию этого элемента. Известный пример — определение общего содержания углерода в воде (Total Organic Carbon — TOC). При оценке ХПК результат выражают в мг O_2/H_2O (миллиграммы кислорода на литр воды); кислород расходуется на окисление всех окисляемых веществ.

Испанский аналитик М. Валкарсель назвал градуирование при определении интегральных показателей «черной дырой» в метрологии химического анализа. Может быть, это преувеличение, но на практике при градуировании действительно возникает множество проблем. Есть, правда, методы, как бы не требующие градуирования, например гравиметрические методы при определении общего содержания клетчатки в пищевых продуктах и в других объектах (гравиметрия — абсолютный метод анализа). В случае же методик, требующих градуирования, «стандартом» может быть произвольный параметр, установленный законодательно; по нему и «равняются». В титриметрических методах стандартное вещество может не включать ни одного компонента из целевой группы; титриметрическими методами определяют общий белок в кормах для животных, общую кислотность, ХПК в воде и т. д.

А. М. Воронцов предложил для объектов окружающей среды новый интегральный показатель — показатель озонохемилюминесценции. Для этого органические вещества, например, в воде окисляют озоном, при этом возникает хемилюминесценция, общая интенсивность которой служит интегральным показателем. Этот показатель применен при исследовании состояния пресных и морских вод, а также к талым водам снежного покрова.

Воронцов развивает и общую методологию интегральных показателей. Приведем отрывок из его доклада.

«Применяемые до настоящего времени способы оценки качества атмосферы, гидросферы и почвогрунтов основаны на сопоставлении в отдельных точках химического состава, физических свойств и микробиологических характеристик с соответствующими регламентированными показателями качества объекта контроля. То есть сложилась система покомпонентных (попарных) оценок, где единичные оценки по большому числу исходных характеристик сопоставляются с некоторыми уровнями и нормами, предельными концентрациями и т. п.

Этот традиционный подход приводит к получению огромных массивов информации, осмысление и сопоставление которых находятся за пределами возможностей человека и [которые], соответственно, мало-пригодны для принятия обоснованного оперативного решения.

Альтернативой является многокритериальная оценка состояния природных объектов, предполагающая необходимость проведения процедуры свертывания информации и исключение размерности получаемых величин. Как правило, свертывание информации представляет собой целенаправленный процесс, базирующийся на четко сформулированных принципах выбора или конструирования наиболее информативных переменных — индексов состояния (качества)...

...Складывается методология аналитической оценки природных объектов как по их функционированию, так и по степени загрязненности, основанная на обобщенных показателях состояния, объединенных в систему индексов качества».

Выше мы уже рассматривали в качестве примера электронный нос и электронный язык. В этих устройствах задача создания обобщенного образа объекта решена.

Электронный нос состоит из большого числа отдельных газовых сенсоров, аналитические сигналы которых обрабатываются с использованием математических приемов, например теории распознавания образов и искусственных нейронных сетей. В таком приборе может быть, скажем, 32 сенсора, изготовленных из композиционных материалов на основе комбинации проводящего углеродного материала с непроводящим полимером. В присутствии определенных паров (газов) полимер набухает, при этом изменяется сопротивление композита. В результате компьютерной обработки совокупности сигналов от набора сенсоров возникает обобщенный сигнал, который служит характерным признаком изучаемой смеси паров (газов). Практически невероятно, чтобы этот сигнал

совпал с сигналом какой-либо другой смеси. Это позволяет по набору градуировочных показателей находить нужные вещества, обнаруживать подделки, оценивать степень свежести пищевого продукта, диагностировать заболевания по выдыхаемому воздуху и т. д. Известны и другие устройства типа электронного носа.

Для жидкостей используют электронный язык. Принцип, лежащий в его основе, похож на принцип электронного носа: сигналы неселективных датчиков, например ионоселективных электродов, одновременно помещаемых в изучаемую жидкость, обрабатывает компьютер по той же схеме, что и в электронном носе (см., например, [6]). Электронный язык позволяет оценивать происхождение жидкости (вина, минеральной воды), выявлять фальсификаты. Предварительно «обученная», т. е. проградуированная, система дает для каждого изучаемого объекта определенную точку в выбранной системе координат. Точки для одного и того же или сходного объекта составляют небольшую область этого координатного поля. Точки «чужого» образца — другая область.

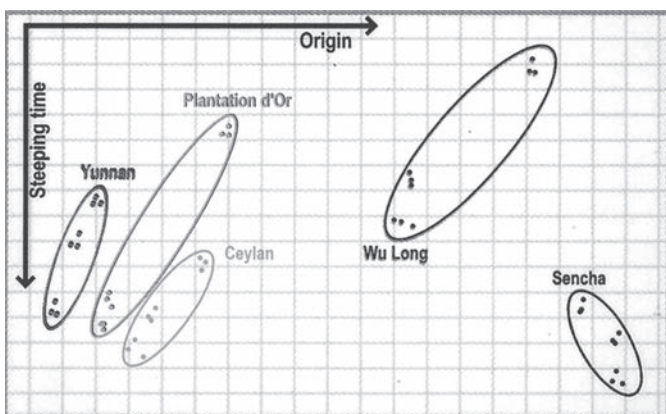


Рис. 6.7. Электронный язык позволяет классифицировать жидкости и обнаруживать фальсификаты. На диаграмме нанесены отклики от разных сортов чая. *Yunnan* – черный чай из Китая, *Plantation d'Or* – тоже из Китая (черный), *Ceylan* – черный из Шри-Ланки, *Wu Long* – тайваньский чай, *Sencha* – зеленый чай из Японии

Литература

1. Золотов Ю. А. Проточный анализ // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 7. С. 677–678.
2. Проточный химический анализ (Проблемы аналитической химии, т. 17) / под ред. Ю. А. Золотова. М.: Наука, 2014. 428 с.
3. Внелабораторный химический анализ (Проблемы аналитической химии, т. 13) / под ред. Ю. А. Золотова. М.: Наука, 2010. 564 с.
4. Микрофлюидные системы для химического анализа / под ред. Ю. А. Золотова и В. Е. Курочкина. М.: Физматлит, 2011. 528 с.
5. *Rios A., Escarpa A., Simonet B.* Miniaturization of Analytical Systems. Principles, Designs and Applications. New York: Wiley, 2009. 384 p.
6. Кулапина Е. Г., Макарова Н. М. Мультисенсорные системы в анализе жидких и газовых объектов / под ред. Е. Г. Кулапиной. Саратов: Изд. центр «Наука», 2010. 165 с.

Глава 7

УСЛОВИЯ РАЗВИТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ



7.1. Вводные замечания

Что собственно необходимо для успешного проведения исследований в области аналитической химии? Высококачественного и, если нужно, масштабного химического анализа и аналитического контроля? Другими словами, речь идет об обеспечении (в широком понимании этого слова) научных исследований и аналитических служб.

Факторы такого обеспечения весьма многочисленны. Рассмотрим, по возможности, самые существенные. Они включают литературу (информационное обеспечение); приборы и оборудование; реактивы; стандартные образцы; нормативно-техническую документацию (и многое другое, что обеспечивает качество проводимых анализов). Разумеется, очень важное значение имеют квалификация кадров (самый важный фактор), координация исследований, обмен информацией (для исследователей) и опытом (для практиков), международное сотрудничество. Ну и, конечно, необходимо финансовое обеспечение, например для оснащения лабораторий.

Многие из этих факторов — не только условие прогресса аналитической химии, но показатель достигнутых результатов, т. е. показатель успешного развития науки. Это, в частности, относится к литературе.

7.2. Литература

По числу научных публикаций аналитическая химия занимает в химической литературе заметное место. Доля научных статей по аналитической химии от общего числа публикаций по химии приблизительно постоянна и составляет 7–10%. (Удивительно, но докторов и кандидатов наук, работающих в области аналитической химии, также 7–10% от общего числа докторов и кандидатов по химии.)

Число журналов, посвященных аналитической химии, весьма большое. Укажем основные журналы широкого профиля, т. е. публикующие статьи по всем направлениям аналитической химии: *Analytical Chemistry*, *Analytica Chimica Acta*, *The Analyst*, *Talanta*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *Analytical Letters*, *Trends in Analytical Chemistry*, *Microchimica Acta*, *Analytical Sciences*, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, «Журнал аналитической химии», «Заводская лаборатория. Диагностика материалов», «Аналитика и контроль».

Важность журнала оценивают *импакт-фактором* (ИФ, или IF). Расчет ИФ основан на трехлетнем периоде. ИФ равен отношению числа цитирований в текущем году статей, опубликованных в этом журнале в предыдущие два года, к общему числу статей, опубликованных в этом журнале за эти годы. По этому показателю журналы *Analytical Chemistry* и *Trends in Analytical Chemistry* существенно превосходят другие журналы.

Число журналов, где публикуются материалы по отдельным направлениям, по отдельным методам аналитической химии, гораздо больше. Это *Journal of Chromatography*, *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *Journal of Mass Spectrometry*, *Electroanalysis*, *Journal of Flow Injection Analysis*, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, «Журнал прикладной спектроскопии», «Масс-спектрометрия» и др.

Однако статьи, посвященные аналитической химии, печатаются и в журналах общехимической, общезначимой, общетехнической тематики. Это, например, «Доклады Российской академии наук», «Известия высших учебных заведений. Химия и химиче-

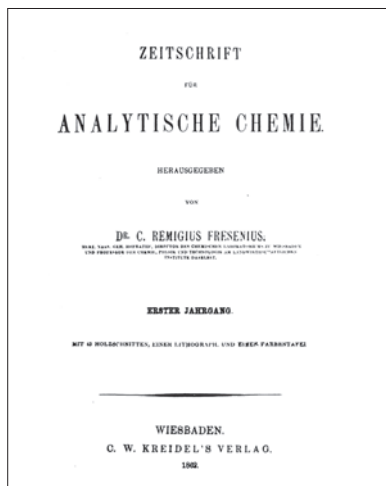


Рис. 7.1. В 1862 г. вышел первый номер первого журнала по аналитической химии *Zeitschrift für analytische Chemie*, основанного Карлом Ремигиусом Фрезениусом

ская технология», «Известия Российской академии наук. Серия химическая», «Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия», «Журнал прикладной химии», «Успехи химии», *Mendeleev Communications*. Можно упомянуть и некоторые другие журналы: «Оптика и спектроскопия», «Научное приборостроение», «Экологическая химия», «Химия в интересах устойчивого развития», «Радиохимия».

Значимость журналов, конечно, различна — и не только по импакт-фактору. Издания сильно различаются и просто по числу

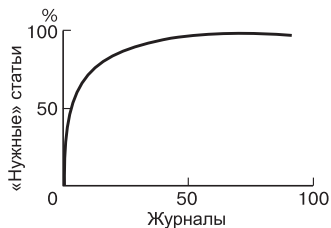


Рис. 7.2. Условное соотношение между числом нужных статей и числом журналов, в которых эти статьи печатаются

публикуемых статей. Были такие оценки (правда, довольно давно): 50% «нужных» статей попадает в 3% журналов, а треть журналов покрывает примерно 90% важных публикаций (рис. 7.2). Однако следить за научной периодикой нелегко, поэтому специалисты долго пользовались так называемыми вторичными изданиями — реферативными журналами, информационными изданиями, содержащими библиографические данные. В настоящее время основную роль как источник информации играет, конечно, Интернет, обеспечивающий вход в различные поисковые системы.

Аналитической химии посвящено огромное число монографий, учебников и учебных пособий. Есть энциклопедии [1; 2] и справочники [3]. Издается несколько многотомных изданий, например серия «Проблемы аналитической химии» (Научный совет РАН по аналитической химии).

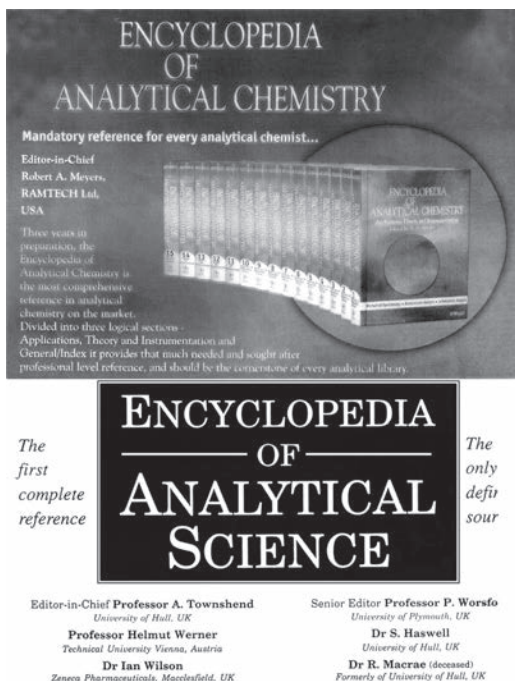


Рис. 7.3. Буклет с рекламой двух энциклопедий

Отечественные аналитики старшего поколения хорошо помнят справочник Ю. Ю. Лурье [4], выдерживший многократные переиздания; все химики находили там очень полезную информацию. Однако время шло, аналитическая химия обогащалась новыми методами, развивались новые направления, и требования к справочной литературе повышались. Современные справочники должны охватывать многое из того, чего вовсе не было в справочнике Лурье или в справочнике Лазарева и др. [5], особенно это касается физических и биохимических методов анализа, обеспечения качества анализа (метрологии, стандартных образцов состава и т. д.), новых объектов анализа. Между тем современные справочники на русском языке практически отсутствуют.

Книги с названием «Справочник» выпускались, но их едва ли можно считать подлинными справочниками, во всяком случае удовлетворяющими современным требованиям. Так, изданный в Петербурге в трех очень объемистых томах «Справочник по аналитической химии» [6] содержит обширные по объему статьи, фактически главы или даже мини-монографии, по некоторым методам и направлениям химического анализа. Разделы, посвященные аналитической химии, можно найти в общехимических справочниках, например в «Большом химическом справочнике» [7] и других изданиях [8; 9]. Однако эти справочники включают в основном традиционный материал, полезный лишь при практическом осуществлении химических методов анализа.

Изучением потока публикаций (по наукам, в том числе по аналитической химии, а также странам, учреждениям, людям) занимается наукометрия.

7.3. Аналитические приборы

Говоря об аналитических приборах, надо иметь в виду два аспекта: разработку новых приборов аналитиками и производство и обслуживание приборов для удовлетворения нужд аналитиков. Другими словами, прибор как цель и результат исследований и прибор как средство.

Создание нового прибора часто имеет не меньшее значение, чем крупное открытие. Оригинальный инструментарий нередко разрабатывают профессиональные аналитики. Правда, новый прибор может остаться на уровне одного-двух макетных экземпляров или в виде малой партии, и только совсем немногие доходят до

массового выпуска. Прибор, особенно доведенный до серийного выпуска, — весьма важный результат труда аналитика.

Однако чаще прибор интересует аналитика не как цель исследования, а как средство. Аналитик выступает в роли грамотного (иногда не очень грамотного) потребителя.

Аналитик должен понимать тенденции в изменении приборов, быть знакомым с их рынком. Каковы же тенденции в аналитическом приборостроении? Это, конечно, постоянное увеличение ассортимента, т. е. появление приборов нового типа; автоматизация и компьютеризация; миниатюризация; использование блочно-модульного принципа; гибридизация приборов; создание аналитических комплексов.

Аналитический прибор служит средством реализации метода анализа, но тип прибора, оригинальность заложенных в нем технических решений, надежность его чисто аналитических характеристик, да и само наличие приборов, не говоря уже о разумной их стоимости, в значительной степени предопределяют выбор метода анализа и интерес к нему.

Новые приборы могут быть основаны на принципиально новых методах или на известных, но революционно измененных. Приборов для реализации спектрометрии ионных подвижностей никто не знал 40 лет назад, теперь они есть даже в армии — для обнаружения от-

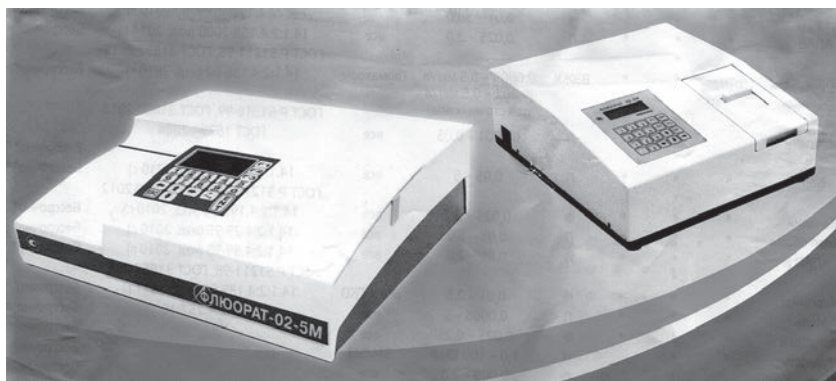


Рис. 7.4. Приборы, разработанные петербургской фирмой «Люмэкс» и успешно используемые: прибор для капиллярного электрофореза «Капель-105» и флуориметр «Флуорат»

равляющих и взрывчатых веществ. Изобретения для модернизации масс-спектрометрических приборов (ортогональный ввод, масс-рефлектрон, электрораспыление, индуктивно-связанная плазма и др.) быстро превратили масс-спектрометрию из относительного экзотического, дорогого, сложного метода в метод массового анализа.

В разработке приборов можно проследить ряд тенденций, иногда даже как бы противоположных. Так, усложнение аналитических задач и совершенно новые задачи анализа, ужесточение требований по чувствительности методов, селективности и т. д. — все это стимулирует создание сложных, дорогих, но мощных, «умных» аналитических устройств. Это видно на примере той же масс-спектрометрии и ее комбинаций с хроматографией и другими методами разделения. Приборы, в которых сочетаются жидкостная хроматография и тандемная масс-спектрометрия, масс-спектрометры ионного циклотропного резонанса, замечательные по своему аналитическому потенциалу, но далеко не всем доступные (не только по финансовым соображениям). Вместе с тем существует стремление обеспечить массовый анализ простыми в применении и относительно дешевыми приборами, в том числе и для «полевого», внелабораторного применения. Поэтому создано множество портативных анализаторов, чаще всего на одно вещество в определенной среде, как, скажем, на метан в угольных шахтах или на растворенный кислород в воде, хлор в воде бассейнов.

Широкое использование достижений электроники и других областей техники позволяет делать приборы не только прецизионнее, многофункциональнее и т. п., но и меньше по размерам. Миниатюризация аналитического инструментария, как и компьютеров, — одна из самых заметных тенденций. Преимущества малогабаритных приборов очевидны — они занимают меньше места, часто становятся мобильными, потребляют меньше энергии, реактивов, самих анализируемых веществ. На сегодня вершиной этого движения можно считать разработку приборов на микрочипах.

Заметная тенденция — гибридизация приборов, точнее их функций. Одно из направлений здесь — сочетание в одном устройстве двух или нескольких методов определения; примером служат сложные и дорогостоящие приборы для изучения поверхности, объединяющие в разных сочетаниях рентгеноспектральный микро-

анализ, рентгеноэлектронную и оже-спектроскопию, масс-спектрометрию вторичных ионов. Другой вариант — гибридизация пробоподготовки и определения, как в проточно-инжекционном анализе и его аналогах. И, наконец, общеизвестная комбинация устройств для разделения смесей и последующего определения компонентов; сюда относятся почти все варианты аналитической хроматографии и капиллярный электрофорез.

Говоря о тенденциях в аналитическом приборостроении, мы не должны забыть и блочно-модульный принцип их создания, когда потребитель может собрать прибор из отдельных блоков, имеющих в продаже. Например, для хроматографа нужны насос, детектор, колонка с сорбентом и т. д.

Инженер-приборостроитель добавил бы еще многое: широкое использование лазеров, в том числе диодных, особенно в спектрометрии; регистрирующие «линейки» в той же спектрометрии; новые системы обработки данных в самом приборе; заложенные в ряд приборов библиотеки спектров; микропроцессорные управляющие системы и др.

В концептуальном плане аналитическое приборостроение (и использование приборов) постоянно сталкивается с необходимостью найти рациональный ответ на непростые вопросы.

- Что важнее: анализаторы на отдельные компоненты (вещества) или универсальные, многофункциональные приборы?
- На что делать ставку: на приборы или на сенсоры?
- Акцент на прямой анализ или совершенствовать пробоподготовку?
- Акцент на стоимость прибора или его возможности?
- Использовать «чужие» комплектующие или опираться только на «свое»?

На эти вопросы нет однозначных ответов — каждый раз, конечно же, решение принимается, но вопросы эти (и им подобные) всегда висят в воздухе.

Массовыми аналитическими приборами являются аналитические весы, рН-метры и некоторые другие электрохимические приборы, титраторы, фотометры, спектрофотометры, атомно-абсорбционные спектрометры, хроматографы, а в последнее время также рентгеновские приборы и масс-спектрометры.

В России есть немало организаций и предприятий, разрабатывающих и выпускающих аналитические приборы. Российские газовые (да и жидкостные) хроматографы хорошего качества, они дешевле, чем зарубежные. Вот краткая информация о производителях и поставщиках некоторых приборов: в Санкт-Петербурге — Институт аналитического приборостроения РАН, «Люмэкс», «Ленхром», «Буревестник», «Спектрон»; в Москве — «Кортэк», «Аквелон», НПО «Химавтоматика», «Эконикс», «Эконикс-эксперт»; завод хроматографов в Йошкар-Оле; «Техноаналит» в Томске; Загорский, Казанский, Красногорский оптико-механические заводы.

Чтобы облегчить «жизнь» потребителя аналитических приборов, укажем производителей соответствующих приборов:

- *хроматографы*: завод «Хроматэк» в Йошкар-Оле, завод «Хроматограф», фирма «Аквелон»;
- *электрохимические приборы*: «Буревестник», «Эконикс», «Эконикс-Эксперт», «Алтей», «Вольта», «Техноаналит»;
- *рентгеновские приборы*: «Буревестник», «Спектрон»;
- *газоанализаторы*: ПО «Химавтоматика», Меттек, Смоленский завод приборов;



Рис. 7.5. Обложка книги Дж. Макмахон «Аналитические приборы» (пер. с англ. – 2009.)

- *спектрофотометры, фотометры*: Загорский, Казанский и Красногорский заводы;
- *атомно-абсорбционные спектрометры*: фирма «Кортэк», «Люмэкс» и др.

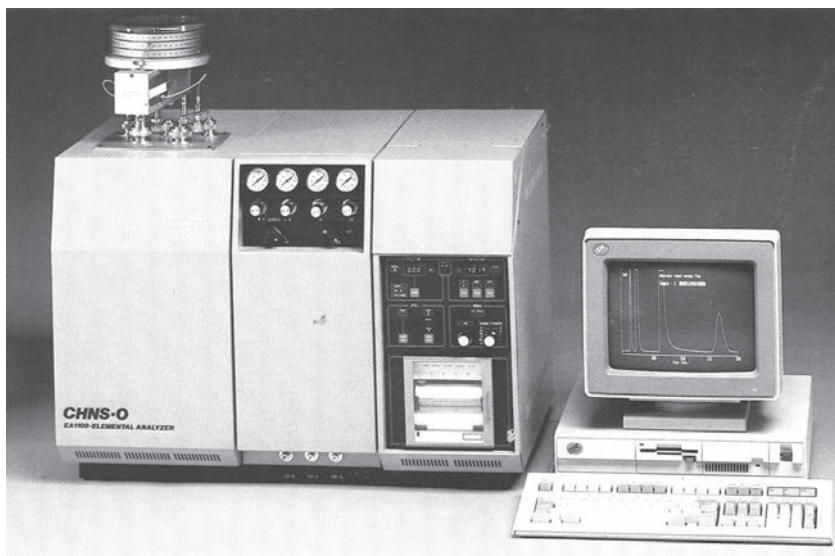


Рис. 7.6. Элементный анализатор органических веществ



Рис. 7.7. Персональный газоанализатор с 14 сменными сенсорами на отдельные газы фирмы Dräger

В России не производят хромато-масс-спектрометры, приборы с индуктивно связанной плазмой; трудно (хотя и можно) приобрести хороший ИК-фурье-спектрометр.

При ретроспективном взгляде на достижения в создании аналитических приборов в СССР и России можно назвать следующие разработки (чем можно было гордиться): первый микроколоночный жидкостный хроматограф («Милихром»), первый портативный ионный хроматограф, один из первых многоэлементных атомно-абсорбционных спектрометров (с ксеноновой лампой), масс-рефлектрон, устройство для электрораспыления в масс-спектрометрии, прибор для капиллярного изотахофореза.

Загрузка аналитических приборов неодинаковая в разных лабораториях. Нередко одна лаборатория не в состоянии приобрести дорогостоящие приборы. Поэтому давно реализуется идея центров коллективного использования технических устройств. Такие центры создаются по ведомственному или территориальному принципу или в рамках одной организации, например научно-исследовательского института или вуза.

Можно указать на две относительно новые книги, посвященные аналитическим приборам [10; 11].

Теперь хочется вернуться к химическим сенсорам. Автор этой книги не сторонник расширенных дефиниций химических сенсоров, в соответствии с которыми к сенсорам относят чуть ли не все датчики чуть ли не всех аналитических приборов. Мне кажется, что в этом вопросе нужна бóльшая определенность и четкость. Как уже говорилось ранее, химическим сенсором можно считать устройство, в котором заложены принцип обратимости взаимодействий, непрерывности измерений, отсутствие отбора проб, работа в режиме реального времени или, чаще, с малым временем отклика, возможность без помех определять (обычно) одно вещество в определенной среде (например, СО в воздухе); химический сенсор может работать относительно долго в автоматическом или близком к автоматическому режиму. Часто сенсоры представлены портативными и не очень дорогими устройствами, основанными на самых разнообразных принципах действия.

Химические сенсоры могут быть использованы «поштучно», индивидуально, но особенно перспективны системные их при-

менения. Например, сенсоры на метан могут находиться во всех штреках и штольнях угольной шахты и передавать результаты мониторинга метана на центральный пункт управления. Другой путь создания систем сенсоров — это устройства типа электронный язык и электронный нос; цель здесь — распознавание образа, идентификация, решение классификационных задач.

Наиболее распространены газовые сенсоры; их выпускают многие фирмы. К сенсорам для анализа жидких сред можно отнести ионоселективные электроды.

Здесь хотелось бы затронуть один вопрос, касающийся химических сенсоров. Сенсоры, прежде всего газовые, разрабатывают специалисты-материаловеды, работающие, например, с оксидами металлов, специалисты по макроциклическим органическим соединениям и др. Очень часто, обнаружив зависимость физического свойства изучаемого материала от концентрации газа, эти «изобретатели» склонны считать, что практически создали химический сенсор, разработали метод анализа, решили аналитическую задачу. Однако профессиональный аналитик выразит по этому поводу сомнения и будет прав. Для аналитика наличие связи сигнала с содержанием — это только начало пути, который, кстати, легко может завести в тупик, ведь необходимо:

- надежно установить уравнение связи сигнала с содержанием вещества;
- оценить возможные мешающие влияния других газов, влажности, температуры;
- найти способы устранения этих влияний, если они есть, а это нелегкая задача;
- оценить диапазон концентраций газа, в котором сенсор дает надежные результаты анализа;
- проверить ресурс сенсора, неизменяемость сигнала во времени;
- решить разные метрологические проблемы, например определить сходимость результатов;
- проверить, как работает сенсор, изготовленный из материала разных партий и т. д.

Одним словом, требуется большая работа. Неслучайно, что описания новых сенсоров, которые разработали, как им кажется, материаловеды, редко публикуются в журналах по аналитической химии. Эти описания не выдержат требований к научным статьям в этих журналах.

Химическим сенсорам посвящено много литературы, например [12–16].

7.4. Химические реактивы

С реактивами дело обстоит так же, как с приборами. Новые аналитические реагенты — это очень часто результат труда аналитиков-исследователей. В то же время наличие известных реактивов — условие прогресса аналитической химии, условие самой возможности осуществления химического анализа.



Рис. 7.8. Реклама химических реактивов



Рис. 7.9. Стандартные образцы и реактивы российского производства

Для всех ли методов анализа нужны реактивы? В общем, конечно, нет. Некоторые физические методы обходятся без них, например атомно-эмиссионный анализ сталей или инструментальный радиоактивационный анализ. Тем не менее наличие широкого ассортимента реактивов хорошего качества имеет важное значение для аналитической химии.

Самые известные фирмы-производители химреактивов — *Sigma-Aldrich*, *Merck* и «Росхимреактив». Некоторые фирмы, например «Лаверна», занимаются только продажей реактивов.

7.5. Научные общества и другие организации.

Координация научной деятельности, обмен информацией

Общественные объединения аналитиков. Наиболее известные неправительственные объединения ученых в разных странах представлены национальными обществами аналитической химии, например в Испании, Японии, Румынии и некоторых других странах, или, чаще, соответствующими отделениями, секциями и т. п. национальных химических обществ (США, Германия, Швейцария и другие страны). Кроме того, в мире работают и иные научные объединения, тесно, даже непосредственно, связанные с аналитической химией. Это масс-спектрометрические, хроматографические, спектроскопические и другие подобные общества; такие объединения есть, например, в США; в нашей стране функционирует Всероссийское масс-спектрометрическое общество. Но в России основным объединением является Научный совет РАН по аналитической химии (НСАХ); хотя по своему уставу он отличается от обществ (нет выборности; и члены совета, и его руководители назначаются), но в сущности выполняет те же функции, что и общества.

Что же касается международных объединений, то их много. Ведущими являются Отделение аналитической химии Международного союза теоретической и прикладной химии (DAC IUPAC), Отделение аналитической химии Европейской ассоциации химических и молекулярных наук (DAC EuCheMS), соответствующая группа Федерации азиатских химических обществ. Эти организации регулярно созывают крупные международные конференции

(Euroanalysis — DAC EuCheMS; аналитические секции на конгрессах IUPAC — DAC IUPAC; конференции серии «Asianalysis»). Из других международных обществ можно назвать «Eurachem» — Европейскую организацию по аналитической химии, Европейское общество наук о разделении (European Society on Separation Sciences).

Можно упомянуть также «постоянные» комитеты международных конференций, например по проточному анализу; сюда же следует отнести и группы, организующие регулярные региональные мероприятия (International Symposium on Instrumental Analysis в Греции и др.). Составы таких групп могут меняться, но ядро сохраняется, обеспечивая традиции, отслеживая очередность мест проведения конференций и т. д. В какой-то степени научным объединением можно считать редакционные советы ряда журналов.

Общественные объединения аналитиков делают очень полезную работу, во многом способствующую развитию аналитической химии. Прежде всего это, конечно, созыв конференций, организация краткосрочных курсов, семинаров. Кроме того, это обмен опытом преподавания и выработка рекомендаций в этой области. Существенное значение имеет согласование терминологии, выработка номенклатуры. Некоторые журналы находятся в ведении обществ или несколько обществ издадут журнал совместно. В сфере интересов многих общественных объединений также вопросы метрологии, подготовки рукописей к печати, этические проблемы.

Научный совет РАН по аналитической химии [17]. Все, что сказано в предыдущем абзаце, в полной мере относится к Научному совету РАН по аналитической химии. Он существует с 1940 г., хотя вначале имел другое название. В нем большое число комиссий, есть региональные отделения. Основные направления деятельности: созыв конференций, организация семинаров, издание серии коллективных монографий «Проблемы аналитической химии», согласование терминологии, содействие преподаванию аналитической химии, изучению истории науки, международные контакты и т. д.

Конференции и выставки. О конференциях следует сказать подробнее. В начале 1970-х гг. на волне движения в сторону интеграции стран Европы была выдвинута идея регулярных европей-

ских конференций по аналитической химии (Euroanalysis). В числе инициаторов конференций были профессор Ханс Малисса (H. Malissa, Австрия), профессор Эрнё Пунгор (E. Pungor, Венгрия), их немецкие коллеги, особенно Вильгельм Фрезениус (W. Fresenius). Первая конференция состоялась в Гейдельберге в 1972 г., последующие вплоть до девятой созывались каждые три года (см. табл. 7.1). Затем цикличность проведения конференций была изменена: промежуток между их созывами составляет теперь, как правило, два года. Каждая конференция Euroanalysis — важное событие в научной жизни аналитиков. В отличие от некоторых крупных конференций, созываемых в США, здесь больше внимания уделяется фундаментальной аналитической химии. Меньшее место в программах этих мероприятий занимают приборы, аналитический сервис, коммерческий аспект.

По аналогии с Euroanalysis были учреждены азиатские конференции по аналитической химии (Asianalysis), их проведено уже довольно много, проводятся раз в два года в различных странах Азии. Начало конференций Asianalysis было положено в 1991 г., когда в рамках Международного конгресса по аналитической науке (ICAS), состоявшегося в Токио, была проведена первая конференция Asianalysis. Сведения о других конференциях приведены в табл. 7.2. Научное значение этих мероприятий растет, в них участвует большое число ученых и специалистов. Например, Asianalysis X был проведен 11–13 августа 2009 г. в Куала-Лумпуре (Малайзия), в ней участвовали аналитики из 32 стран, и не только азиатских. Было представлено 532 доклада. Одновременно состоялись национальные симпозиумы по химическому анализу и большая выставка LabAsia. Среди участников конференции и выставки было много молодых исследователей, преподавателей, разработчиков приборов и т. д.

Особое место среди конференций (и выставок) занимает конференция Pittcon — Питтсбургская конференция и выставка по аналитической химии и прикладной спектроскопии, которая проходит с 1950 г. в США ежегодно (в феврале или марте) и собирает огромное число участников. Pittcon считается национальным мероприятием, но обычно там участвует большое число ученых и специалистов со всего мира. Ключевое значение на «Pittcon» имеет

Таблица 7.1

Конференции Euroanalysis

Номер кон- ференции	Время проведения	Место проведения	Число участников	Число докладов
I	28 авг.–1 сент. 1972 г.	Гейдельберг, ФРГ	450	11
II	25–30 августа 1975 г.	Будапешт, Венгрия	1000	370
III	20–25 августа 1978 г.	Дублин, Ирландия	600	350
IV	23–28 августа 1981 г.	Хельсинки, Финляндия	750	300
V	23–28 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	1100	750
VIII	5–11 сентября 1993 г.	Эдинбург, Велико- британия	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, ФРГ	431	527
XIII	5–10 сентября 2004 г.	Саламанка, Испания	816	762
XIV	9–14 сентября 2007 г.	Антверпен, Бельгия	650	900
XV	6–10 сентября 2009 г.	Инсбрук, Австрия	–	–
XVI	11–15 сентября 2011 г.	Белград, Сербия	600	–
XVII	24–29 сентября 2013 г.	Варшава, Польша	–	–
XVIII	6–10 сентября 2015 г.	Бордо, Франция	620	–

Таблица 7.2

Конференции Asianalysis

Номер конференции	Год проведения	Место проведения
I	1991	Токио, Япония
II	1993	Чанчунь, Китай
III	1995	Сеул, Ю. Корея
IV	1997	Фукуока, Япония
V	1999	Сямынь, Китай
VI	2001	Токио, Япония
VII	2003	Гонконг, Китай
VIII	2005	Тайпей, Тайвань
IX	2007	Остров в Желтом море, Ю. Корея
X	2009	Куала-Лумпур, Малайзия
XI	2011	Шанхай, Китай
XII	2013	Фукуока, Япония

огромная выставка приборов, разных устройств, аксессуаров, посуды, реактивов, литературы и т. д.

Есть еще одна международная выставка, собирающая специалистов из многих стран, — это выставка *Analytica*, организуемая каждые два года в Мюнхене (обычно в апреле).

В России, как и в других странах, проводится много научных мероприятий, на которых аналитики докладывают о своих работах, обсуждают результаты, полученные коллегами, договариваются о совместных работах, просто знакомятся. Такие встречи необходимы: литературные источники не могут заменить живое общение людей. Основные конференции аналитиков в нашей стране организует НСАХ. Среди проводимых конференций и крупные, всеохватные (Съезд аналитиков России, конференция «Аналитика России», сессии самого научного совета), и профилированные — по методам анализа, анализу важнейших объектов, по общим вопросам аналитической

химии (преподаванию, истории, метрологии и т. д.). Конференции обычно собирают большое число участников.

Непременно надо отметить и ежегодно проводимую в Москве (апрель) выставку AnalyticaExpo.

Очень важно, чтобы ведущие ученые и специалисты встречались на этих конференциях с молодыми коллегами. Другими словами, надо делать все возможное, чтобы молодые аналитики активно участвовали в обсуждении научных и практических проблем. Это достигается, например, путем проведения молодежных школ одновременно с конференциями. Практика показывает, что наряду с докладами о новых научных результатах на конференциях желательны обзорные лекции, характеризующие состояние отдельных направлений и методов и т. п. Такие лекции полезны не только молодым, не только начинающим. То же можно сказать о «круглых столах», посвященных общим вопросам: метрологии химического анализа, терминологии, вопросам преподавания аналитической химии, истории, издательской деятельности, международным связям, программам развития науки. Следует обеспечивать четкое выполнение научной программы конференций. Американская фирма, организующая Pittcon, давно следует такому порядку: если автор доклада, включенного в программу, не приехал и не сделал доклада, в программу следующей конференции его сообщение не будет включено.

Иногда коллеги хотели бы опубликовать тезисы доклада в материалах конференции, но участвовать в ней не хотят или не могут. Однако, по моему мнению, заочное участие неприемлемо. Некоторые авторы устных докладов не очень старательно готовят свои презентации. Наиболее распространенные недостатки: число слайдов слишком велико, слушатели не успевают следить за ними; слайды перегружены материалами, на слайде может быть 20–30 строк с мелкими буквами, несколько рисунков, нечитаемые таблицы с десятками чисел и т. д. Стендовые сообщения иногда перенасыщены текстами и в то же время не имеют краткой и легко читаемой аннотации (или выводов). Совершенно недопустимо вывешивание статей (подчас на листах формата А4!). Организационные комитеты некоторых конференций принимают решение о снятии таких докладов со стендов.

Литература

1. Encyclopedia of Analytical Chemistry: Application, Theory and Instrumentation (15 volumes) / ed. R. Meyers. New York: Wiley, 2000. There is a supplement.

2. Encyclopedia of Analytical Science. Ed. C. Poole, A. Townshend, P. Worsfold. 2nd ed. 2005.
3. *Dean J. A.* Analytical Chemistry Handbook. New York: McGraw Hill, 1995. 2318 p.
4. *Дурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. 6-е изд. М.: Химия. 1989. 448 с.
5. *Лазарев А. И., Харламов И. П., Яковлев П. Я.* и др. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976. 184 с.
6. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. СПб.: НПО «Мир и семья». Часть I. 2002. 954 с.; Часть II. 2003. 984 с.; Часть III. 2007. 692 с.
7. *Волков А. И., Жарский И. М.* Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 603 с.
8. *Артеменко А. И., Тикунова И. В., Малеванный В. А.* Справочное руководство по химии. М.: Высшая школа, 2003. 367 с.
9. *Тикунова И. В., Артеменко А. И.* Химия. Краткий справочник. М.: Высшая школа, 2004. 381 с.
10. *Макмахон Дж.* Аналитические приборы. Руководство по лабораторным, портативным и миниатюрным приборам / пер. с англ., под ред. Е. А. Новикова. СПб., 2009. 352 с.
11. *Макмастер М. К.* Как покупать и продавать лабораторное оборудование / пер. с англ., под ред. Е. А. Новикова. СПб., 2011. 240 с.
12. Химические сенсоры (Проблемы аналитической химии, т. 14) / под ред. Ю. Г. Власова. М.: Наука, 2011. 399 с.
13. *Эггинс Б.* Химические и биологические сенсоры. М.: Техносфера, 2005. 336 с.
14. *Катрлл Р. В.* Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000. 144 с.
15. *Janata J.* Principles of Chemical Sensors. New York: Springer, 2009. 395 p.
16. *Калач А. В., Зяблов А. Н., Селеменев В. Ф.* Сенсоры в анализе газов и жидкостей. Воронежск. ин-т гос. пожарн. службы МЧС России, 2011. 240 с.
17. *Золотов Ю. А.* Аналитическая химия: наука, приложения, люди. М.: Наука, 2009. С. 151–262.

Глава 8

ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА АНАЛИЗА И ЕГО КОНТРОЛЬ



8.1. Вводные замечания

Одна из задач аналитической химии как науки состоит в разработке методологии обеспечения качества химического анализа и контроля этого качества. В мировой литературе по аналитической химии в ходу аббревиатура QA/QC (*quality assurance/quality control* — обеспечение и контроль качества); на эту тему издаются книги, проводятся конференции, читаются специальные курсы студентам.

Важнейшей характеристикой химического анализа является его надежность, под которой обычно понимают точность результата. Другие характеристики анализа тоже характеризуют качество, но они на вторых позициях; это скорость осуществления анализа и связанная с ней производительность, стоимость, удобства и безопасность проведения и др.

Из общих соображений ясно, что для хорошего, надежного химического анализа нужны подготовленные и ответственные исполнители, проверенные и внедренные в практику методики, надежные приборы, порядок в лаборатории, обеспечение последней необходимым (особенно стандартными образцами, чистыми реактивами и т. п.). Существенное значение имеет владение современными приемами обработки результатов, иногда приемами и средствами накопления данных. Все эти требования проверяются при аттестации методик, аккредитации лабораторий, причем обязательна проработка метрологических вопросов, обучение и переподготовка персонала. Нельзя уменьшать внимание к научной

стороне практики химического анализа, например разработке математических методов обработки данных, развитию методологии подготовки стандартных образцов и их рационального использования.

Ранее уже говорилось, что постоянно увеличивается роль вне-лабораторного анализа, тем не менее лаборатория остается основным местом контрольно-аналитических испытаний, местом, где осуществляется громадное число химических анализов. Лаборатория обязательно должна быть оснащена современным оборудованием, «умными» измерительными приборами. Но это лишь ее малая часть. Главное — методики, причем поверенные и узаконенные. Нужны также стандартные образцы, соответствующие анализируемым образцам по составу, реактивы, компьютерные программы и общелабораторное оборудование, начиная с мебели и посуды. В лаборатории должен быть налажен внутрилабораторный контроль качества проводимых анализов (испытаний). Но даже прекрасно оборудованная, оснащенная всем необходимым лаборатория бесполезна, если в ней нет подготовленных, опытных сотрудников, толковых, творческих руководителей.

В сложной системе современной лаборатории все узлы взаимосвязаны, как в живом организме. Это прежде всего относится к персоналу, который должен постоянно участвовать в обмене информацией, знаниями, навыками, подходами. Все это происходит на семинарах, конференциях, выставках, таких, например, как московская выставка *AnalyticaExpo*, а также путем взаимного общения. На выставке *AnalyticaExpo*, например, демонстрируется новейшая измерительная техника, оборудование лабораторий; новое в метрологии, аккредитации лабораторий, сертификации продукции; там можно узнать о новой справочной литературе, материалах по проектированию и строительству лабораторий или обучению персонала. Во время выставки проходят конференции, семинары, конкурсы.

8.2. Стандартные образцы

Как уже сказано, важное значение имеют разработка и выпуск стандартных образцов (СО). Это однородные вещества с тщатель-

но установленным содержанием отдельных компонентов. Анализ СО перед их аттестацией и перед внесением в реестр ведут обычно многие лаборатории, результаты потом обрабатываются, усредняются. После утверждения СО на него выпускается сертификат, где указано точное содержание аттестованных компонентов. Государственные СО вносятся в специальный реестр.

Для аналитика-исследователя стандартные образцы полезны при разработке нового метода, новой методики; с помощью СО можно проверить правильность результатов, которые он получает. Следует только помнить, что общий состав СО должен быть по возможности близок составу анализируемого материала. Гораздо большее значение использование СО имеет для аналитических служб, особенно при анализе физическими методами (АЭС, РФА) металлов, сплавов, геологических объектов.

Изготовление стандартных образцов — довольно сложная и дорогостоящая задача, ее решение требует высокого профессионализма. Помимо собственно анализа, здесь важны правильная оценка требуемого количества образца, обеспечение его гомогенности, сохранности во времени и т. д.

Периодически публикуются каталоги СО. В России много СО выпускают екатеринбургский Институт стандартных образцов (стали, шлаки, флюсы и другие объекты черной металлургии), Иркутский университет и Институт геохимии СО РАН в Иркутске (горные породы); ассоциация «Экоаналитика» (Москва) выпускает СО объектов окружающей среды.

Есть некоторая неопределенность в использовании терминов «стандарты», «образцы сравнения», «стандартные образцы», «эталонные». Можно руководствоваться, видимо, следующей схемой. Понятие «стандарт» относится не к веществу, материалу, раствору, а только к нормативному документу, к «бумаге», в нашем случае — к нормативному документу на метод или методику анализа, поверки, на набор требований, терминов и т. д. Речь идет о государственных (ГОСТы), межотраслевых, отраслевых стандартах и т. д. Для градуировки приборов, поверки методик используют *образцы сравнения*, т. е. пробы с известным составом, точнее — с известным содержанием нужных компонентов. Это может быть, например, серия растворов, приготовленных по точным навескам препарата и используемых для постро-

ния градуировочного графика. *Стандартные образцы* — это образцы сравнения высшего качества, содержание нужных компонентов в которых установлено особо точно в аттестованных (авторитетных) лабораториях. Такие образцы, как уже сказано, изготавливают в большом количестве; они внесены в специальные реестры. Термины «эталон», «эталонный образец» в публикациях по аналитической химии не рекомендуются.

8.3. Унификация, аттестация и стандартизация методик

Большое значение для массового анализа имеет унификация методик. Если унифицированных, общепринятых методик нет, каждая лаборатория вынуждена находить, опробовать и внедрять подходящие методики. Одна лаборатория не всегда может сделать выбор достаточно квалифицированно. В одной отрасли, в одной системе лаборатории могут работать с различными методиками, что, как минимум, затруднит сопоставление результатов. Поставщики и потребители могут пользоваться также разными методиками. Все это неудобно и чревато недоразумениями. К тому же из-за разнообразия в методиках затруднен обмен опытом, осложняется закупка приборов и расходных материалов.

Поэтому унификация методик анализа является важной стороной функционирования аналитической службы. Разумеется, унификации предшествуют сопоставление методик, их проверка, критическая оценка, в том числе по доступности средств их осуществления. Отобранные методики рекомендуются для широкого использования.

Если методику предполагается использовать не для собственных целей или для применения в научно-исследовательской работе, а в аналитической службе, для массовых анализов ее следует аттестовать. В противном случае результаты, полученные при ее применении, не будут считаться надежными, не будут иметь юридической ценности, особенно при разного рода спорах, при конфликтных ситуациях и т. д. Другими словами, в сфере государственного и производственного контроля неаттестованные методики как бы нелегитимны. Аттестация же проводится по определенной процедуре.

Тщательно отобранные методики включают в утверждаемые реестры методик, которые рекомендуются для использования в рамках ведомств, иногда и целого государства. Впрочем, о «рекомендации» можно говорить весьма условно: нередко использование этих методик объявляется обязательным.

8.4. Нормативно-техническая документация

Методики анализа наиболее важных, хорошо освоенных объектов, как правило, подкрепляются законодательно с помощью, например, ГОСТов или других нормативных документов. Как уже сказано, здесь важную роль играет стандартизация методик.

Известно, что вся выпускаемая продукция должна соответствовать государственным стандартам (ГОСТ), которые готовятся научными учреждениями или предприятиями и утверждаются уполномоченными государственными органами. Стандарт имеет номер, в котором отражается и дата его утверждения. В случае нового производства, которое находится на стадии организации и не выпускает продукцию в массовых количествах, вводятся временные технические условия (ВТУ). ВТУ утверждает ведомство или предприятие на определенный срок. По истечении срока действия, а также при изменении технологического процесса или требований к продукции ВТУ пересматриваются. Когда новое производство стабилизируется, ВТУ в новой редакции превращаются в технические условия (ТУ). В дальнейшем ТУ могут стать (или не стать) отраслевыми стандартами (ОСТАми), ГОСТами.

В государственных контрольных службах или отраслевых системах контроля обязательно используется вся нормативно-техническая документация (НТД). Но в академической и вузовской науке сотрудники редко обращаются к этим документам, про них вспоминают только при внедрении методик в производственные лаборатории или выполнении договорных работ с предприятиями, а также при выполнении арбитражных анализов.

Мы обсудили ряд элементов системы обеспечения качества химического анализа (*quality assurance*). В эту систему входит и многое другое, например аккредитация лабораторий. Под этой процедурой понимается проверка пригодности лабораторий для

выполнения ответственных анализов. Проверяются наличие и факт использования аттестованных методик, квалификация специалистов, наличие и состояние необходимого оборудования, условия труда и т. д. Аттестованным лабораториям выдается сертификат (лицензия) на проведение анализов определенных объектов на несколько лет.

Для контроля качества анализа тоже есть немало путей и средств, например контрольные анализы зашифрованных проб, «круговые» анализы со сличением результатов, полученных в большом числе лабораторий. В нашу задачу не входит рассмотрение всех этих условий, факторов, приемов и т. д. Разве что несколько слов о метрологии анализа.

8.5. Хемометрика. Метрология анализа

В количественном химическом анализе измеряют аналитический сигнал, т. е. величину того физического свойства, того проявления, которое определенным образом связано с концентрацией или количеством аналита. Это измерение должно быть достаточно точным; только в этом случае результаты анализа будут надежными. Однако любые измерения сопряжены с погрешностью, поэтому необходимо оценивать эту погрешность. Не менее важно оценить погрешности и других стадий анализа, используя математические методы обработки результатов измерений.

Очень большая заслуга по внедрению методов математической статистики в химический анализ принадлежит Василию Васильевичу Налимову (1910–1997), автору известного пособия [1]. Будучи математиком по образованию, он занимался многими вопросами, включая философию. Кроме того, Налимов сформулировал задачи и подходы наукометрии, предложил этот термин. Узник ГУЛАГА, он после освобождения работал в Гиредмете, затем долго в МГУ им. М. В. Ломоносова.

Здесь следует напомнить, что погрешности бывают систематическими и случайными. Еще раз отметим, что понятие «точность результата (анализа)» — понятие интегрирующее, не имеющее собственной количественной характеристики, но объединяющее понятия правильности и прецизионности (воспроизводимости,

сходимости). Математической обработке подвергают не только результаты собственно измерений сигнала, но и результаты анализа, если таких результатов получено несколько или много, например с параллельными пробами.

Метрология анализа — важная часть общего базиса аналитической химии, причем в значительной степени (но не всегда) основные положения и приемы метрологии применяются безотносительно к методам и объектам анализа, т. е. они довольно универсальны. Тематика этой книги не предполагает рассмотрения метрологических методов и приемов, важно подчеркнуть их значимость и указать хотя бы некоторую литературу. Эта литература весьма обширна и посвящена следующим вопросам:

- обеспечение качества химического анализа в целом [2–7];
- метрология химического анализа [2; 8–13];
- хеометрика [14; 15];
- спорные вопросы метрологии химического анализа [16].

Нужно также вспомнить книгу А. Б. Шаевича «Аналитическая служба как система» [17].

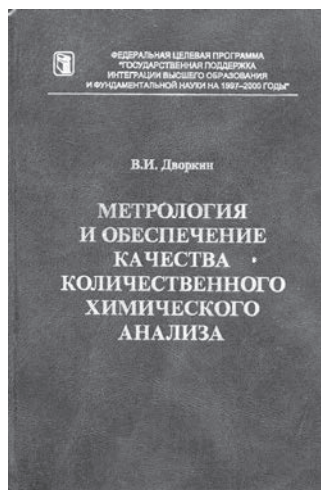


Рис. 8.1. Обложка книги
В. И. Дворкина [2]

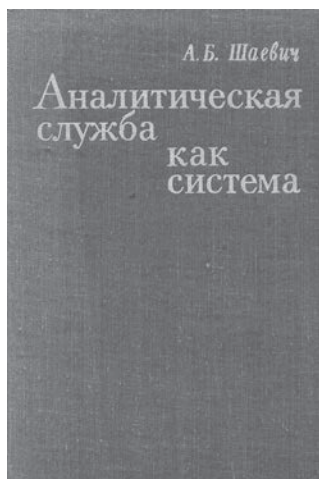


Рис. 8.2. Обложка книги
А. Б. Шаевича [17]

Литература

1. *Налимов В. В.* Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз, 1960. 430 с.
2. *Дворкин В. И.* Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001. 263 с.
3. *Катеман Г., Пийперс Ф. В.* Контроль качества химического анализа: пер. с англ. / под ред. Ю. А. Карпова. Челябинск: Metallurgia, Челябинское отделение, 1989. 448 с.
4. *Плинер Ю. Л., Свечникова Е. А., Огурцов В. М.* Управление качеством химического анализа в металлургии. М.: Metallurgia, 1979. 208 с.
5. *Буйташ П., Кузьмин Н. М., Лейснер Л.* Обеспечение качества результатов химического анализа. М.: Наука, 1993. 167 с.
6. *Смагунова А. Н., Ковязина Е. В., Молчанова Е. И.* Организация контроля качества работы аналитической лаборатории: учебно-методическое пособие. Иркутск: Иркутск. гос. ун-т путей сообщения, Иркутск. гос. ун-т, 2006. 51 с.
7. *Причард Э., Барвин В.* Контроль качества в аналитической химии: пер. с англ. / под ред. И. В. Болдырева. СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. 320 с.
8. *Смагунова А. Н., Карпукова О. М.* Методы математической статистики в аналитической химии: учебное пособие. Ростов-на-Дону: Феникс, 2012. 346 с.
9. *Калмановский В. И.* Метрология для химиков: учебное пособие. Нижн. Новгород: Изд. Ю. А. Николаев, 2007. 132 с.
10. *Вершинин В. И., Перцев Н. В.* Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента: учебное пособие. Омск: Изд. Омск. гос. ун-та, 2005. 216 с.
11. *Смагунова А. Н., Шмелева Е. И., Швецов В. А.* Алгоритмы оперативного и статистического контроля качества работы аналитической лаборатории: методическое руководство. Новосибирск: Наука, 2008. 60 с.
12. *Алексеев Р. И., Коровин Ю. И.* Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. М.: Атомиздат, 1972. 72 с.
13. *Дёрфель К.* Статистика в аналитической химии: пер. с нем. / под ред. В. В. Налимова. М.: Мир, 1994. 268 с.
14. *Шараф М. А., Иллэн Д. Л., Ковальский Б. Р.* Хемометрика: пер. с англ. Л.: Химия, 1989. 272 с.
15. *Марьянов Б. М.* Избранные главы хемометрики: учеб. пособие. Томск: Изд. Томск. ун-та, 2004. 166 с.
16. *Александров Ю. И.* Спорные вопросы современной метрологии в химическом анализе. СПб., 2003. 304 с.
17. *Шавич А. Б.* Аналитическая служба как система. М.: Химия, 1981. 264 с.

Глава 9

«КЛАССИЧЕСКАЯ» АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ОТ ДРЕВНЕЙШИХ ВРЕМЕН ДО КОНЦА XIX В.



9.1. Вводные замечания

Зачем нужно изучать историю своей науки? Дело в том, что эти знания вооружают ученого методологически. В какой-то степени история науки служит инструментом развития науки сегодняшней. В. И. Вернадский писал, что «история науки является... орудием достижения нового». Изучение прошлого аналитической химии нужно для понимания ее особенностей, механизмов развития, истоков ее методов, для более надежной оценки того, что нас ожидает. История аналитической химии весьма увлекает: интересные факты, восторженные ожидания и несбывшиеся надежды, соревнование методов; были там заблуждения и легенды, но главное — историю всегда делают люди. Д. К. Максвеллу принадлежат слова: «Наука захватывает нас только тогда, когда, заинтересовавшись жизнью великих исследователей, мы начинаем следить за историей их открытий». Знание истории любой науки приобщает вас к этой науке.

Истории аналитической химии отведено немало страниц в любой книге по истории химии. В известной степени аналитическая химия — первооснова всей химии, ведь с конца XVIII до начала XIX в. аналитическую химию считали главной химической дисциплиной. Этот период ознаменовался открытиями многих химических элементов, были сформулированы основные «количественные» законы химической науки.

Издано несколько книг, посвященных истории аналитической химии: Сабадвари Ф., Робертсон А. «История аналитической химии» [1], Золотов Ю. А., Вершинин В. И. «История и методология аналитической химии» [2], а также американская коллективная монография [3].

Историю аналитической химии можно разделить на несколько периодов [2].

1. Возникновение и развитие пробирного искусства — с глубокой древности до XVI–XVII вв.
2. Появление и развитие основных химических методов анализа (XVII — середина или конец XIX в.).
3. Создание и развитие инструментальных методов анализа (с середины XIX в. до приблизительно 80-х годов XX в.).
4. Современный период (с 80-х годов XX в.).

9.2. Период пробирного искусства

Строго говоря, в этот период был известен и осуществлялся химический анализ, а науки «аналитическая химия» не было. Потребность в химическом анализе возникла с незапамятных времен, когда осознали необходимость оценивать сырье, например, для выплавки из него металлов, сначала для получения бронзы, потом железа. Анализ способствовал получению веществ с нужными свойствами, он давал возможность сравнивать вещества.

Какие же еще операции или, говоря современным языком, какие технологии нуждались в химическом анализе? Кроме упомянутой древней металлургии это было дубление кож, окрашивание шкур и тканей, изготовление мыла, лекарств из растений. С развитием торговых отношений анализ стал служить одним из средств оценки качества товаров. Очень мощным толчком оказалась необходимость проверять монеты и изделия из золота и серебра.

Какие же методы и средства были использованы на этих ранних этапах становления химического анализа? Один из методов — так называемое испытание огнем. Так, путем обжига предметов из золота грубо оценивали чистоту металла: нет изменений — это золото чистое; металл твердел — в золоте присутствует медь, белеет — в золоте серебро. Сабадвари и Робинсон [1] приводят отрывок из

письма императора Вавилона египетскому фараону Аменофису IV (1375–1350 гг. до н. э.): «Ваше высочество не следит за золотом, которое отправляют мне в последнее время: деньги были опечатаны только чиновником, после обжига их в печи этого золота было меньше, чем вес денег». На современном языке это называется рекламацией.

Другой метод проверки чистоты золота назывался испытанием на пробном, или пробирном, камне. С небольшими изменениями этот метод применяется до настоящего времени, например в инспекциях пробирного надзора. Метод описан в произведении Теофраста (372–287 гг. до н. э.) «О камнях». На специально подобранном камне изделиями из золота наносят штрихи, характеристики которых (отенок, толщина) свидетельствуют о наличии примесей и даже их содержании.

По описанию Плиния Старшего (23–79 гг.), экстракты дубильных орешков (на папирусе) использовали в качестве химического реактива, чтобы отличать медь от железа. Со времен Архимеда (если не раньше) известно понятие об удельном весе; определение удельного веса дало возможность оценивать содержание компонентов. В этом отношении легендарным стал выполненный Архимедом «неразрушающий» анализ золотой короны, подаренной сицилийскому царю Гиерону. Анализ был выполнен в 242 г. до н. э. Архимед использовал образцы сравнения из чистого золота, чистого серебра и их сплавов. А врач Гален (~200–300 гг.) использовал куриные яйца для определения плотности морской воды (т. е. солености). Вот они, первые физические методы анализа.

Инструментами для анализа по удельному весу служили, естественно, весы, известные с глубокой древности. Вторым «аналитическим» прибором был, скорее всего, ареометр. Из «Ветхого завета» (Книга притчей Соломоновых, гл. 10): «Неверные весы – мерзость перед Господом, но правильный вес угоден ему».

Итак, мы незаметно перешли от древнейших времен к античным. В книгах Гиппократы или уже упоминавшихся Теофраста и Плиния Старшего есть сведения об испытании лекарственных веществ не только по их медицинскому действию, но и как химических веществ. Правда, и в те времена были «решительные реформаторы». Римский император Диоклетиан запретил книги

по химии и приказал их сжечь. Кое-что из древних прописей, к счастью, дошло до наших дней, несмотря на то что самая крупная в то время Александрийская библиотека была уничтожена. По сохранившимся сведениям можно заключить, что древним грекам и римлянам были известны перегонка, кристаллизация, фильтрование, выпаривание.

Далее на более чем тысячелетний период воцарилась эпоха алхимии. По-видимому, в начале алхимической эпохи родился еще один метод анализа, очень долгоживущий, используемый — с вариациями — и по сей день. Речь идет о пробирном анализе, или пробирной плавке (*Fire assay*). Золотосодержащая руда плавится при весьма высокой температуре в присутствии восстановителей и свинцового глета (или других соединений свинца); в качестве же восстановителей могут выступать древесные опилки или другие доступные вещества. Образовавшийся при восстановлении расплавленный свинец растворяет золото. По охлаждении сплав (свинец + золото) отделяется от шлака и подвергается еще одной операции — купелированию. Для купелирования еще раз расплавленный сплав свинца и золота фильтруют через «купель» — специально подобранный пористый материал; свинец проходит через купель, а золото нет. В результате на поверхности купели образуется королек чистого золота, который можно взвесить. Если не забыть взвесить перед плавкой навеску руды, то можно рассчитать содержание золота в руде. Достоинство этого метода в том, что можно взять довольно большую навеску руды (или горной породы), обеспечив представительность пробы; ведь хорошо известно, что золото в таких объектах распределено далеко не гомогенно. Именно это достоинство метода пробирной плавки обеспечило ему столь долгую жизнь (мы еще вернемся к нему и очень скоро).

Мы столкнулись с несколькими похожими по звучанию терминами: пробирное искусство, пробирная плавка (или пробирный анализ), анализ на пробном, или пробирном, камне, но они соответствуют разным методам, разным приемам анализа.

Пробирное искусство — это совокупность приемов для испытания руд, металлов, сплавов и других объектов с целью оценки их потребительских характеристик. Прежде всего это относилось к драгоценным металлам.

Пробирный анализ (*fire assay*, пробирная плавка) — металлургический процесс в лабораторном масштабе, имеющий целью определение содержания драгоценных металлов в рудах и других объектах.

Испытание на пробном камне — нанесение штрихов на специально подобранном камне и оценка их характеристик с целью определить наличие, характер и содержание примесей в драгоценных металлах и изделиях из них.

Вернемся к алхимикам. Алхимический период в истории химии относят к IV–XVI в. Алхимики выполнили огромный объем экспериментальных работ, накопили громадный фактический материал о свойствах веществ. Было найдено много способов различать вещества, разработаны лабораторные операции. Алхимики открыли цинк, сурьму, висмут. Получил развитие метод пробного камня; в Средние века стали использовать шкалу из 24 игл с разным содержанием золота. Так сказать, был достигнут прогресс в градуировке. Пробирная плавка тоже совершенствовалась и, что очень важно, получила все более широкое распространение. Во Франции в 1343 г. в королевском декрете Филиппа VI Валуа всем было предписано пользоваться именно этим методом.

Алхимики стали широко использовать растворы, реакции в них. Например, была обнаружена реакция серебра с хлоридами (самого понятия о ионах в то время, конечно, еще не существовало). Был найден «растворный» способ разделять золото и серебро: царская водка растворяет золото, но осаждает серебро (за счет образования его хлорида); азотная кислота растворяет серебро. Сабадвари и Робинсон [1], считают, что в алхимический период было открыто большинство химических реакций, которые в первой половине XIX в. стали применять в классической схеме качественного анализа.

Алхимиков было много, сначала в арабских странах, затем и в Европе. Из арабских алхимиков известен, например, Джабир ибн Хайян (721–815), которого в Европе называли Габером; до нашего времени дошли его книги, где следует особо отметить следующую фразу: «Мы описывали только то, что сами видели, а не то, что нам говорили». Из европейских алхимиков можно назвать монаха Василия Валентина (XV–XVI вв.); считается, что он ввел в употребу



Рис. 9.1. Так художник изобразил средневековую химическую лабораторию

ление понятия «осаждение», «осадок». Алхимиками фактически создавался качественный анализ, хотя до систематической схемы было еще далеко. Среди химических веществ уже выделяли кислоты, щелочи и соли; возникло понимание, что соли образуются при взаимодействии кислот и щелочей. Были открыты газы (ван Гельмонт). Алхимики начали изучать лечебные свойства минеральных вод. Возникло понятие о химическом элементе.

Конечно же, цели, к которым стремились алхимики (превращение разных металлов в золото, поиски эликсира жизни), были недостижимыми, но вклад алхимиков в развитие химии и, в частности, аналитической химии был, безусловно, важным и принес определенную пользу. Знаменитый немецкий химик XIX в. Юстус Либих писал: «Открытия алхимиков... можно поставить в один ряд с крупнейшими достижениями нашего времени».

В XVI–XVII вв. химики много занимались лекарствами; историки химии даже выделяют отдельный период «лечебной химии», иатрохимии. В это время много внимания уделялось анализу лекарственных веществ; понятие «химик» и «аптекарь» почти слились.

9.3. Развитие химических методов анализа

В конце XVII в. начинается развитие аналитической химии как науки. Заметную роль в становлении этой области знания сыграл английский ученый Роберт Бойль (1627–1691). Более того, со времен Бойля и до начала XIX в. аналитическая химия была, по-видимому, основной частью химии вообще.

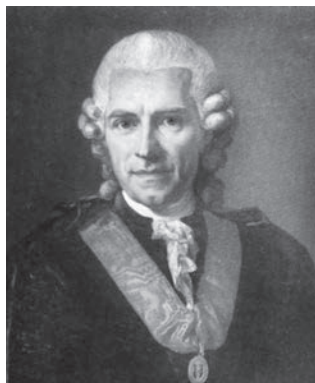
Бойль показал, что для идентификации веществ можно использовать форму их кристаллов. Он продвинулся в вопросе идентификации веществ и в растворах: помимо экстрактов дубильных орешков Бойль использовал в качестве индикаторов экстракты фиалки, васильков, лакмус. Например, он показал, что в щелочном растворе экстракт фиалки становится зеленым. Свойство экстракта дубильных орешков окрашиваться в черный цвет в присутствии железа и в зеленый в присутствии меди Бойль дополнил наблюдением, что интенсивность возникающей при этом окраски зависит от содержания элемента в растворе. Бойль осуществлял фракционную кристаллизацию.

В своем письме к Ф. Клодию, написанном в апреле 1654 г. в имении Бойля, находившемся в Ирландии, Бойль, вероятно, первым упомянул термин «химический анализ». «Я живу в варварской стране, — пишет Бойль, — где химический дух так неправильно воспринимается, а химическим оборудованием так трудно себя обеспечить, что нечего и думать об алхимии, так как что-либо осуществить здесь невозможно... Что касается меня, то я не могу жить бесполезно или быть совершенно чуждым изучению природы. Поскольку я не имею колб и печей, чтобы выполнять химические анализы неживых объектов, я упражняюсь в анатомировании животных».

В XVIII в. аналитическая химия получила ощутимый толчок к развитию — появилось промышленное производство. В черной



Роберт Бойль



Торнберн Бергман

металлургии после 1709 г. вместо древесного угля стали применять каменный, и выплавляемое железо не всегда оказывалось качественным (из-за хрупкости). Шведский химик Торнберн Бергман (1735–1784) установил, что на качество железа оказывают влияние примеси углерода и фосфора. Фактически дорога современной металлургии была открыта анализами железа на содержание углерода (сейчас-то все знают, чем отличаются сталь от чугуна).

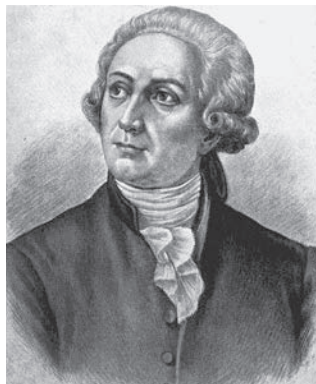
Заслуги Бергмана этим далеко не ограничиваются. Он придал аналитической химии статус отдельного направления науки, хотя и не использовал термин «аналитическая химия». Бергмана можно считать первым профессиональным аналитиком: он целиком посвятил себя аналитической химии. Именно Бергман провел различие между качественным и количественным анализом, обобщил в виде книги (1779) накопленный к тому времени огромный материал об аналитическом использовании паяльной трубки — мощного в ту эпоху средства анализа. С помощью этого средства был установлен качественный состав многих минералов, открыты новые элементы. До середины XX в. дошел так называемый «метод перлов» — отголосок методологии использования паяльной трубки. Бергман разработал первую схему систематического качественного анализа, сформулировал что-то вроде учения о реагентах, обнаружил медь в бумаге.

Вторым важным направлением было изучение газов. XVIII век можно назвать веком пневмохимии. Большой вклад в открытие газов внесли английские и шотландские ученые Дж. Блэк, Г. Кавендиш и Дж. Пристли, швед К. Шееле, француз А. Л. Лавуазье. Блэк обнаружил углекислый газ, этого ученого можно считать основателем газового анализа. Кавендиш показал, что вода — сложное вещество; открыл водород, монооксид азота. Пристли — открыватель сернистого газа и монооксида углерода, Шееле — азота и хлора, а также и монооксида азота (как и Кавендиш). Кислород независимо открыли Кавендиш, Пристли и Шееле.

Из других важных работ XVIII в. надо назвать следующие: предложение Карла Шееле использовать щавелевую кислоту (которую он сам и получил) в качестве органического реагента на кальций; проведенное Блэком различие между сильными и слабыми основаниями; и особенно, может быть, исследования немецкого химика А. С. Маргграфа, который начал использовать микроскоп для целей химического анализа, разработал ряд полезных методик, например способ количественного определения серебра с помощью хлорида.

Конец XVIII в. ознаменовался великими открытиями Лавуазье (1743–1794), который своей кислородной теорией горения поставил химию с головы на ноги; он также сформулировал закон сохранения вещества, провел четкую границу между элементами и соединениями, предложил теорию растворения металлов в кислотах. До него более столетия в химии господствовала теория флогистона; кислородная теория горения уничтожила флогистон и теорию, основанную на этом. Разумеется, все это имело огромное значение и для аналитической химии. Лавуазье предложил решение и некоторых чисто аналитических задач, о них будет упомянуто в другом месте.

Для аналитической химии большое значение имело введение представлений о стехиометрии и установление основных количе-



Антуан Лоран Лавуазье

ственных законов химии на исходе XVIII — в начале XIX вв. Все это заложило фундамент аналитической химии на полтора — два столетия.

У истоков этих исследований стоял немецкий ученый И. В. Рихтер (1762–1807). В студенческие годы на него большое впечатление произвели слова его учителя философа Э. Канта о том, что в отдельных направлениях естественных наук истинной науки столько, сколько в ней математики. Рихтер посвятил свою диссертацию использованию математики в химии. Не будучи в сущности химиком, Рихтер ввел первые количественные уравнения химических реакций, стал использовать термин «стехиометрия», начал определять атомные веса. По Рихтеру получилось, что, исходя из состава одних солей, можно определить состав других. Определять атомные веса можно по результатам анализа оксидов. Появились химические формулы, аналитические расчеты с использованием стехиометрических соотношений. Кроме того, Рихтер создал схему анализа платиновых металлов.

Идея о том, что химические соединения имеют определенный, четко устанавливаемый состав (развита далее Ж. Л. Прустом и особенно Дж. Дальтоном), встретила возражения французского химика К. Бертолле (1748–1822). Он опубликовал теорию, согласно которой состав химического соединения, образуемого двумя элементами, может меняться в любых пределах, в любых соотношении-

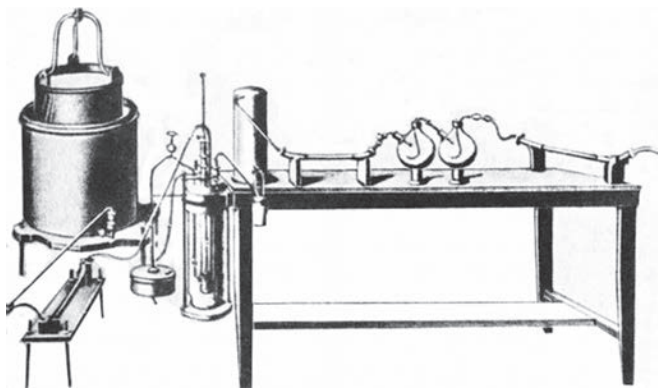


Рис. 9.2. Установка Лавуазье для элементного анализа органических веществ

ях. «Будь эта теория правильна, — пишут историки химии, — она разрушила бы всю теоретическую базу количественного анализа того времени». Закон кратных отношений (закон Дальтона), шкала атомных весов — все это действительно легло в основу количественного химического анализа.

Знаменитый шведский химик Йенс Якоб Берцелиус (1779–1848) продолжал линию Рихтера. На основе анализа оксидов он определил атомные веса почти всех известных тогда элементов, ввел символы элементов, химические формулы, активно проводил аналитические расчеты на основе правил стехиометрии. Берцелиус стоит у истоков метрологии анализа, он оценивал ошибки определений, разработал точные методы взвешивания. Он разработал методику определения платиновых металлов, пытался создать новую схему качественного анализа. При анализе силикатов Берцелиус применил фтористоводородную (плавиковую) кислоту — прием, широко используемый и по сей день, использовал возгонку хлоридов для разделения металлов.



Йенс Якоб Берцелиус

Первые руководства по химическому анализу появились, видимо, давно, еще во времена алхимиков. В XVIII в. таких книг уже было немало. В 1790 г. в Иене была издана книга И. Ф. А. Гётлинга «Полная химическая пробирная палата», в 1799 г. во Франции — труд Л. Н. Воклена «Руководство испытателя». В. А. Лампадиус в 1801 г. опубликовал «Руководство по химическому анализу минеральных веществ». У Лампадиуса появляется термин «аналитическая химия», который приживается, например, в книге К. Г. Пфаффа «Руководство по аналитической химии для химиков, государственных врачей, аптекарей, сельских хозяев и рудознатцев» (1821).

В аналитической химии до самого последнего времени большую роль играли схемы систематического качественного анализа — мы уже упоминали о них. Попробуем расставить вехи в истории

качественного химического анализа, выделив важные моменты. Бойль, видимо, первым использовал сероводород как химический реагент, а также качественные реакции на олово и свинец. Бергман сделал сероводород одним из главных реактивов, получил осадки со многими элементами. В этом направлении много работали также Ж.-Л. Гей-Люссак и другие химики XIX в. Отдельные качественные реакции были известны, как уже говорилось, еще со средних веков; позже были предложены реакции иода с крахмалом (Ф. Штрмейер, 1815) и фосфора с молибдатом (Г. В. Струве и Л. Ф. Сванберг, 1848). Для получения сероводорода стали использовать аппарат Киппа (1864), владельца голландской фирмы. Сероводородная схема качественного анализа оформилась в трудах Г. Розе, К. Р. Фрезениуса и других химиков к середине XIX в. Позднее, в основном в XX в., были предложены и другие схемы качественного анализа.

Из методов количественного анализа к середине XIX в. оформились титриметрические, гравиметрические, методы газового анализа, элементный органический анализ.

Основы *титриметрического метода* были заложены еще в середине XVIII в. в ответ на требования промышленности; этот метод развивался под напором практических задач. Первыми и главными продуктами химической промышленности были тогда серная и соляная кислоты, сода и хлорная вода; их применяли,

например, при отбеливании тканей. Производство и применение химических веществ надо было контролировать. Еще в 1726 г. К. Ж. Жоффруа стал осуществлять нейтрализацию кислот в аналитических целях. Уксусную кислоту нейтрализовали карбонатом калия, прибавляя последний, например, ложкой; индикатором, свидетельствующим о конце такого «титрования», служило окончание выделения газа.



Жозеф Гей-Люссак

К 1750 г. в качестве титранта стали использовать раствор с известной

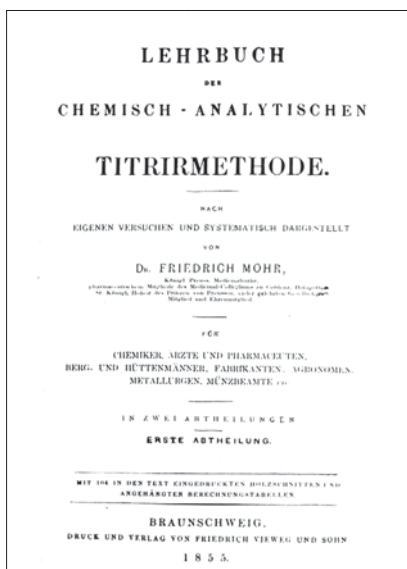


Рис. 9.3. Титульный лист книги Фридриха Мора о титриметрическом анализе (1885)

концентрацией, а индикатором служил фиалковый экстракт. Во Франции титриметрия получила важное применение в процессе отбеливания тканей (Ф. А. А. Декруазиль и др.); в 1795 г. был предложен метод определения гипохлорита; в практику были внедрены устройства для титрования — пипетки, бюретки, мерные колбы. Позднее Ж.-Л. Гей-Люссак (1778–1850) стал проводить окислительно-восстановительное титрование и предложил индигу в качестве индикатора для этого титрования. Он ввел и сам термин «титрование».

Однако законченный, «товарный вид» метод титриметрии приобрел после того, как немецкий химик-аналитик Фридрих Мор (1806–1879) обобщил все ранее известные методы и методики, своими руками проверил их и после этого изложил в книге «*Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode*», изданной в 1855 г.

Гравиметрический (весовой) анализ был подробно описан в учебнике К. Р. Фрезениуса 1846 г. (есть русский перевод 1848 г.). Метод основывался на количественном выделении нужного веще-

ства в осадок, который далее высушивали, подвергали прокаливанию и взвешивали. Фрезениус написал в предисловии к своему учебнику: «Знание и умение должны сочетаться со стремлением к достижению цели, а также с честностью и добросовестностью»*. Позднее (1883) были предложены беззольные фильтры (фирма «Шлейхер и Шуль»), фильтрующие тигли Гуча (1878). В конце XIX — начале XX в. появились органические осадители, затем осаждение «из гомогенного раствора», термогравиметрия.

По существу гравиметрический метод был применен и в элементном анализе органических веществ. Первые анализы такого рода выполнял еще Лавуазье; он нашел, например, что в спирте соотношение C : H составляет 3,6 : 1 (на самом деле 4 : 1). Классическую схему анализа на углерод и водород разработал немецкий химик Ю. Либих в первой половине XIX в.; француз Ж. Дюма предложил (1831) метод определения азота, но сейчас большее значение имеет метод датчанина И. Г. Кьельдаля (1883). Много позднее австрийский ученый Ф. Прегль разработал метод органического микроанализа, за что в 1923 г. был удостоен Нобелевской премии.

Вернемся к учебникам. Из наиболее известных в XIX в. отметим «Руководство по аналитической химии» Г. Розе (1829), «Руководство по качественному химическому анализу» (1841) К. Р. Фрезениуса и другой, уже упоминавшийся, труд того же автора. В России пользовались учебником Н. А. Меншуткина «Аналитическая химия» (1871), который выдержал 16 изданий, в том числе и после революции.

9.4. Теоретические основы химических методов анализа

Общий путь развития методов химического анализа, вероятно, можно представить следующим образом [1]: от отдельных, а затем и многих эмпирических методов, которые создавались деся-

* Карл Ремигиус Фрезениус создал первый журнал по аналитической химии (*Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie*, 1862), большую лабораторию (Institut Fresenius) и стал родоначальником династии химиков-аналитиков. С одним из представителей этой знаменитой семьи, Вильгельмом Фрезениусом, редактором того же журнала, автор был хорошо знаком.

тилетиями (а точнее, веками), к сопоставлению, обобщению, все более широкому их использованию. Однако почти до самого конца XIX в. серьезного теоретического обоснования вся эта система методов анализа не имела. Но за два последних десятилетия XIX в. в этой области произошли существенные изменения.

Разработке теоретического фундамента химических методов анализа способствовало формулирование закона действия масс (К. М. Гульдберг и П. Вааге, 1867) и развитие теории электролитической диссоциации (С. Аррениус), отчасти теория комплексообразования А. Вернера (1893). На этом фундаменте Вильгельм Оствальд (1853–1932) изложил общие теоретические основы аналитической химии, а точнее — химических методов анализа, в своей знаменитой книге (1894), которая так и называлась — «Научные основы аналитической химии. Элементарное изложение» (*Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*). На изложенные в этом учебнике теоретические построения опирались учебные курсы по аналитической химии последующие несколько десятилетий.

Конечно, теоретический фундамент наращивался и в XX в. Его существенной частью стали теория образования осадков, которую развивал и Оствальд и многие другие после него (например, Н. А. Тананаев); теория «цветных» индикаторов (В. Оствальд, за-



Вильгельм Оствальд



Рис. 9.4. Титульный лист книги В. Оствальда «Научные основы аналитической химии» (1894)



Исаак Моризц
Кольтгоф

тем, например, И. М. Кольтгоф). Делались попытки связать схему качественного анализа смесей катионов с периодическим законом Д. И. Менделеева (Н. И. Блок), но из этого мало что получилось. Со второй половины XIX в. предмет «аналитическая химия» был включен в учебные планы университетов, начали создаваться соответствующие кафедры.

Крупной фигурой аналитической химии XX в. был уже только что упомянутый американский химик И. М. Кольтгоф (1894–1993), учившийся и начинавший свою научную деятельность в Голландии.

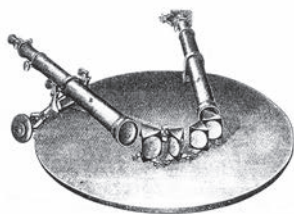
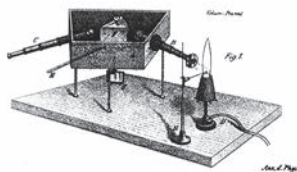
Как уже сказано, он внес вклад в теорию индикаторов, но также предложил метод амперометрии, написал ряд монографий и весьма популярный учебник аналитической химии.

Литература

1. *Сабадвари Ф., Робинсон А.* История аналитической химии. М.: Мир, 1984. 304 с.
2. *Золотов Ю. А., Вершинин В. И.* История и методология аналитической химии. М.: ИЦ «Академия», 2007. 464 с.
3. *A History of Analytical Chemistry* / ed. by H. Laitinen and G.W. Ewing. York, Pa.: ACS, 1977. 358 p.

Глава 10

«ИНСТРУМЕН- ТАЛЬНАЯ» АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В XIX–XX ВВ.



10.1. Развитие инструментальных методов анализа

Путь развития инструментальных методов совершенно не похож на тот, которым прошли химические методы. Его можно представить следующей схемой [1].

1. Обнаружение явления, свойства, закономерности (обычно заслуга неаналитиков).
 2. Обнаружение фактов, что некоторые физические величины связаны с концентрацией вещества (аналита) и могут служить аналитическими сигналами.
 3. Реализация этого наблюдения в методе анализа: разработка общей методики, аппаратуры, создание теории метода анализа.
 4. Разработка методик, приборов и распространение метода.
- Рассмотрим в этом ключе развитие некоторых методов.

10.2. Колориметрический, фотометрический, спектрофотометрический методы

Колориметрия. Нужно вспомнить об обнаружении веществ с помощью растительных экстрактов, которое осуществлялось благодаря изменению (появлению) окраски раствора или осадка. Следует напомнить и о том, что Бойль первым, по-видимому, обратил внимание на то, что интенсивность окрашивания раствора связана с содержанием вещества, которое хотят обнаружить.

В первой половине XIX в. (1828–1829) появились первые простые устройства для оценки концентрации по интенсивности окраски. Устройства называли компараторами или колориметрами. Достаточно законченной была методика количественных колориметрических определений, описанная немецким химиком Лампадиусом в 1838 г.

Основным направлением развития колориметрического анализа стало отыскание реагентов, которые, взаимодействуя с искомым веществом, давали интенсивное окрашивание (мы говорим о селективном окрашивании). На этом пути появились первые достижения: определение меди в растворах по реакции образования аммиачного комплекса (А. Жаклен, 1846); тиоционатный (роданидный) метод определения железа (Т. Херапат, 1852). Обе эти реакции получили широкое распространение. К ним можно добавить реакцию обнаружения и определения аммиака смешанным реактивом, который в 1856 г. предложил А. Несслер («реактив Несслера») или реакцию на нитрит с «реактивом Грисса», о котором ранее мы уже упоминали.

Что касается технических средств для оценки интенсивности окраски, удачным и долгоживущим был колориметр Ж. Дюбоска: в приборе сравнивались два столбика растворов.

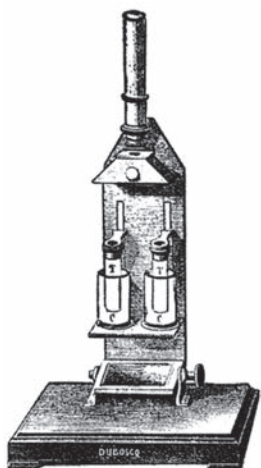


Рис. 10.1. Колориметр Дюбоска

Параллельно шло развитие *фотометрии* — метода количественного измерения интенсивности цвета; этим методом занимались главным образом физики еще с XVIII в. Ключевые результаты были получены французским физиком-оптиком Пьером Бугером: в 1729 г. он сформулировал основной закон светопоглощения. Закон был уточнен (дополнен) немецким ученым Г. Ламбертом в 1760 г. Слава, однако, досталась А. Бэру (Германия), который в 1852 г. сумел красиво обобщить и подать результаты долгих исследований, основной закон светопоглощения стали — и надолго — называть законом Бэра,

хотя специалистам, знакомым с историей вопроса, было ясно, что это несправедливо. Вот что написал в 1924 г. академик С. И. Вавилов: «Трудно постигнуть основания той упорной исторической несправедливости, с которой... закон, совершенно ясно и отчетливо сформулированный Бугером, соединяют с именами других авторов (закон Бэра, закон Ламберта и пр.)». Но заслуги Бэра тоже отнюдь не нулевые. Помимо обобщения, «разжевывания» достигнутого, что само по себе немаловажно, он ввел понятие о коэффициенте поглощения (хотя, видимо, одновременно с Ф. Бернардом, Р. Бунзеном и Г. Роско).

Следующим существенным этапом в развитии современной абсорбционной спектроскопии была разработка собственно методологии фотометрического анализа. Эта заслуга принадлежит профессору Тюбингского университета (Германия) К. Фирорду. «Способ Фирорда» и сейчас упоминается в публикациях.

Толчок к созданию фотометров дало изобретение в начале XX в. фотоэлементов. Фирма «Карл Цайсс» (Иена, Германия) разработала первый фотометр («фотометр Пульфриха»). Фотографическая регистрация была использована А. Хильгером (Великобритания) в спектрофотометрах в 1910 г. Но если и дальше говорить о приборах, то очень значительным событием было создание в конце 1930-х — начале 1940-х годов кварцевого спектрофотометра с фотоэлектрической регистрацией (А. Бекман, США). Английская фирма «Кэри» в 1946 г. выпустила двухлучевой спектрофотометр, отличающийся от прибора Бекмана.

Параллельно развивалась колебательная спектроскопия (затем спектрометрия). Инфракрасное излучение было обнаружено У. Гершелем еще в начале XIX в. Первый ИК-спектрометр создал У. Кобленц в США в начале XX в. С 1920-х годов инфракрасную спектрометрию стали использовать на практике, например при анализе смесей углеводородов. Серийные ИК-спектрометры запустили в производство компании «Перкин-Элмер» (США) в 1944 г. и «Дау» в 1940–1946 гг., но самый массовый спектрометр появился на рынке в 1956 г. («Перкин-Элмер»). Огромное значение для развития и широкого применения ИК-спектрометрии имело использование фурье-преобразования (применение с середины 1960-х гг.).

После обнаружения рамановского излучения (1928 г., К. Раман в Индии, Л. И. Мандельштам и Г. С. Ландсберг в СССР) стал развиваться соответствующий исследовательский и аналитический метод. Он получил мощный импульс с появлением лазеров (1960-е годы). Рамановская спектрометрия как метод анализа широко применяется в США и существенно меньше в России.

10.3. Люминесцентный анализ

В 1852 г. Дж. Стокс сформулировал закон («закон Стокса»), ставший фундаментом последующего изучения и использования явления люминесценции, ввел термин «флуоресценция». Применение явления для целей анализа началось еще в XIX в., хотя и было эпизодичным. Так, в 1868 г. Ф. Гёппельсрёдер в Германии предложил морин в качестве флуоресцентного реагента на аммоний. Вскоре появились флуоресцентные индикаторы для кислотно-основного титрования. В начале XX в. Ф. Файгель (Австрия) использовал флуоресценцию в капельном анализе.



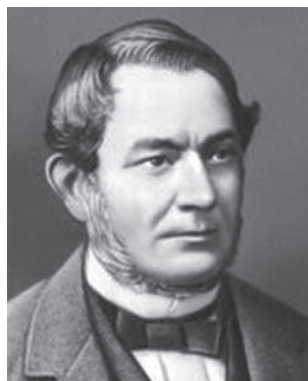
Рис. 10.2. Титульный лист книги М. А. Константиновой-Шлезингер (1948)

Существенный вклад в развитие люминесцентного анализа внесли ученые Советского Союза, особенно школа В. И. Вавилова в Физическом институте АН СССР (С. И. Вавилов, М. А. Константинова-Шлезингер, В. Л. Лёвшин и др.); так, Константинова-Шлезингер разработала метод определения озона, написала монографию «Люминесцентный анализ». В 1952 г. Э. В. Шпольский в Московском педагогическом институте открыл эффект расщепления линий спектра люминесценции ряда веществ при очень низких температурах. «Эффект Шпольского» получил широкое применение в мире, прежде всего для определения полиароматических углеводородов. Вклад в изучение этого эффекта внес Р. И. Персонов. Советские химики-аналитики создали много полезных люминесцентных методик определения химических элементов — Е. А. Божевольнов, Д. П. Щербов, И. А. Блюм, А. П. Головина, аналитики Украины (Одесса, Киев), Ленинградского и Саратовского университетов.

10.4. Атомно-эмиссионный анализ

Этот аналитический метод создали в 1859 г. в Гейдельбергском университете химик Р. Бунзен (1811–1899) и физик Г. Кирхгоф.

Конечно, у них были предшественники, начиная с И. Ньютона, который еще в 1660 г. разложил свет призмой. Немецкий ученый С. А. Маргграф в 1762 г. заметил, что поваренная соль и поташ, т. е. соли натрия и калия (сами элементы еще не были открыты) окрашивают пламя, а в самом конце XVIII в. Т. Е. Ловиц наблюдал окрашивание пламени щелочноземельными элементами. Важное значение (особенно для будущего атомно-абсорбционного анализа) имело обнаружение «черных» линий в спектре Солнца (У. Волластон, Й. Фраунгофер, Дж. Гершель). У. Тэлбот фактически предложил качественный спектральный анализ в пламени, он создал в 1826 г. примитивный спек-



Роберт Бунзен

троскоп. В 1840 г. Гершель получил фотографию спектра. В 1859 г. Э. Робике использовал электрическую искру.

Вернемся, однако, к Бунзену и Кирхгофу. Еще до совместных работ с Бунзеном Кирхгоф установил, что черные линии в солнечном спектре возникают в результате поглощения солнечного излучения газами. Созданию метода анализа способствовала разработка Бунзеном мощной горелки (горелка Бунзена). В 1861 г. в Гейдельбергском университете был сконструирован первый спектроскоп с двумя призмами, а в следующем году — с четырьмя. Надо отметить, что все дальнейшее развитие атомно-эмиссионного анализа осуществлялось совместно химиками и физиками; это в полной мере относится и к нашему времени.

Активно разрабатывался пламенный вариант спектроскопии, в том числе как метод количественного анализа. В 1870 г. Я. Ясен установил, что интенсивность излучения пропорциональна количеству элемента в пламени. Методика пламенно-фотометрического определения натрия была разработана в 1873 г. П. Чэмпе-ном. В XX в. было предложено кислородно-ацетиленовое пламя (де Грамон, 1923) и разработан пламенный фотометр (Лундгард, 1928).

Отметим другие шаги развития атомно-эмиссионного метода. В качестве источников возбуждения спектра наряду с пламенем использовали искру и дугу, вместо призмы — дифракционные решетки, для регистрации спектра вместо глаза — фотопластинки. Серийные спектрографы появились в первом десятилетии XX в., но не позже 1912 г.

Долгое время атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) была методом качественного анализа, этот метод количественным стал лишь с 20-х годов XX в. (У. Хартли; У. Герлах в 1924 г. предложил метод гомологических пар). Несколько десятилетий использовали визуальную и фотографическую регистрацию спектра, хотя фотоэлектрическая известна с 1929 г. Массовое распространение атомно-эмиссионного анализа можно датировать началом 1930-х годов, области использования — металлургия и металлообработка, а также геологическая служба. На металлургических заводах стилоскопы и стилометры стали применять прямо в цехах (1933–1935), а спектрографы (фотографическая регистрация) — в заводских ла-

бораториях. Советский Союз был в числе первых стран, где АЭС получила широкое практическое применение.

Массовому использованию АЭС в промышленности способствовало сканирование спектральных линий фотоумножителем (1945); это нововведение легло в основу приборов, которые стали называть квантометрами.

Индуктивно связанная плазма (ИСП) как источник возбуждения получила распространение после работ Р. Вендта и В. Фассела в США, С. Гринфильда в Англии (60–70-е годы XX в.); для анализа растворов были применены аргоновые горелки, предложенные в 1961 г. Т. Ридом.

Почти одновременно с этим в Советском Союзе в качестве источника возбуждения был предложен двухструйный плазмотрон, не получивший, однако, значительного распространения (по сравнению с ИСП).

10.5. Атомно-абсорбционная спектрометрия

Физические основы метода ААС были сформулированы давно, начиная с обнаружения и интерпретации черных линий в солнечном спектре. Однако основы — это еще не метод.

Первые работы по пламенной атомной абсорбции как средства химического анализа принадлежат А. Уолшу (1916–1998), англичанину, работавшему в Австралии (1955). Почти одновременно появились близкие работы в Германии (Алькемаде и Милац). Нельзя сказать, что за метод сразу ухватились: авторам, особенно Уолшу, пришлось заниматься его пропагандой, в том числе в США. Были и объективные причины задержек в признании и распространении метода. Не сразу стали использовать фотоэлектрическую регистрацию, а регистрация на фотопластинке в этом случае затруднена. Используемые в ААС лампы с полым катодом, которые были известны с 1923 г., — источник слабоватый, нужны были фотоумножители и усилители, а в 1950-е годы они еще не применялись широко. Тем не менее необходимые усовершенствования были сделаны, сыграла свою роль пропаганда и смелость компании «Перкин-Элмер», которая наладила производство первых серийных спектрометров. Стали использовать «горячие» пламена:



Алан Уолш

ацетилен–воздух, закись азота–ацетилен. В результате в конце 1960-х начался бум — метод атомно-абсорбционной спектроскопии стал очень популярным, несмотря на его одноэлементность и необходимость переводить твердую пробу в раствор.

В это время уже был известен и электротермический вариант ААС. Он был предложен в 1959 г. в Государственном институте прикладной химии Борисом Владимировичем Львовым. Львов разработал графитовую кювету, которую стали называть «кюветой Львова». Фирма «Перкин-Элмер», начавшая разработку серийного электротермического спектрометра, использовала другой источник — печь Массмана, предложенную в 1968 г. Однако позднее в серийных приборах стали использовать другое изобретение Львова — так называемую «платформу Львова».

Этапами в развитии ААС были: коррекция фона, создание метода «холодного пара» для определения ртути, разработка «гид-

**Рис. 10.3.** Первый атомно-абсорбционный спектрометр

ридной приставки» для определения гидридообразующих элементов, например мышьяка или сурьмы. В 1970-х гг. в ГЕОХИ им. В. И. Вернадского был разработан прибор для многоэлементного анализа, основанный на использовании источника сплошного спектра. Прибор, однако, не удалось запустить в серию. Намного позднее атомно-абсорбционный спектрометр для многоэлементного анализа с источником сплошного спектра стала выпускать фирма Analytik-Jena.

10.6. Рентгеновские методы

Общие основы. X-лучи были открыты в 1895 г. К. Рёнтгеном, ректором Вюрцбургского университета. Для аналитического использования рентгеновского излучения решающее значение имел закон Мозли (1913): частота характеристического излучения связана с порядковым номером элемента, т. е. с зарядом ядра атома. Сразу стало ясно, что перед нами мощное средство идентификации элементов, способ качественного анализа. Вскоре с помощью закона Мозли были открыты и новые элементы — предсказанный Д. И. Менделеевым гафний и рений. Сам Генри Мозли (1887–1915) стал осуществлять химический анализ, уже в 1914 г. он определял редкоземельные элементы в их смеси.



Генри Мозли

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Вторичное рентгеновское излучение наблюдал Л. де Бройль в 1914 г., и ему было ясно, что это излучение можно использовать для целей анализа. Первые попытки этого рода делались в конце 1920-х годов, но серьезное развитие метод получил после Второй мировой войны, работы проводились в США, Чехословакии и других странах. В 1960-е годы РФА получил широкое распространение для анализа металлов и сплавов, геологических объектов, в цементной промышленности. Крупные центры сложились в СССР (Ростов, Иркутск, Ленинград, Москва).

Рентгеноспектральный микроанализ (электронный зонд).

Анализ по первичным рентгеновским спектрам развивался в 1930-е годы; может быть, особенно широко в СССР (И. Б. Боровский, М. А. Блохин и др.). В начале 1950-х годов одновременно в СССР и во Франции появился микрометод рентгеновского анализа. Во Франции работу выполнили Р. Кастен и А. Гинье, в СССР — И. Б. Боровский и Н. П. Ильин. Фирмы («Камека», «Джеол») наладили выпуск рентгеновских микроанализаторов. Эти приборы стали использовать материаловеды, геологи, минералоги и другие специалисты.

Рентгеноэлектронная спектроскопия. Метод, известный в английской аббревиатуре как ESCA, своим рождением обязан шведскому физику К. Зигбану (40–50-е годы XX в.); в 1981 г. Зигбан был удостоен за создание этого метода Нобелевской премии. Метод получил распространение (особенно для изучения поверхностей) после издания Зигбаном монографии (1967) и особенно после выпуска фирмой *Varian* первых серийных приборов (1970). Приборы были сложными и дорогими, но и задачи они решали уникальные.

10.7. Радиоспектроскопические методы

Речь идет о методах, где используется дальняя длинноволновая область электромагнитного спектра, т. е. радиодиапазон. Таких спектроскопических методов три, они базируются на явлениях резонансов: ядерного магнитного (ЯМР), электронного парамагнитного (ЭПР) и ядерного квадрупольного (ЯКР).

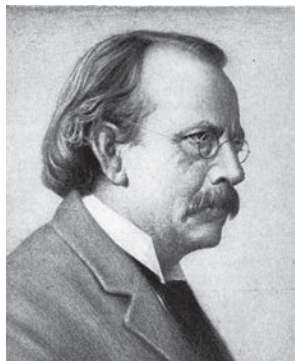
ЯМР-спектроскопия. Незаменимый теперь для химиков-органиков (а также медиков) метод родился в 1945 г. в США, в двух знаменитых университетах — Гарвардском (Е. Пёселл) и Стэнфордском (Ф. Блох). Авторы открытия получили Нобелевскую премию в 1952 г. Для применения ЯМР в целях расшифровки структуры органических соединений основополагающее значение имело обнаружение в спектре ЯМР так называемого химического сдвига (1949 г., У. Найт, Брукхейвенская национальная лаборатория). Длительное время в ЯМР-спектроскопии использовали резонанс на протонах (Арнольд, 1954). Приборы первыми стали выпускать фирмы «Вариан» и «Брукер».

ЭПР-спектроскопия. Явление ЭПР было открыто в Казани Е. К. Завойским в 1944 г. Фирма «Вариан» стала производить серийные приборы в конце 1950-х годов, причем эти приборы сразу привлекли внимание химиков, в особенности тех, кто занимался свободными радикалами и координационными соединениями. Будучи, как и ЯМР, в основном исследовательским методом, ЭПР может быть использован как чисто аналитический метод, например для определения парамагнитных ионов металлов или тех же свободных радикалов. В 1986 г. П. М. Соложенкин опубликовал книгу «ЭПР в анализе веществ».

10.8. Масс-спектрометрический анализ

Общие основы. Масс-спектрометрия (МС) не относится к спектрометрическим методам, которые оперируют с тем или иным участком электромагнитного спектра. В последние десятилетия метод МС приобрел огромное значение в аналитической химии, причем в разных ипостасях: для изотопного и элементного анализа, для расшифровки структур органических соединений, для анализа сложных смесей газов и особенно для анализа органических веществ.

Для создания метода МС сыграло роль обнаружение так называемых канальных лучей (Гольштейн, 1886), которые, как оказалось, отклоняются в электрическом и магнитном полях (Вин, 1898). Фактическим разработчиком масс-спектрометрии был известный английский физик Дж. Дж. Томсон (1856–1940), создавший в 1907 г. прибор для изучения ионов, имеющих разные скорости. Более совершенные масс-спектрометры создали коллеги Томсона А. Демпстер (1918) и Ф. Астон (1919). Родившаяся в этих исследованиях идея о существовании изотопов была доказана Астоном с помощью его прибора (Нобелевская премия по химии, 1922 г.).



Джозеф Джон Томсон

В начале 1930-х годов масс-спектрометрию попытались применить для анализа газов. Аналитическому использованию метода способствовали теоретические работы 1930–1960 гг. Во время Второй мировой войны и сразу после нее масс-спектрометрия стала широко применяться как эффективный метод изотопного анализа, особенно в атомных проектах. С 1950-х годов метод МС использовали для расшифровки структур органических соединений, а также для элементного анализа (искровая масс-спектрометрия).

Вехами в развитии метода МС было появление разных ионных источников; наряду с электронной ионизацией были использованы газовый разряд, химическая ионизация в нескольких вариантах, электрораспыление.

Изотопный и элементный анализ. Как уже сказано, первым аналитическим направлением МС был изотопный анализ. Это направление и сейчас остается — МС используется в работах с ураном и другими тяжелыми элементами, а также в исследованиях с легкими элементами, например с углеродом.

Для высокочувствительного элементного анализа значение имела искровая МС, особенно после выпуска серийных приборов с двойной фокусировкой («Метро–Виккерс», Великобритания, 1960-е годы). Для элементного анализа поверхностных слоев (и вообще для локального анализа) была использована масс-спектрометрия вторичных ионов (ВИМС, SIMS), а также лазерная.

Позднее, с конца 1980-х гг. решающее значение приобрела масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, которая быстро стала едва ли не самым мощным методом многоэлементного и высокочувствительного анализа. Приборы для ИСП-МС стали выпускать несколько крупных фирм.

Опишем пример использования масс-спектрометрического анализа, который несет даже некоторый политический оттенок.

Доктор технических наук Н. Н. Вениаминов был привлечен к аналитическому исследованию деталей установки по разделению изотопов урана (калютрона), которая находилась в Ираке и была разрушена после военной операции США «Буря в пустыне». Калютроны были созданы в США в рамках Манхэттенского проекта, с их помощью получен уран для бомбы, сброшенной на Хиросиму. Вениаминов провел изотопный анализ остатков обедненного и обогащенного урана, оставшегося на деталях, и

пришел к выводам, имеющим политическое значение. Главный вывод состоял в том, что иракские специалисты использовали переданный им из США калютрон для наработки обогащенного урана! По словам Вениаминова [2], «этот вывод 1) опровергает официальное заключение МАГАТЭ по иракской ядерной программе, существовавшей до 1991 г., 2) свидетельствует о фальсификации банка данных МАГАТЭ по калютронам, 3) позволяет предъявить США обвинение в нарушении статьи 1 Договора о нераспространении ядерного оружия как стране, причастной к экспорту в Ирак технологии получения высокообогащенного урана электромагнитным методом, 4) делает несостоятельным предлог, использованный США для оправдания военного вторжения в Ирак».

Органическая масс-спектрометрия. Расшифровка строения молекул. Анализ смесей. Электронная ионизация с целью получения молекулярных ионов и фрагментов (осколков) молекул позволила решать задачи расшифровки строения органических соединений; уже в 1950–1960 годы это направление стало вполне устоявшимся. Накапливались банки данных о путях «разрезания» молекул и о спектрах, характерных для определенных фрагментов.

Однако большее значение имело другое направление — анализ сложных смесей; это направление «встало на ноги» после 1957 г., когда Р. Голке предложил газовую хромато-масс-спектрометрию. Этот метод получил интенсивное развитие и очень широкое применение, например, в нефтяной промышленности.

Позднее, с 1980-х гг. получило развитие и сочетание МС с жидкостной хроматографией — ВЭЖХ-МС или англ. — LC-MS (Хорват, Киркланд и др.). Известно и сочетание МС с капиллярным электрофорезом.

Биомедицинское применение. Работа с биообъектами требует «мягкого» воздействия. Для развития и широкого применения этого направления важным шагом было создание «щадящих» способов ионизации, особенно для высокомолекулярных природных соединений. В начале 1980-х годов в Ленинграде Л. Н. Галль и ее коллеги разработали такой метод ионизации, назвав его ЭРИАД. Чуть позднее (и, по-видимому, не без влияния работ Л. Н. Галль) аналогичный метод был разработан в США (Дж. Фенн) под названием «электрораспыление» (электроспрей). А затем был предложен метод, известный теперь как МАЛДИ, также решавший за-

дачу мягкой ионизации (К. Танака и др.). Дж. Фенн и К. Танака получили Нобелевскую премию, 2002 г.

Масс-спектрометрия была широко использована для расшифровки геномов, при решении задач протеомики.

10.9. Радиоаналитические (ядерно-физические и радиохимические) методы

Общие основы. Эти методы, естественно, появились после открытия радиоактивности (А. Беккерель, 1896) и разработки методов регистрации радиоактивного излучения: с помощью фотопластин, электроскопов, сцинтилляционных и газоразрядных счетчиков, камеры Вильсона. Искусственное превращение элементов открыл Э. Резерфорд в 1919 г., Ирен и Фредерик Жолио-Кюри синтезировали в 1934 г. искусственные радиоактивные элементы (Нобелевская премия, 1935 г.).

Радиоактивационный анализ. Этот метод элементного анализа, пригодный для определения ряда элементов с очень высокой чувствительностью, обычно не требует поправки на холостой опыт. В принципе возможен неdestructивный анализ. Наиболее распространенный вариант — нейтронно-активационный, хотя известны и варианты с облучением пробы гамма-лучами или заряженными частицами.

Первая работа по нейтронно-активационному анализу выполнена Д. Хевеши и Х. Леви в 1936 г. В 1938 г. Г. Сиборг и Дж. Ливингуд использовали циклотрон, т. е. облучение заряженными частицами, с целью определения галлия в железе ($6 \cdot 10^{-4}\%$). Метод радиоактивационного анализа был использован в Манхэттенском проекте, а после войны этот метод был введен в практику анализа для высокочувствительного определения примесей в веществах высокой чистоты, например в полупроводниках и особо чистых химических реактивах. Инструментальный (без радиохимических процедур) вариант метода был использован для определения золота в геологических объектах, причем в двух вариантах — нейтронно-активационном и гамма-активационном.

Другие радиоаналитические методы. Уже в начале XX в. Хевеши, Панет и Фаянс обнаружили, что радиоактивные изотопы

некоторых элементов ведут себя в химических операциях так же, как и нерадиоактивные. Это легло в основу метода радиоактивных индикаторов, разработанного Хевеши и Панетом в 1913 г. Радиоактивная метка позволяла следить за поведением элемента при различных операциях с ним. Этот метод («метод меченых атомов») сохранил свое значение и по сей день.

В 1932 г. Хевеши разработал метод изотопного разбавления и применил его для определения свинца в горных породах. Годом раньше Хевеши обнаружил (по-видимому, независимо от де Бройля, см. выше), что при облучении элементов рентгеновскими лучами возникает вторичное рентгеновское излучение; так был намечен путь к рентгенофлуоресцентному анализу. Хевеши успел сделать и многое другое — совместно с Д. Костером открыл гафний, объяснил особое положение иттрия в ряду редкоземельных элементов и т. д. В 1944 г. ученый был удостоен Нобелевской премии (это была премия за 1943 г.). Ее присудили за работу по использованию изотопов в качестве меченых атомов при изучении химических процессов.

Дьёрдь Хевеши (1885–1966), венгр по происхождению, был профессором Копенгагенского, Фрайбургского и Стокгольмского университетов. Этот великий химик на родине известен как Дьёрдь Хевеши (Hevesy Gyorgy); многие статьи, опубликованные на немецком языке, ученый подписывал как Георг фон Хевеши (Georg von Hevesy), а в решении Нобелевского комитета записано: George de Hevesy.



Дьёрдь Хевеши

Что касается изотопного разбавления, толчок этому аналитическому методу дал так называемый метод субстехиометрического выделения (Я. Ружичка, И. Стары), который был использован, например, при определении микроколичеств золота.

Наконец следует упомянуть развитую Р. Мёссбауэром в 1959 г. (Германия) спектрометрию, которая стала называться мёссбауровской. В 1961 г. Мёссбауэр был удостоен Нобелевской премии по физике.

10.10. Хроматографические методы¹

Создателем хроматографического метода является российский ботаник и биохимик Михаил Семенович Цвет (1872–1919) [3; 4]. О своих результатах, полученных в 1901–1903 гг. в Петербурге и Варшаве, Цвет доложил 21 марта 1903 г. на заседании биологического отделения Варшавского общества испытателей природы.



Михаил Семенович
Цвет

Доклад назывался «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу». Материалы были в том же году опубликованы на русском языке. В 1906 г. появились две статьи Цвета на эту тему в известном немецком журнале.

У хроматографии была предыстория. Адсорбция, которая во многих вариантах хроматографического метода играет существенную роль, была обнаружена Т. Е. Ловицем в конце XVIII в. (сам термин «адсорбция» введен позднее, в 1835 г.).

В исследование адсорбционных явлений немалый вклад внесли в XIX в. И. 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. Растворитель вместе с веществами, содержащимися в растворе, поднимался по бумаге и через некоторое время вещества занимали определенное положение на полоске, располагаясь там на разном расстоянии от старта. Таким образом удалось сделать вывод 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 он неверно интерпретировал механизм разделения. Однако ни в одном из этих случаев нельзя было говорить о разработке метода

¹ По материалам соответствующего раздела в книге: Золотов Ю. А., Вершинин В. И. История и методология аналитической химии. М.: ИЦ «Академия», 2007.

хроматографии, как мы сейчас его понимаем. Это было сделано именно Цветом. Он, возможно, был знаком с работами предшественников, принимал их во внимание (прежде всего капиллярный анализ, предложенный Гёппельсрёдером), но это никак не умаляет значения его открытия. Цвет в 1917 г. был выдвинут на Нобелевскую премию, но рецензенты не смогли должным образом оценить значение его работ.

Михаил Семенович Цвет родился в городе Асти, в Италии. Учился ботанике в Женевском университете, там же в 1896 г. получил докторскую степень. 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. 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 Цвет недолгое время работал в Юрьевском университете (бывш. Дерптский, ныне Тартуский), в Нижнем Новгороде и, наконец, в Воронежском университете (с 1918 г.). Умер Цвет в 1919 г., похоронен в Воронеже.



Рис. 10.4. Здание Ботанического института Варшавского университета. На этом здании висит мемориальная доска, сообщающая, что в этом здании М. С. Цвет создал хроматографию

Заслуга Цвета состоит в том, что он создал основы многоступенчатого сорбционного разделения сложных смесей, открыл проявительный метод хроматографии, установил возможность проведения процессов по вытеснительному способу, связал разновидности хроматографии единым общим подходом. Интересны представления Цвета о физической природе адсорбции при хроматографическом разделении, об условиях, обеспечивающих высокую скорость установления адсорбционного равновесия, о расположении веществ в адсорбционные ряды, т. е. 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 веществами, чтобы облегчить разделение их в виде производных (реакционная хроматография). Цвет подробно изучил 126 адсорбентов, провел «модификацию» адсорбентов нагреванием. Он исследовал и сорбционные свойства воды, наметив тем самым возникновение распределительной хроматографии. Цвет понимал, что хроматографический метод может быть использован для количественного анализа, он предполагал введение в разделяемую смесь 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).

Цвет разработал аппаратуру для жидкостной хроматографии, 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 чисто диффузионных процессов. При разделении веществ он использовал как частичное, так и полное вымывание из колонки. Цвет ввел основные понятия и термины нового метода, включая название метода «хроматография»,

«проявление», «вытеснение», «хроматограмма» и др. Он предвосхитил появление хроматографии в тонком слое, отметив аналогию свойств полосы бумаги и слоя карбоната кальция, применяемого для хроматографирования растворов. Таким образом, Цвет вложил в хроматографию много 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 В₂.

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

После Цвета первыми достижениями отечественных специалистов в этой области стали, вероятно, 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 Цвета. Развитию и массовому применению тонкослойной хроматографии способствовали работы Э. Шталя, обобщенные в книге под его редакцией, вышедшей в 1956 г. [Хроматография в тонких слоях: пер. с нем. / под ред. Э. Шталя. М.: Мир, 1965].

Явление ионного обмена было известно давно, но метод *ионообменной хроматографии* стал оформляться в 1940-х гг. Развитию метода способствовала разработка методик разделения редкоземельных элементов и отчасти продуктов деления урана в рамках американского Манхэттенского проекта. Ионообменная хроматография оказалась очень удобным методом для подобных целей, особенно при использовании синтетических полимерных ионообменников. Распространение метода началось после войны и рассекречивания материалов атомного проекта. Однако широкое распространение для решения аналитических задач ионообменная хроматография получила намного позже — с 1975 г., когда была предложена ионная хроматография.

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, Мартин применил этот же принцип к колоночной хроматографии (практической целью было разделение смесей аминокислот). Неподвижной фазой служила вода на силикагеле как носителе, подвижной фазой — хлороформ. Ранее в своих исследованиях Мартин и Синдж обнаружили, что наряду с силикагелем хорошо удерживает воду целлюлоза. Эта «находка» послужила «подсказкой» к разработке в 1944 г. метода *бумажной хроматографии*, где в качестве носителя неподвижной фазы была использована фильтровальная бумага. Этот метод, родственник капиллярному анализу, быстро получил распространение и широко применялся в лабораториях, пока не был вытеснен тонкослойной хроматографией.

Еще больший успех ожидал работы Мартина совместно с Э. Т. Джеймсом (в 1953 г.) по созданию 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 широкое 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 Научно-иссле-

довательской 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 членом Совета по медицинским исследованиям (MRC), следующие четыре года руководил отделом физической химии в Национальном институте медицинских исследований в Лондоне, затем в течение двух лет работал консультантом по химии в компании *Welcom Foundation*. В 1959–1970 гг. Мартин был директором исследовательских лабораторий промышленной компании в г. Эбботсбери. В 1964–1974 гг. преподавал в Нидерландах (Эйндховенский технологический институт), а следующие пять лет — в Университете Хьюстона (Техас, США). С 1950 г. — член Лондонского королевского общества.

В 1950–1960-е гг. было предложено еще несколько вариантов хроматографического анализа. Принцип *аффинной* (биоспецифической) хроматографии предложен в 1951 г. Д. Кемпбеллом. В 1956–1957 гг. М. Голей создал метод капиллярной хроматографии (вариант ГЖХ). *Лигандообменную хроматографию* предложил в 1961 г. Ф. Хельферих, развил В. А. Даванков.

В 1959 г. Дж. Порат и Р. Флори разработали метод *гель-проникающей* (эксклюзионной) хроматографии для разделения макромолекул. В тонкослойном варианте этот метод реализовали в 1969 г. Б. Г. Беленький и Э. А. Ганкина. *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 приближаются к соответствующим свойствам жидкостей.

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

Чаба Хорват (1930–2004) родился 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. Ч. Хорват создал первый высо-

коэффициентный жидкостной хроматограф. Предложил и развил ВЭЖХ с обращенной фазой.

Широкое использование хроматографии было бы невозможным без разработки и массового производства хроматографической аппаратуры. Первый серийный газовый хроматограф выпущен в 1955 г. (фирма «Перкин-Элмер»), 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, хромадистилляция, хроматография без газа-носителя, ступенчатая хроматография, дифференциальная и терационная хроматография (А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, 1951–1975).
- Блочные полимерные сорбенты, монолитные колонки (Л. Н. Москвин, Б. Г. Беленький, Т. Б. Тенникова совместно с профессором Ф. Швецем (Чехия)).
- Лигандообменная хроматография оптических изомеров (В. А. Даванков, 1968).
- Жидкостно-газовая хроматография (Л. Н. Москвин, А. И. Горшков, Ф. Гумеров, О. В. Родинков, 1982–1983).
- Развитие парофазного анализа в газовой хроматографии (Б. В. Иоффе, А. Г. Витенберг, 1960–1970).
- 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», микроколоночные жидкостные хроматографы (Г. И. Барам и др.), амперометрический детектор (Я. И. Яшин).

Хроматография — прежде всего, конечно, аналитический метод, но, начиная с работ Цвета, она приобрела, кроме того, значение препаративного метода, весьма информативного метода 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 раз-

деляющая способность, но и удобство сочетания в режиме онлайн 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), электронозахватный и ряд других, в жидкостной хроматографии — спектрофотометрический, флуоресцентный с лазерным возбуждением, амперометрический. Огромное значение в качестве детекторов приобрели масс-спектрометры (хромато-масс-спектрометрия).

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 гелевого 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.

10.11. Электрохимические методы анализа

Общими условиями развития этих методов были: исследования электричества как такового; создание новых источников тока; выявление (иногда случайное) подходящих для анализа характеристик; установление механизма процессов на границе фаз, а также изучение кинетики процессов. Эти общие условия создавали, выясняли, реализовали специалисты весьма разных научных областей — физики, химики и не только. Электрохимические методы анализа создавались и совершенствовались в течение всего XIX, да и XX в.



Майкл Фарадей

Электролиз, электрогравиметрия.

Почти сразу после того, как А. Вольта создал (1800) свою батарею, первый надежный источник тока, начались опыты по разложению воды, электролизу расплавов и растворов солей. Этим наиболее активно занимался Хэмфри Дэви (1778–1829); подвергая электролизу расплавы солей, он открыл калий, натрий и ряд других элементов. Его ученик и последователь Майкл Фарадей (1791–1867) проводил электролиз растворов, он ввел привычные

теперь термины «ион», «катион», «анион», «электролит», «катод», «анод». Самое существенное, что сделал Фарадей, — открытые им в 1834 г. законы электролиза. Фарадей стоял у истоков электрогравиметрии и кулонометрии.

Электрогравиметрию сделали «ходовым» аналитическим методом У. Гиббс (1864) и Г. Луков, которые разработали методику определения меди электролизом на платиновом электроде, который надо взвесить до и после электроосаждения. Систематизация и обобщения метода электрогравиметрии принадлежат А. Классену (1808–1890), который написал книгу об этом методе.

Потенциометрия. Этот метод восходит к выведенному в 1889 г. В. Нернстом (1864–1941) уравнению, которое, как известно, и называется повсеместно «уравнением Нернста». Эмпирическое поначалу уравнение потом было выведено теоретически. Первым аналитическим применением потенциометрии было потенциометрическое титрование. В 1893 г. Р. Беренд разработал способ осадительного титрования ртути(II) раствором хлорида калия, с потенциометрической регистрацией конечной точки титрования. Вариант кислотно-основного титрования был осуществлен в 1887 г.; через три года, в 1890 г., — окислительно-восстановительный вариант. В 1923 г. была издана первая



Вальтер Нернст

монография по потенциометрическому титрованию (Э. Мюллер), с 1930-х годов метод получил довольно широкое распространение.

Что касается прямой потенциометрии, то созданию ее предшествовала разработка разных электродов — серебряного, ртутного, водородного (1893), каломельного (1900). В 1906 г. М. Кремер предложил стеклянный электрод, Ф. Габер (1909) «дошлифовал» это изобретение и организовал изготовление стеклянных электродов.

Основным полем приложения прямой потенциометрии стало определение величины pH (сам этот показатель был введен тоже в начале XX в.). Серийный pH-метр со стеклянным электродом создал в 1935–1936 гг. американский химик, ставший прибористом, Арнольд Бекман. В это же примерно время высланный из Ленинграда в Саратов будущий академик Б. П. Никольский вывел уравнение (уравнение Никольского), связывающее потенциал стеклянного электрода с процессом обмена ионов. Другими важными вехами развития прямой потенциометрии стали расширение числа определяемых ионов, создание ионоселективных электродов (ИСЭ).

Кристаллические ИСЭ предложил венгерский химик-аналитик Эрнё Пунгор (1961). Большое значение имело введение в практику поликристаллического лантанфторидного электрода (Франт и Росс, 1966), получившего очень широкое распространение для определения фторид-иона. Цюрихский химик Вильгельм Симон в 1966 г. разработал жидкостные ИСЭ с нейтральными переносчиками. Ферментные электроды впервые описаны в 1974 г. (Г. Гильбо). Ю. Г. Власов разработал халькогенидные ИСЭ и предложил для анализа жидких сред мультисенсорную систему — «электронный язык».

Вольтамперометрия. Своим рождением этот метод обязан детальным физико-химическим исследованиям ртутного электрода. Мы уже упоминали о времени его появления. Но в 1922 г. пражский физикохимик Ярослав Гейровский обнаружил, что для разных восстанавливающихся веществ зависимость тока от приложенного потенциала на ртутном каплюющем электроде (относительно каломельного электрода) разная и, более того, высота «волны» тока восстановления связана с концентрацией восстанавливающегося вещества. Другими словами, Гейровский увидел в своих руках новый метод качественного и количественного анализа. Этот

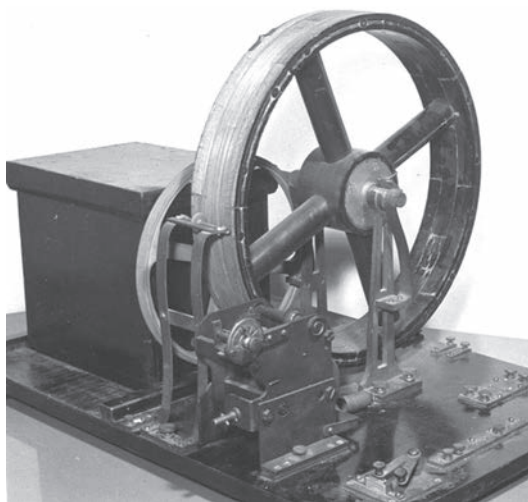


Рис. 10.5. Первый полярограф Я. Гейровского и М. Шикаты (1925)

метод он назвал полярографией. Первый прибор для реализации такого метода был изготовлен Я. Гейровским и М. Шикатой в 1924–1925 гг.

Метод получил признание. Коллеги Гейровского, его ученики Илькович, Брдичка и Корята развили метод. В Праге был создан Институт полярографии. Метод был распространен на неводные растворы, на определение органических веществ, теория метода развивалась (уравнение Ильковича и др.). Новым методом заинтересовались практики, например в СССР геохимики В. И. Вернадский и А. П. Виноградов. Полярографию стали применять для определения меди, цинка, кадмия, некоторых других элементов. Потом появились новые варианты метода, отличающиеся по форме зависимости тока, воздействующего на систему, от времени (переменноточковая полярография, осциллография и др.). В этом направлении активно работал американец Дж. Баркер. В 1940-е годы И. Кольтгоф и Г. Лайтинен развили амперометрическое титрование. Стремление избавиться от токсичной ртути реализовалось, когда стали использовать твердые электроды.

В связи с этими изменениями была изменена и терминология. Метод стали называть вольтамперометрией, а название «поляро-

графия» сохранили за классическим вариантом с ртутным электродом. К этому времени уже был развит метод, который в русскоязычной литературе ранее назывался амальгамной полярографией с накоплением (АПН), сейчас его называют инверсионной вольтамперометрией; в англоязычной литературе — *stripping*, или *inverse voltammetry*. В развитие инверсионной вольтамперометрии большой вклад внесли советские химики-аналитики (А. Г. Стромберг и др.).

Кулонометрия. В основе метода лежат законы электролиза, открытые Фарадеем. Фарадей понимал, что можно рассчитать массу окисляющегося или восстанавливающегося вещества по силе тока и времени электролиза. Но целое столетие реализовать идею не удавалось (выход по току был меньше единицы, трудно было вычислить количество электричества). В 1938 г. Л. Себелледи и З. Шомоди научились определять количество электричества с помощью серебряного кулонометра и стали использовать эталонные растворы. Это был гальваностатический вариант. Хиклинг (в 1940-е гг.) предложил потенциостатический вариант, отличающийся более высокой точностью.

10.12. Кинетические методы

Эти методы относятся к группе химических методов. Кинетические методы не получили широкого применения, но они интересны и имеют уже продолжительную историю.

В 1876 г. А. Гейерд показал возможность определения ванадия по его каталитическому действию ванадат-иона на реакцию окисления анилина хлоратом калия. В 1934–1937 гг. Е. Б. Сендел и И. М. Кольтгоф в США определяли иодид, выступавший катализатором окисления мышьяка (III) церием (IV). Очень высокую чувствительность кинетического метода продемонстрировал в 1953 г. Я. Богнар (в Венгрии), определяя



Константин Борисович Яцимирский

кобальт; был достигнут предел обнаружения 10^{-6} мкг/мл. Позднее было разработано несколько кинетических методов определения платиновых металлов (в том числе в СССР).

К. Б. Яцимирский (1916–2005) обобщил накопленные к началу 60-х годов XX в. данные о кинетических методах, разработал несколько собственных приемов и издал первую монографию, посвященную этим методам (1963) [5].

Литература

1. Золотов Ю. А., Вершинин В. И. История и методология аналитической химии. М.: ИЦ «Академия», 2007. 464 с.
2. Вениаминов Н. Н. Ядерный след в иракской авантюре США. М.: АВИТИ, 2006. 52 с.
3. Сенченкова Е. М. М. С. Цвет — создатель хроматографии. М.: Янус-К, 1997. 440 с.
4. Сенченкова Е. М. Рождение идеи и метода адсорбционной хроматографии. М.: Наука, 1991. 228 с.
5. Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа. М.: Химия, 1963. 192 с.

Глава II

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В СССР И РОССИИ



11.1. Вводные замечания

В отличие от арабских и многих европейских государств на Руси не было алхимии, но пробирное искусство развивалось. Научная аналитическая химия появилась реально лишь во второй половине XIX в. Первый учебник по аналитической химии в Российской империи вышел в свет в 20-е годы XIX в.; первое издание самого известного отечественного учебника Н. А. Меншуткина вышло в 1871 г. Однако в России публиковались и переводные учебные пособия. Во второй половине XIX в. были организованы первые кафедры аналитической химии, хотя в Петербургском горном институте аналитическую химию начали преподавать гораздо раньше.

Развитие аналитической химии в России в XVIII–XIX вв. имело свои особенности: не было предложено принципиально новых методов анализа, но некоторые работы внесли существенный вклад в развитие аналитической химии. Исследования проводились в Академии наук и только потом в университетах; значительную роль в постановке таких работ играло государство. Не было аналитиков-профессионалов, аналитические задачи решались попутно; спрос на аналитиков до 70-х гг. XIX в. был невелик из-за слабого развития промышленности. Надо еще добавить, что Россия пропустила не только алхимию, но и химико-аналитический период развития химии.

В качестве источников информации по истории аналитической химии в России и в СССР можно указать книги Баталина [1],

Золотова и Вершинина [2; 3], а также большие статьи о советском периоде [4–6]. Дополнительную литературу см. в сводке Павловой и Шамина [7].

11.2. Ранняя история

Как уже сказано, пробирное искусство в России было известно. Таким способом проверяли качество, в том числе состав веществ и материалов знахари-травники, красильщики, кузнецы и другие ремесленники. Пробирным искусством хорошо владели серебрянники, т. е. те, кто работал с драгоценными металлами; они использовали пробный камень, паяльную трубу, к тому времени уже была известна пробирная плавка. Еще одна область, где пригодилось пробирное искусство, — изготовление черного (дымного) пороха; для проверки чистоты селитры ее растворяли в воде, и смотрели, есть ли остаток и как он велик. Конечно, все знания в то время были сугубо эмпирическими.

Анализу руд и минералов придавалось большое значение еще до Петра I, в середине XVII в. в Москве был создан приказ большой казны, который опекал эту деятельность. Использование химического анализа при Петре существенно расширилось. На ряде заводов, особенно металлургических на Урале, были созданы химические лаборатории. В 1719 г. Петр учредил государственный орган — Берг-коллегию и лабораторию при ней. Образцы полезных ископаемых направлялись в эту лабораторию для изучения со всей страны. Поскольку при Петре поиск полезных ископаемых и создание заводов для их переработки получили значительный размах, выросла и потребность в анализе соответствующих веществ. Фактически аналитическая служба на государственном уровне стала зарождаться в это время. Сохранилось описание одной из заводских лабораторий — на Егожихинском медеплавильном заводе в Перми. Возможно, Петр I сам пробовал делать анализы — до нас дошла написанная его рукой «методика» одного анализа.

На «дальних» заводах и в Петербурге использовали в основном немецкие методики, собственные стали появляться, вероятно, только в XIX в. К концу XVIII в. самая продвинутая анали-

тическая лаборатория сформировалась в Петербургском горном институте.

Другая область, где химический анализ был необходим, это, как уже говорилось, изготовление монет, ювелирных изделий, контроль в этой сфере. Уже в XVIII в. лаборатории возникли при монетных дворах. С начала XIX в. в центре и губернских городах создавались «пробирные палатки» с лабораториями при них. Главные «палатки» были созданы в 1841 г. в Петербурге и Москве.

11.3. Научные исследования в XVIII–XIX вв.

Научные исследования в области аналитической химии начинаются с создания Михаилом Васильевичем Ломоносовым (1711–1765) первой научно-учебной химической лаборатории Академии наук в Петербурге (1748). Ученик Ломоносова В. И. Клементьев защитил в 1754 г. диссертацию, посвященную в значительной степени химическому анализу. И учитель, и ученик пришли к заключению о сохранении массы при химических превращениях; правда, опыт, этому посвященный, был, похоже, проведен всего один, а выводы сформулированы в довольно наивной форме, почти так же, как это делали раньше, чуть ли не в античные времена. Ломоносов выполнял в своей лаборатории заказные анализы; вслед за немецким химиком Маргграфом он использовал в химических исследованиях микроскоп; написал руководство по «техническому анализу».

Существенный вклад в развитие химии внес академик Товий Егорович Ловиц (1757–1804). Он открыл адсорбцию веществ из растворов, обнаружил явление пересыщения растворов, установил, в чем состоит различие между карбонатами и бикарбонатами, предложил разлагать силикаты едкой щелочью. Ему принадлежит способ разделять кальций и барий с помощью безводного спирта. Ловиц обнаружил окрашивание пламени солями кальция. В отличие от Ломоносова свои результаты Ловиц публиковал в солидных изданиях.

Другой член академии наук Василий Михайлович Севергин (1765–1826), работавший в Петербургском горном институте главным образом в области минералогии и горного дела, активно занимался пробирным искусством. Он разработал методики об-

наружения меди, хрома, других элементов, использовал приемы визуальной колориметрии. В 1801 г. Севергин опубликовал книгу «Пробирное искусство, или руководство к испытанию металлических руд».

Большой вклад в российскую химию, в том числе частично и в химический анализ, внес академик Герман Иванович Гесс (1802–1850). Он прежде всего известен работами по термохимии, но занимался и аналитической химией. В 1825 г. он защитил диссертацию «Изучение химического состава и целебного действия

минеральных вод России». Гесс преподавал аналитическую химию в том же Горном институте, вел соответствующий практикум, анализировал воду р. Невы. От Гесса-учителя идет цепочка известных российских химиков.



Карл Карлович Клаус

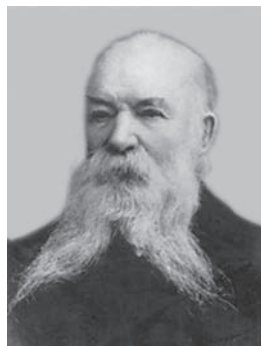
Непременно должен быть назван еще один химик первой половины XIX в., оставивший значительный след в химии платиновых металлов. Речь идет о Карле Карловиче Клаусе (1796–1864), работавшем в Дерпте (Юрьев, Тарту) и Казани. Клаус известен прежде



Рис. 11.1. Химическая аудитория Казанского университета

всего тем, что открыл рутений; он также разрабатывал методы обнаружения и определения группы платиновых металлов и использовал соединения платиновых металлов в качестве аналитических реагентов.

Генрих Васильевич Струве (1822–1908) вместе с Г. Сванбергом открыл реакцию фосфата с молибдатом аммония (1848), разработал метод определения пероксида водорода с диоксидом свинца. Юлий Федорович Фрицше (1808–1871) предложил β -динитроантрахинон как реактив на ароматические углеводороды (1863). Федор Федорович Бейльштейн (1838–1906), академик, разработал в 1872 г. метод определения галогенов в органических соединениях («проба Бейльштейна»): оксид меди разрушает соединения, пламя окрашивается в зеленый цвет; Бейльштейн — создатель широко известного справочника по органической химии.



Генрих Васильевич
Струве

На одной из международных конференций я делал доклад об аналитической химии в России, в том числе и о ее истории. После лекции один японский коллега спросил меня, почему я не упомянул Д. И. Менделеева. Я ответил, что Менделеев аналитической химией не занимался, поэтому я и не назвал его. Потом уже, вернувшись на родину, я заинтересовался темой, которую можно было бы сформулировать как «Менделеев и аналитическая химия». Итог такого изучения приведен ниже.

Менделеев не был, конечно, профессиональным аналитиком, однако был связан с этой наукой. Но сначала, разумеется, следует подчеркнуть значение периодического закона для аналитической химии элементов; значение это очевидно; оно очень велико.

Первым прослушанным Менделеевым курсом в Главном педагогическом институте, куда он поступил в 1850 г., был курс аналитической химии, который читал для студентов старших курсов будущий учитель Менделеева А. А. Воскресенский. Менделеев был принят в институт в год, когда приема не было (принимали туда раз в два года). Молодой студент не имел обязательных учебных часов, поэтому мог слушать лекции по своему выбору. Первая научная работа студента Менделеева уже на старших курсах была посвящена анализу и изучению некоторых сили-

катных минералов, в частности ортита. Уже после окончания института и после стажировки в Германии Менделеев преподавал аналитическую химию в нескольких петербургских вузах. В 1860-х годах Менделеев редактировал переводы книг по аналитической химии, в частности учебник по аналитической химии Ш. Жерара и Г. Шанселя. Впоследствии, уже будучи известным, даже знаменитым, Менделеев сталкивался с проблемами химического анализа, выступая в роли судебного эксперта, проводя экспертизу качества продукции и среды обитания. Менделеев весьма высоко оценивал значение аналитической химии. Чтобы стать химиком, следует, по его мнению, усвоить «не только практику, т. е. мастерство предмета, но еще и три важных отрасли химии: аналитическую, органическую и теоретическую». Он считал, что все эти химические дисциплины одинаково важны и покоятся на общем фундаменте.

В 1871 г. вышло в свет первое издание широко известного учебника Н. А. Меншуткина «Аналитическая химия»; всего было 16 изданий этой книги, последнее датируется 1931 г.

После реформ Александра II (60-е годы XIX в.) в России начался интенсивный подъем промышленности, одновременно развивалась образовательная система, повышался культурный уровень общества, по крайней мере части общества. Импульс получили научные исследования, в том числе и химические. В конце XIX в. свою деятельность начинали ученые, оставившие большой след в истории аналитической химии. Среди них были, например, Л. А. Чугаев, М. С. Цвет, Н. С. Курнаков. В 1870 г. профессор Московского высшего технического училища П. Н. Ахматов предложил ксантогенаты как аналитические реагенты, в 1885 г. М. А. Ильинский использовал 1-нитрозо-2-нафтол как реагент на кобальт, в 1905 г. Л. А. Чугаев — диметилглиоксим на никель, причем реагент оказался весьма специфичным.

11.4. Советский период

Широкий доступ к образованию, внимание к подготовке квалифицированных кадров, создание научных учреждений и издательств способствовали развитию науки в СССР, в том числе аналитической химии. В 1920-е годы интересные работы в области классических методов анализа выполнил киевский химик-аналитик Н. А. Тана-

наев (капельный анализ, совершенствование гравиметрического метода и т. д.). В Одессе А. С. Комаровский создал научную школу, откуда вышли многие известные аналитики. Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам открыли комбинационное рассеяние света (1928).

Условия развития науки в советское время, тем не менее, были не полностью обеспечены. Плановая экономика позволяла сосредоточить ресурсы и кадры на прорывных, как теперь говорят, направлениях науки, но и нередко мешала, затрудняя, например, оперативное снабжение научных учреждений. Почти всегда финансирование было недостаточным, с 1930-х годов стали ослабевать международные связи, вскоре совсем прекратившиеся вплоть до середины 1950-х годов; наука была в значительной мере «милитаризованной».

В 30-е (и потом в 40-е) годы XX в. началось внедрение атомно-эмиссионного анализа, особенно в промышленности. Этому способствовала Комиссия по спектральному анализу АН СССР. Было обращено внимание на полярографию (В. И. Вернадский), создано очень много заводских лабораторий, с 1932 г. стал издаваться журнал «Заводская лаборатория», функционировал Совет заводских лабораторий.

Большое значение для развития аналитической химии в стране имела Всесоюзная конференция по аналитической химии, состоявшаяся в декабре 1939 г. Председателем оргкомитета конференции был академик Н. С. Курнаков, его заместителем — профессор А. П. Виноградов. Конференция проходила в Москве. На ней была принята программа развития аналитической химии в СССР, включавшая научные и организационные аспекты. В научной части обращалось внимание на изучение равновесий, на органические аналитические реагенты, автоматизацию анализа. Конференция обратила внимание на необходимость развития и широкого использования ряда инструментальных методов анализа, прежде всего спектрального и полярографии (под спектральным тогда понимался главным образом атомно-эмиссионный анализ). Было отмечено, что сформировались две новые прикладные области: санитарно-промышленный анализ и анализ природных и сточных вод. Организационная часть программы включала пункты о целе-

сообразности образовать Комиссию АН СССР по аналитической химии, в задачи которой входила подготовка к созданию Института аналитической химии АН СССР и организация академического журнала по аналитической химии.

Практически все решения Комиссии были выполнены и в научной, и в организационной части, несмотря на тяжелую ситуацию в стране — через полтора года началась война. Комиссия была создана еще в 1940 г., ее возглавил академик Н. С. Курнаков (1860–1941), после его кончины — А. П. Виноградов. Институт с более расширенным названием, чем задумывался, был образован в 1947 г. Сегодня любому профессиональному химику, а тем более аналитику известен Институт геохимии и аналитической химии РАН им. В. И. Вернадского. «Журнал аналитической химии» начал выходить с 1946 г.; главный редактор — А. П. Виноградов.

Н. С. Курнаков не был химиком-аналитиком, но широта его интересов, его знания и опыт позволяли ему направлять работы и в этой области, а также осуществлять химико-аналитические работы самостоятельно. В журналах конца XIX — начала XX в. можно найти статьи и протокольные записи о выступлениях Курнакова на темы химического анализа; было издано несколько книг, где он автор. Н. С. Курнаков написал в начале своей научной деятельности небольшое практическое руководство «Газовый анализ. По К. Винклеру». А через некоторое время на заседании Химического отделения Русского физико-химического общества Курнаков сообщил о



Николай Семенович
Курнаков

результатах выполненного в лаборатории Горного института анализа воздуха и «гремучего газа» из угольных шахт Донецкого бассейна. Изучению состава рудничного газа посвящены и другие публикации и выступления Курнакова. В 1902 г. на заседании Химического отделения РФХО Курнаков от своего имени и от имени Н. И. Подкопаева сообщил о результатах химического анализа кобальто-марганцевых руд из Новой Каледонии и из-под Нижнего Тагила. Подробный отчет об этом анализе был опубликован в следующем году.

Особо нужно отметить разработку под общим руководством Курнакова методов анализа объектов, содержащих платиновые металлы. Еще в конце 80-х — начале 90-х годов XIX в.

Курнаков выпустил две книги, посвященные пробирному искусству, под которым тогда прежде всего понимали совокупность приемов анализа и испытания руд и других объектов, содержащих благородные металлы. С аналитической химией платиновых металлов Николаю Семеновичу предстояло иметь дело и позднее, когда он после смерти Л. А. Чугаева возглавил Институт по изучению платины и других благородных металлов. В этом институте были созданы две комиссии по вопросам химии, технологии и анализа металлов платиновой группы — аффинажная и аналитическая. Первую возглавил сам Курнаков, руководить второй был приглашен Борис Григорьевич Карпов, до этого работавший в одном из геологических учреждений. Курнаков входил в состав Аналитической комиссии. Эти комиссии продолжали работу и после создания (1934) Института общей и неорганической химии, объединившего четыре химических центра, и переезда института в Москву. Аналитическая комиссия многое сделала в направлении разработки методов анализа сырья, промежуточных и конечных продуктов промышленности, имевшей дело с платиновыми металлами (предприятия в Свердловске, Норильске, Красноярске и других городах).

Курнаков в соавторстве с Д. Коноваловым, В. Ипатьевым, П. Лазаревым и А. Иоффе опубликовали записку о трудах одного из создателей масс-спектрометрии — английского ученого, лауреата Нобелевской премии Ф. Астона. В этой записке содержалось предложение об избрании Астона членом-корреспондентом Российской академии наук (именно РАН, так как в 1924 г. наша академия называлась Российской). Вот что, в частности, писали академики: «После окончания войны, в 1919 г., в лаборатории Кавендиша был выработан метод анализа при посредстве положительных лучей в так называемом масс-спектрографе».

Во время Великой Отечественной войны и в первые послевоенные годы исследования в области аналитической химии не прекращались, хотя, конечно, проводились в меньших масштабах и с упором на решение прикладных проблем. Н. А. Тананавев, переехавший из Киева в Свердловск, разработал так называемый бесстружковый метод анализа, который был использован для выяснения состава трофейного металла. Там же, в Свердловске, был предложен новый вариант титриметрии — ванадатометрия (В. С. Сырокомский; метод был основан на использовании двухвалентного ванадия). В 1943 г. было проведено совещание по химии и анализу платиновых металлов, в 1944 г. — по полярोगра-

фии. В промышленности, особенно имеющей дело с металлами, внедряли атомно-эмиссионный метод, а после войны его стала широко использовать также геологическая служба.

Следующий важный этап развития аналитики в СССР связан с атомным проектом, в который были вовлечены ведущие аналитики. Были разработаны методы разведки урана (например, по радиоактивности с помощью самолетов, А. Л. Якубович), методы анализа урана на примеси, особенно нейтроно-захватные (П. Н. Палей и другие), методы определения редкоземельных элементов, циркония и других элементов. Выполнение атомного проекта дало толчок разработке многих методов — ионообменной хроматографии, жидкость-жидкостной экстракции, атомно-эмиссионному и масс-спектрометрическому анализу, радиоаналитическим методам.

Александр Павлович Виноградов отвечал за аналитический контроль в атомном проекте. Его участие в этом важном проекте помогло без особых проволочек воплотить решение Комиссии об образовании института, строительстве здания для него, организации журнала. После создания советской атомной бомбы Виноградову было присвоено звание Героя Социалистического труда, он получил и другие награды. Институт геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) был учрежден в 1947 г. на базе Лаборатории геохимических проблем им. В. И. Вернадского АН СССР. Здание института на Ленинских горах было введено в действие в 1953 г. Основной костяк коллектива был сформирован в 1950-е годы.

Большую роль в координации исследований и прикладных работ в области аналитической химии играла Комиссия по аналитической химии АН СССР, переименованная в 1964 г. в Научный совет, сначала при ГЕОХИ, затем с 1970 г. при Академии наук. Председатели Комиссии (Научного совета): 1940–1941 — Н. С. Курнаков, 1941–1964 — А. П. Виноградов, 1964–1988 — И. П. Алимарин, 1988 — по настоящее время — Ю. А. Золотов.

Комиссия и Научный совет проводили многочисленные конференции, организовывали семинары, совещания, «пробивали» решения проблем оснащения приборами, реактивами, стандартными образцами, преподавания аналитической химии, осуществляли издательскую деятельность, организовывали международные связи, согласовывали терминологию и т. д.

Назовем крупные научные достижения первых послевоенных десятилетий.

Было предложено много оригинальных органических аналитических реагентов, часть из которых получили широкое распространение в мире (торон, арсеназо III и др.). Советская школа в этой области аналитической химии была самой большой и продуктивной: В. И. Кузнецов, Л. М. Кульберг, Н. С. Полуэктов, А. М. Лукин, В. А. Назаренко, С. Б. Саввин и многие другие.

В 1959 г. Б. В. Львов в Ленинграде разработал электротермический вариант атомно-абсорбционного метода анализа. Там же в Ленинграде Б. А. Мамырин предложил важное для масс-спектрометрии устройство масс-рефлектрон, которое было использовано фирмами-производителями. Вклад в разные направления масс-спектрометрии внесли также В. Л. Тальрозе, Л. Н. Галль и их сотрудники. В Одессе группа Н. С. Полуэктова в 1960-х годах значительно усовершенствовала так называемый «метод холодного пара», повсеместно применяемый для определения ртути. Группа С. И. Вавилова в Физическом институте АН СССР сильно продвинула вперед люминесцентный анализ (М. А. Константинова-Шлезингер, В. Л. Лёвшин и др.), Э. В. Шпольский в Московском педагогическом институте открыл «эффект Шпольского» — расщепление «люминесцентных» линий ряда веществ при очень



Виталий Иванович
Кузнецов (1915–2005)



Эдуард Владимирович
Шпольский (1892–1975)

низких температурах; этот эффект стали широко использовать во всем мире.

Получил широкое распространение атомно-эмиссионный анализ; его развивали крупные коллективы в Москве, Ленинграде, Иркутске и других научных центрах. Большую роль сыграла Комиссия по спектральному анализу АН СССР, имевшая собственную лабораторию в Москве (Г. С. Ландсберг, С. Л. Мандельштам, С. М. Райский и др.). В 1970-е годы был разработан так называемый метод просыпки (В. В. Недлер и особенно А. И. Рusanов), важный для массового анализа порошковых проб геологических объектов. В методе атомно-эмиссионного анализа было много других продвижений, усовершенствований, в том числе методических и технических; широко используемые атласы спектральных линий были подготовлены советскими спектроскопистами.

В начале 1980-х гг. М. А. Кумахов, сотрудник Института атомной энергии им. И. В. Курчатова, предложил принцип фокусирования рентгеновских лучей, основанный на применении поликапиллярной оптики. Позднее автор идеи организовал Институт рентгеновской оптики (ИРО), активно функционирующий и в настоящее время. Принцип фокусирования получил развитие и практическую реализацию в приборах различного типа и различного назначения.

Рентгеновский луч можно удержать в полом слабо изогнутом капилляре. При попадании луча в капилляр под очень малым критическим углом возникает эффект полного внешнего отражения — рентгеновский луч без взаимодействия с веществом стенки многократно отражается от внутренних поверхностей полого капилляра, без большого сопротивления проходя по менее плотной среде (воздуху или вакууму). Специальным образом организованная система с осевой симметрией из сотен тысяч или миллионов таких капилляров, отличающихся друг от друга радиусом кривизны и характером изменения внутреннего диаметра единичного канала вдоль оси, может быть использована в качестве рентгеновской линзы. С помощью таких линз можно получать параллельный пучок рентгеновских лучей и, что самое главное, сфокусировать рентгеновское излучение. За счет фокусирования излучения от весьма слабых источников в фокусе линзы можно достичь очень высоких плотностей рентгеновского пучка. Такие плотности достижимы только на современных синхротронных ускорителях громадной мощности и объема.

После создания первой капиллярной линзы (1984) технология постоянно совершенствовалась. Если первая линза состояла из 2000 кана-

лов с диаметром около 0,5 мм, то линзы последней генерации состоят из нескольких миллионов капилляров субмикронных размеров. Основные исследования по поликапиллярной оптике и ее применению проводятся в ИРО. Там же организованы производство поликапиллярных линз и разработка аналитических приборов с их использованием. Поликапиллярная оптика совместима с простыми и дешевыми рентгеновскими источниками — рентгеновскими трубками.

Возможности фокусировки рентгеновских лучей определяют достоинства создаваемых на базе поликапиллярной оптики приборов: очень малая потребляемая мощность (от единиц до нескольких десятков ватт вместо традиционных киловаттных источников); небольшая масса и габариты; многофункциональность. Эти приборы не требуют специальных помещений и защиты; многие из них можно использовать в полевых условиях; они удобны и просты в эксплуатации. Разработана серия аналитических приборов на основе поликапиллярной оптики; среди этих приборов есть многофункциональные. Так, рентгенофлуоресцентный микроанализатор «Фокус-М» (спектрометр, позволяющий проводить локальный элементный анализ), разработанный по техническому заданию Экспертно-криминалистического центра РФ, используется во многих лабораториях, в том числе в криминалистических центрах. При использовании двух линз, которые смотрят в одну точку, получается объемное изображение. Создан ручной прибор — микроанализатор (массой около 3 кг) для анализа горных пород, сплавов, предметов искусства, ювелирных изделий.

Производители рентгеновской техники *Philips, Siemens, Bede, Shimadzu, Unisantis* и др. выпускают приборы с этой оптикой. Устройства



Рис. 11.2. «Буревестник» (Ленинград, Петербург) в течение длительного времени был основным производителем рентгеновской аппаратуры

используются в крупных синхротронных центрах для фокусировки синхротронного излучения, а также для получения объемного изображения объекта с помощью двух линз. Оптика Кумахова и приборы на ее основе получили многочисленные призы и дипломы на международных выставках и конференциях.

Создание поликапиллярной оптики и соответствующих приборов является, несомненно, одним из наиболее важных достижений в аналитической рентгеновской технике за последнее двадцатилетие.

Из электрохимических методов анализа, помимо традиционного электрогравиметрического анализа (определение меди), в первые послевоенные годы большое распространение получила полярография в классическом варианте; публиковалось немало работ по определению меди, цинка, кадмия, по теории полярографии, по новым ее вариантам. В стране сложилось несколько центров полярографии — в Москве, Свердловске, Алма-Ате, Казани, Киеве, Кишиневе и других городах (В. Ф. Торопова, Ю. С. Ляликов, Ю. И. Усатенко, О. А. Сонгина и др.). Постепенно большинство специалистов в этой области переключились на инверсионную вольтамперометрию, СССР стал, по-видимому, одним из самых крупных в мире центров в этой области, а по числу публикаций — самым крупным. Лидером данного направления был томский профессор А. Г. Стромберг, сформировавший большой коллектив в области инверсионной вольтамперометрии.



Рис. 11.3. Небольшие московские фирмы «Эконикс» и «Эконикс-Эксперт» разрабатывают и выпускают портативные аналитические приборы для электрохимических или фотометрических методов анализа

Исследования в области прямой потенциометрии проводились в Ленинграде под руководством Б. П. Никольского, в особенности они касались стеклянного электрода. Там же, в Ленинградском (Петербургском) университете проведены серьезные работы по ионоселективным электродам вообще, в том числе по халькогенидным, и другим вопросам (Ю. Г. Власов, М. Н. Михельсон и др.). К числу признанных достижений следует отнести создание (в более позднее, уже постсоветское, время) систем типа «электронный язык» (Ю. Г. Власов и его коллеги).

В области кулонометрии исследования проводились в Казани, Москве и других местах; в ГЕОХИ была создана серия высокоточных кулонометров, использующих потенциостатический вариант метода.

Отдельно нужно сказать об обширном цикле советских исследований в области аналитического использования координационных (комплексных) соединений; отчасти эти работы примыкали к работам по органическим реагентам, о которых шла речь выше. В этой области особенно многое сделали украинские аналитики — А. К. Бабко, Н. П. Комарь, А. Т. Пилипенко, В. А. Назаренко, И. В. Пятницкий и др. Так, А. К. Бабко в Киеве привлек внимание к значению для аналитической химии, особенно в фотометрии, разных комплексов со смешанной координационной сферой («тройным» комплексам), Н. П. Комарь (в Харькове) активно занимался прецезионным расчетом химических равновесий. Отчасти к работам по комплексным соединениям примыкают исследования в области кинетических методов анализа; большое значение имела систематизация накопленных знаний в этой области, сделанная в 1960-е годы К. Б. Яцимирским в его книге «Кинетические методы анализа».

В 1950–1980 годы очень многое было сделано в области жидкость-жидкостной экстракции. Советская школа в этой области была одной из ведущих в мире. Работы, нацеленные на решение аналитических задач, стимулировались широким использованием экстракции в радиохимическом производстве, где экстракция была и остается основным технологическим методом. Особенно велики были достижения в области теории экстракции, в том числе в применении к особенностям, характерным для аналитической химии (Ю. А. Золотов и его коллеги).

В области хроматографии очень широким фронтом проводились научные исследования и практические разработки, начиная с конца 1940-х годов [8]. Первоначально это была ионообменная хроматография, нацеленная, правда, не столько на аналитическую химию, сколько на очистку воды и ряда других веществ, на промышленное разделение смесей элементов (редкоземельные; уран и продукты его деления) и на решение некоторых физико-химических проблем (К. В. Чмутов, К. М. Салдадзе, Г. А. Чикин, М. М. Сенявин и др.). Затем, а может быть, и практически одновременно, получила развитие газовая хроматография. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб и другие предложили новые варианты осуществления метода, приемы концентрирования. А. В. Киселев провел глубокую классификацию сорбентов. В области газовой хроматографии активно работали В. Г. Березкин, М. С. Вигдергауз, К. И. Сакодынский, Д. А. Вяхирев, Р. В. Головня, А. Г. Витенберг, Б. А. Руденко и многие другие специалисты. Сложились центры, занимающиеся и разработкой приборов («Химавтоматика» в Москве и Дзержинске, Институт органической химии АН СССР и др.).

Первая в мире работа по тонкослойной хроматографии была выполнена в 1938 г. в Харькове Н. А. Измайловым и М. С. Шрайбер.

В более позднее время были разработаны хромато-мембранный метод разделения и концентрирования (Л. Н. Москвин и др.), предложены прототипы монолитных хроматографических колонок, поликапиллярные колонки (сначала для газовой хроматографии), хороший амперометрический детектор для жидкостной хроматографии. В. А. Даванков развил лигандообменную хроматографию для разделения энантиомеров, разработал сверхсшитый полистирол. Был создан первый микроколоночный жидкостный хроматограф («Обь», «Миличром»).

Для развития хроматографии в стране многое сделала соответствующая Комиссия, затем Научный совет по хроматографии (К. В. Чмутов, В. А. Даванков, О. Г. Ларионов и многие другие).

Отметим также исследования в области ядерно-физических и радиохимических методов, например по радиоактивационному анализу. Уже в 1957 г. была проведена Международная конференция по использованию радиоактивных изотопов в аналитической химии (она проходила в ГЕОХИ).

Из прикладных областей, где в СССР были несомненные достижения, нужно назвать анализ минерального сырья, высококислотных веществ, объектов, содержащих платиновые металлы.

В тысячах контрольно-аналитических лабораториях большинство сотрудников — женщины. Выполнение химического анализа, каким бы методом это ни делалось, требует тщательности, аккуратности, терпения, осуществления иногда в течение длительного времени однотипных операций, и на такой работе женщины незаменимы. В сфере преподавания аналитической химии женщины тоже преобладают. Что касается научных исследований, то и здесь их доля весьма значительна. В последние два десятилетия феминизация науки идет быстрыми темпами. Наука перестала быть престижным (и доходным) занятием, и многие мужчины ушли из этой интересной сферы человеческой деятельности. Все это, конечно, относится и к аналитической химии.

Среди российских женщин-ученых много хороших специалистов, которые внесли большой вклад в развитие аналитики. Можно привести несколько примеров. Доктор техн. наук Л. Н. Галль (Петербург) — создатель нового варианта масс-спектрометрического анализа, автор целой серии масс-спектрометров. В развитии рентгеновских методов химического анализа многое сделали докт. хим. наук А. Н. Смагунова, докт. хим. наук Т. Н. Гуничева (Иркутск), докт. хим. наук И. В. Тронева, докт. хим. наук Т. А. Куприянова (Москва) и др. М. А. Константинова-Шлезингер, которая работала в лаборатории С. И. Вавилова, стояла у истоков люминесцентного анализа, сейчас в этой области работают многие женщины, например докт. хим. наук Г. И. Романовская. В области атомно-эмиссионного и близких методов анализа успешно трудятся И. Е. Васильева (Иркутск), И. Р. Шелпакова (Новосибирск), С. С. Гражулене (Черноголовка) и др. Аналитики-электрохимии могут гордиться работами докт. хим. наук Х. З. Брайниной; хорошие работы в той же области опубликованы докт. хим. наук В. Ф. Тороповой, докт. хим. наук Э. П. Медянцевой (Казань), докт. хим. наук Р. М.-Ф. Салихджановой (Москва), докт. хим. наук Н. А. Колпаковой (Томск) и др. Среди специалистов по методам разделения, концентрирования и гибридным методам видим докт. хим. наук С. Г. Дмитриенко, докт. хим. наук Е. И. Моросанову (Москва), докт. хим. наук А. А. Карцову (Петербург), докт. хим. наук Л. А. Онучак (Самара) и др. Разные биохимические методы анализа развивают докт. хим. наук Т. Н. Шеховцова, докт. хим. наук И. Ю. Горячева, докт. хим. наук С. С. Бабкина.

Литература

1. *Баталин А. Х.* Развитие аналитической химии в СССР. Оренбург: ОСХИ, 1969. 231 с.
2. *Золотов Ю. А., Вершинин В. И.* История и методология аналитической химии. М.: ИЦ «Академия», 2007. 464 с.
3. *Золотов Ю. А.* Кто был кто в аналитической химии в России и СССР. М.: КомКнига, 2006. 268 с.
4. *Алимарин И. П., Цюрупа М. Г.* Аналитическая химия (анализ неорганических веществ) // Советская наука за 50 лет. Развитие общей, неорганической и аналитической химии. М.: Наука, 1967. С. 245–306.
5. *Алимарин И. П.* Успехи аналитической химии в СССР за 40 лет // Успехи химии. 1957. Вып. 11. С. 1343–1351.
6. *Виноградов А. П.* Аналитическая химия в СССР // Советская химия за двадцать пять лет (1917–1942). М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1944. С. 66–71.
7. *Павлова Л. Б., Шамин А. Н.* Библиография по истории аналитической химии // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47, № 1. С. 230–238.
8. *Ларионов О. Г., Коломиец Л. Н., Сенченкова Е. М.* Они были первыми в отечественной хроматографии: 100 лет хроматографии / отв. ред. Б. А. Руденко. М.: Наука, 2003. С. 21 и сл.

Глава 12

ГЕОГРАФИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



12.1. Вводные замечания

Прежде всего надо договориться, о чем пойдет речь. Дело в том, что химические анализы делают везде, и здесь о них мы говорить не будем. Для нас интерес представляет аналитическая химия и ее развитие как области научного знания. Научных центров, где занимаются проблемами аналитической химии, в мире не так уж много, они работают в развитых странах (и то не во всех).

Информация о таких центрах полезна при выборе места обучения или стажировки, при выборе партнеров по проекту, рецензентов, первичной оценке публикации и т. д.

12.2. Аналитическая химия в России

Этой теме посвящена книга Ю. А. Золотова, В. К. Карандашева «Очерки российской аналитической химии» [1]. Особенностью российской аналитической химии является ее сильная централизация в Москве и Петербурге, а также еще в нескольких крупных городах — Новосибирске, Екатеринбурге, Томске, Иркутске, Воронеже, Нижнем Новгороде, Краснодаре, Казани, Саратове, Ростове. У российской аналитики неплохие корни, научные заделы, признанные достижения; она имела сформировавшиеся научные школы, налаженное преподавание. В СССР были развиты системы анализа минерального сырья, высокочистых веществ, платиновых металлов; эти системы, как уже говорилось выше, возможно, были лучшими в мире.

Назовем центры аналитической химии в Москве. Институты Российской академии наук: Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского (ГЕОХИ), Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова (ИОНХ), Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова (ИНЭОС), Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева (ИНХС). Отраслевые институты: Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (Гиредмет), Всероссийский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского (ВИМС), Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И. П. Бардина (ЦНИИ-Чермет), Всероссийский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ (ВНИИ ИРЕА).

Высшие учебные заведения: Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (кафедры химического факультета: аналитической химии, химической энзимологии, органической химии; некоторые лаборатории физического и биологического факультетов), Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (РХТУ), Московский университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова (МИТХТ), Российский университет дружбы народов (РУДН).

В ряде названных учреждений и организаций функционируют диссертационные советы, имеющие право присуждать ученые степени по специальности «аналитическая химия». В Москве на базе ГЕОХИ с 1963 г. работает Московский семинар по аналитической химии, ряд семинаров функционировал на базе кафедры аналитической химии МГУ. В Москве же центр Научного совета РАН по аналитической химии (ИОНХ). В Москве много фирм, ведомственных лабораторий различных аналитических служб, которые заслуживают самой высокой оценки, например фирма «Роса», занимающаяся анализом воды, лаборатории Института криминалистики ФСБ, экспертно-криминалистический центр ВНИИ МВД, Аналитический центр химического факультета МГУ, лаборатория Мосэкомониторинга, Антидопинговый центр. Ежегодно в Москве проходят выставки AnalyticaExpo, раз в два года «Хим-Лаб-Аналит» в рамках Химического форума.

Санкт-Петербург, безусловно, очень значительный центр развития аналитической химии как науки, самое серьезное в стране сосредоточие аналитического приборостроения, город, где активно функционируют различные аналитические службы.

В Санкт-Петербургском университете исследовательские работы по аналитической химии ведутся очень широко на нескольких факультетах, на нескольких кафедрах. Прежде всего это кафедра аналитической химии химического факультета СПб-университета, а также кафедры органической химии и радиохимии, НИИ физики. В существенно меньших масштабах проводятся исследования в других петербургских вузах.

Центры приборостроения: Институт аналитического приборостроения РАН (масс-спектрометры, биоаналитические приборы), научно-производственное предприятие «Буревестник» (рентгеновское и электрохимическое оборудование), фирмы «Люмэкс» (разные приборы), «Спектрон» (рентгеновская техника), «Крисмас+» (тест-наборы); из многочисленных отраслевых лабораторий мож-

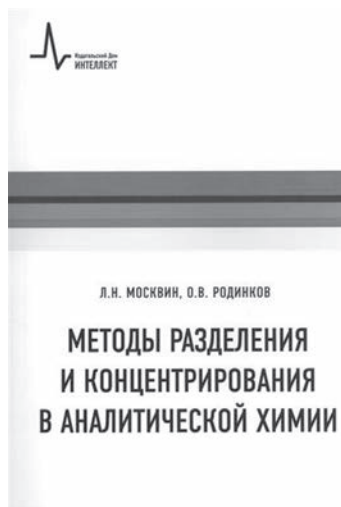


Рис. 12.1. Обложка книги, написанной сотрудниками кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского университета. Кафедра ведет большие работы по разделению и концентрированию веществ

но отметить лаборатории петербургского «Водоканала». Есть малые предприятия, распространяющие аналитические приборы зарубежных производителей, например фирма «Аналит».

Из других значительных российских центров: Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Десятых РАН, Нижегородский университет (анализ веществ высокой чистоты и хроматография); Самарский университет (признанный центр газовой хроматографии), Самарский аэрокосмический университет; в Казанском университете проводились и проводятся на высоком уровне работы по электрохимическим методам анализа, в том числе по электрохимическим биосенсорам; в Казанском химико-технологическом университете можно отметить исследования пассивных пробоотборников и разработку методов определения физиологически активных веществ; Саратовский университет им. Н. Г. Чернышевского (органические реагенты, использование и определение поверхностно-активных веществ, наноаналитика, тест-методы);



Рис. 12.2. Институт химии Саратовского университета

Воронежский университет (ионный обмен, хроматография, выделение и определение биологически активных соединений, химические сенсоры), Воронежский университет инженерных технологий (химические сенсоры, анализ пищевых продуктов) и др.

На Урале, в Сибири и на Дальнем Востоке также работают известные научные школы в области аналитической химии: в Уральском федеральном университете им. Б. Н. Ельцина — три кафедры аналитической химии (разные направления, в том числе спектроскопические и электрохимические методы анализа, изготовление и анализ стандартных образцов); Екатеринбургский экономический университет (электрохимические методы анализа, определение антиоксидантов, наноаналитика); Екатеринбург всегда был идеологическим и организационным центром аналитической метрологической службы, центром работ по стандартным образцам; кроме того, Екатеринбург известен как один из центров, где профессионально решаются проблемы аналитической химии платиновых металлов.

В Новосибирске сложилась школа по анализу высокочистых веществ (Институт неорганической химии им. А. В. Николаева РАН); лаборатории этого института решают также задачи анализа объектов окружающей среды и цветной металлургии. В других институтах Новосибирского академгородка развиваются работы по дифференцированному растворению (Институт катализа им. Г. К. Борескова), созданию аналитической техники для решения задач геохимии, геофизики и задач специального характера и многие другие. Иркутские аналитики (Иркутский университет, Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, Институт земной коры СО РАН) завоевали авторитет в области рентгенофлуоресцентного и атомно-эмиссионного анализа, аналитической метрологии, хеометрики, создания стандартных образцов природных объектов.

Старейший сибирский город Томск в кругах аналитиков известен Томским политехническим университетом, где давно сформировалась школа инверсионной вольтамперометрии (школа А. Г. Стромберга), а силами малых предприятий разрабатываются и выпускаются приборы для электрохимического (и не только) анализа. В Томском (классическом) университете проводятся ра-

боты, например, по концентрированию микрокомпонентов. Институт оптики атмосферы СО РАН известен работами по созданию лидаров для дистанционного изучения атмосферы.

12.3. Украина



О. А. Запорожец, профессор, заведующая кафедрой аналитической химии Киевского национального университета

Аналитическая химия имеет в Украине глубокие корни, особенно в нескольких направлениях. Это аналитическое использование координационных (комплексных) соединений, особенно для фотометрического анализа, органические аналитические реагенты, аналитическая химия редких элементов, люминесцентный анализ, отчасти электрохимические методы. Крупные школы сложились в свое время в Киеве и Одессе, в Харькове, Днепропетровске, а также в Донецке, Ужгороде и некоторых других городах. Эти школы в основном сохранились.

В Киеве: кафедра аналитической химии Киевского национального университета и отдел аналитической химии Института коллоидной химии и химии воды НАН Украины. Одесса: Физико-химический институт НАН Украины. В Харькове: Харьковский университет (кафедра химической метрологии), Институт монокристаллов НАН Украины; кроме того, нужно упомянуть Днепропетровский, Ужгородский и Донецкий университеты.

12.4. Соединенные Штаты Америки

Исследования по аналитической химии в США характеризуются большими масштабами и высоким уровнем. В основном работы ведутся в университетах, а также в государственных научных лабораториях и лабораториях крупных фирм. В США впечатляющая приборостроительная база: многие корпорации разрабатывают, производят и распространяют аналитические приборы. Хорошо

организована информация — через информационные системы, журналы, конференции, семинары и т. д. Во многих компаниях и университетах работают высококвалифицированные иностранные специалисты. Исследования в области аналитической химии имеют финансовое обеспечение через гранты от государственных структур и фирм.

Государственные ведомства и учреждения, поддерживающие научные исследования: Environmental Protection Agency (EPA), Food and Drug Administration (FDA), National Space and Aviation Agency (NASA), National Institute of Health (NIH), Department of Defense (DOE), Department of Commerce (NIST).

Большую роль играют научные общества: American Chemical Society (ACS; Американское химическое общество), созывающее дважды в год свои сессии и издающее много журналов, в том числе журнал *Analytical Chemistry*; American Society of Testing Materials (ASTM; Американское общество испытания материалов); American Organization of Agricultural Chemists (AOAC; Американская организация сельскохозяйственных химиков).

Издательства в США, выпускающие журналы и книги по аналитической химии: вероятно, самые крупные — *Wiley-VCH*, *Taylor and Francis* и уже названное American Chemical Society, Журналы по аналитической химии, издаваемые в США: *Analytical Chemistry*, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, *Analytical Letters* и ряд журналов по отдельным направлениям аналитической химии, например *Clinical Chemistry*, *Food Analysis*.

В США сосредоточены крупнейшие приборостроительные компании: *Thermo-Fischer*, *Agilent*, *Waters*, *Perkin Elmer*, *Beckman-Coulter* и др. В настоящее время фирма *Thermo-Fischer* — са-

Арнольд Бекман (1900–2004) начинал как химик, но по состоянию здоровья перешел в сферу приборостроения. И не напрасно: ему принадлежат первые серийные рН-метры и первые кварцевые спектрофотометры



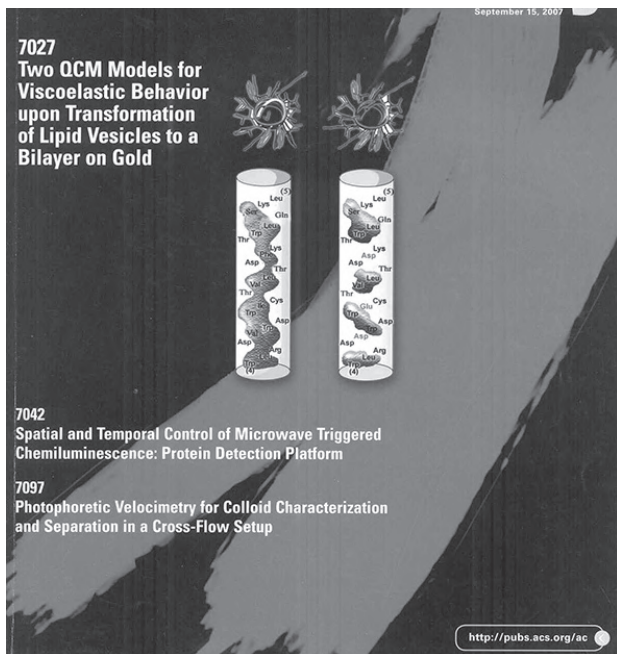


Рис. 12.3. Издаваемый в США журнал *Analytical Chemistry* – один из самых солидных журналов по аналитической химии

мый крупный в мире производитель аналитических приборов; она объединила компании (с брендами), которые существовали долгие десятилетия. Почти все эти фирмы имеют в России свои представительства, чаще контакты через российских партнеров, распространяющих их приборы в нашей стране.

В США проводятся многочисленные национальные и международные конференции. Самая крупная Pittcon (Питтсбургская конференция по аналитической химии и прикладной спектроскопии), созываемая ежегодно в феврале–марте и сопровождаемая огромной выставкой аналитической техники, реактивов, разного рода аксессуаров, литературы и т. д. На сессиях American Chemical Society всегда работает секция аналитической химии. Раз в год, обычно осенью, проходят конференции FACS (Федерация обществ аналитической химии). По отдельным направлениям аналитической химии так много конференций, что трудно посчитать.



Рис. 12.4. Ежегодные конференции Pittcon собирают огромное число посетителей

Наиболее важными центрами развития аналитической химии являются, как уже сказано, университеты (в Иллинойсе, Урбана-Шампейн; в Северной Каролине, Чапел-Хилл; в Индиане, Блумингтон; в Миннесоте, Миннеаполис; во Флориде, Гейнсвилл; в Калифорнии, кампусы в разных городах штата). Однако результативные исследования ведутся и во многих других университетах.

12.5. Европейские страны

Европейские аналитики объединены в EuCheMS (Европейская ассоциация химических и молекулярных наук, отделение аналитической химии); есть и другие объединения, преимущественно в рамках ЕС. Как результат взаимодействия нескольких коллективов был подготовлен учебник по аналитической химии, вышедший двумя изданиями и переведенный на русский [Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В двух томах / Редакторы Р. Кельнер, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г. М. Видмер: пер. с англ. М.: Мир, АСТ, 2014].

В Германии, где в 1930–1940-е годы фундаментальной науке был нанесен громадный урон, аналитическая химия развивается

во многих университетах (Берлин, Лейпциг, Регенсбург, Тюбинген, Штуттгарт, Майнц и др.), в институтах общества им. Макса Планка и других государственных исследовательских учреждениях и на крупных фирмах. Отдельно можно указать пользующийся известностью Институт аналитической науки в Дортмунде (с отделением в Берлине), начинавший свою деятельность главным образом с работ по спектроскопии, а затем расширивший тематику и интересы.

Очень сильная школа аналитиков давно уже сформировалась в *Австрии*. Еще в 1920–1930-е годы несколько видных химиков и физиков этой страны получили широкую известность: Ф. Прегль (элементный анализ органических веществ, Нобелевская премия, 1923 г.), Ф. Файгль (органические аналитические реагенты, капельный анализ), Ф. Эмих (микрометоды) и др. Центрами развития аналитической химии являются университеты в Вене (два — классический и технический), Граце, Линце, Леобене, Зальцбурге, Инсбруке. Например, в Венском техническом университете в послевоенное время сложилась школа во главе с профессором Х. Малиссой. Из этой школы вышло много прекрасных специалистов, возглавивших кафедры и лаборатории в Австрии, и в других странах. В Австрии давно издается журнал *Microchimica Acta*, проводятся многочисленные конференции.

Не меньшее значение для мировой аналитической химии имеют достижения в *Швейцарии*, прежде всего в двух знаменитых цюрихских университетах, но и не только; нельзя не назвать по крайней мере Базельский и Женевский университеты. Известные фармацевтические фирмы *Novartis* («Новартис») и *Santos* («Сантос») имеют свои сильные исследовательские центры. Когда-то на рубеже 1980–1990-х годов в исследовательском центре химической компании Сибо-Гайги рождалась микрофлюидика — аналитические приборы и устройства на микрочипах (А. Манц, М. Видмер и др.). В Швейцарии две крупные компании *Metrom* («Метром») и *Mettler* («Меттлер») разрабатывают и производят аналитические приборы.

Большое впечатление производит высокогорная научная станция (3500 м над уровнем моря) вблизи города Интерлакен, занимающаяся, помимо прочего, контролем за содержанием вредных компонентов и углекислого газа в воздухе.



Рис. 12.5. Высокогорная научная лаборатория в районе швейцарского города Интерлакен ведет (в том числе) наблюдение за чистотой воздуха в регионе

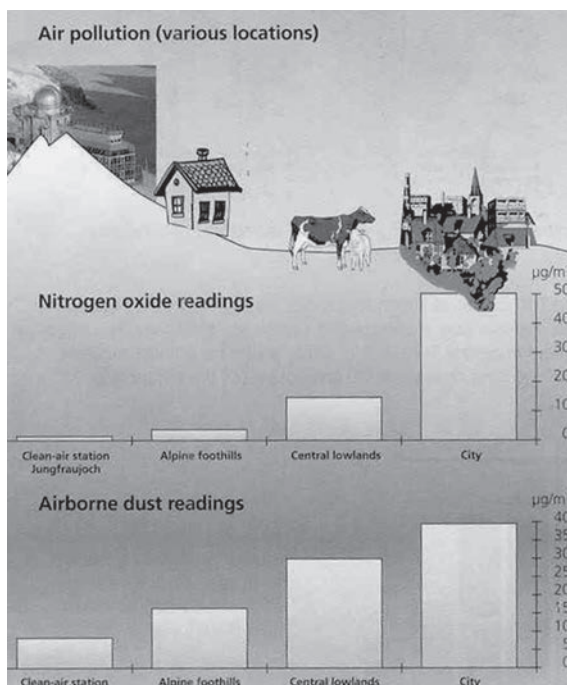


Рис. 12.6. Некоторые схематичные данные о загрязнении воздуха в районе г. Интерлакен (Швейцария)

Венгерские химики-аналитики Л. Эрдеи, Э. Пунгор, Я. Инцеди, Ш. Гёрег внесли существенный вклад в развитие термических методов анализа (дериватографы), пламенной фотометрии, ионометрии, ионного обмена, проточных методов, анализа стероидов. Эрнё Пунгор, профессор Будапештского технического университета, был в 1990-е министром венгерского правительства; он внес большой вклад в развитие ионоселективных электродов и не только (избран почетным профессором МГУ им. М. В. Ломоносова). Фирма *Radelkis* («Раделкис») производила приборы для электрохимических методов анализа.

Чехия. Прежде всего надо сказать, что именно в Праге в 1920-х годах Я. Гейровский создал метод полярографии (Нобелевская премия 1959 г.). В созданном Гейровским Институте полярографии этот метод получил широкое развитие, там выросли видные специалисты, последователи Гейровского. В Брно эффективно работал небольшой Институт аналитической химии, занимавшийся хроматографией (Я. Янак и др.), в Брно велись также работы по спектрофотометрическому определению элементов с органическими реагентами (Л. Соммер). В Чехословакии сложилась также известная группа радиохимиков-аналитиков — М. Кирш, И. Стары, Я. Ружичка, Ф. Мацашек и многие другие. За создание субстехиометрического варианта метода изотопного разбавления И. Стары и Я. Ружичка получили в свое время Государственную премию ЧССР. В настоящее время в Чехии проводятся эффективные работы по электрохимическим методам анализа (И. Барек в Карловом университете в Праге), хорошие работы в области хроматографии.

Многоплановые работы в области аналитической химии осуществляются в *Италии*. Как и во многих других странах, наибольший объем исследований приходится на университеты — в Риме, Флоренции, Венеции, Турине, Бари и других городах. Например, в Туринском университете многое было сделано в области аналитического концентрирования, во Флоренции (М. Мацини) — по биосенсорам, в Бари — в направлении электрохимических методов и ряда других. Имеются и государственные научные центры: Монтеротондо и Казачия около Рима, где есть группы аналитиков. Крупнейшая корпорация ENI поддерживает и работы по аналити-

ческому контролю. Разработкой хроматографической аппаратуры активно занималась фирма *Dani* («Дани»). В итальянском курортном городке Риво-день-Гарда регулярно проводится симпозиум по капиллярной хроматографии.

В Испании в 1980–1990-е годы имел место «большой скачок» в развитии аналитической химии. До того малозаметная на фоне аналитиков из других стран Испания вдруг вышла на одно из первых мест в Европе по числу публикаций в области аналитической химии, по числу крупных лабораторий и широко известных специалистов. По-видимому, сыграло роль не столько само присутствие Испании в ЕС, сколько финансовая и другая поддержка ЕС и властей самой Испании. Мы знаем теперь хорошие аналитические центры в университетах Кордобы, Валенсии, Овьедо, Барселоны, Мадрида, Севильи. Спектроскописты-аналитики высоко ценят профессора А. Занц-Меделя из Овьедо; тем, кто занимается анализом объектов окружающей среды, не надо объяснять, кто такой Д. Барселó из Барселоны. Одним из самых известных испанских аналитиков является Мигель Валкарсель из Университета Кордобы. В Саламанке, где находится один из самых старых университетов в мире, была проведена крупная конференция «EuroAnalysis»;



Рис. 12.7. Профессор университета Флоренции Марко Машини (второй слева) известен своими работами по биосенсорам. На снимке он со своей научной группой. К сожалению, профессор Машини скончался в 2015 г.



Рис. 12.8. Университет в Саламанке (Испания) – один из самых старых в мире. Его конкуренты по возрасту – университеты в Болонье и Париже

несколько конференций было организовано в Кордобе. Испанским коллегам принадлежит много книг по аналитической химии, изданных на английском языке.

Современная аналитическая химия в *Польше* имеет немало корней. В Варшавском университете работал М. С. Цвет, и именно здесь он впервые объявил о создании хроматографии. Потом Цвет работал в Варшавском политехническом институте. Широко известен профессор В. Кемуля, до 1968 г. возглавлявший кафедру аналитической химии Варшавского университета; он был в числе первых аналитиков, создавших инверсионную вольтамперометрию. Еще одним «корнем» было решение аналитических проблем в атомной сфере; сильная аналитическая школа была создана в Институте ядерных исследований в Жерани под Варшавой (профессор Е. Минчевский и др.). Дважды в Польше проводились конференции EuroAnalysis: в 1984 г. в Кракове и в 2013 г. в Варшаве. Долгое время издавался журнал *Chemia Analityczna* (потом он назывался *Chemia Analityczna — Chemical Analysis*), затем он

влился в журнал, который ныне называется *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. Известны имена ведущих польских аналитиков: А. Хуланицкого, З. Марченко, Р. Дебчинского, Э. Бульской (все в Варшаве), Б. Бужевского (Торунь), Я. Намесника (Гданьск). Адам Хуланицкий избирался на ответственные посты в международных организациях аналитиков, Богуслав Бужевский (хроматографист) — президентом Польского химического общества.

В *Великобритании* в 1950–1960-е годы в Бирмингемском университете была известна школа аналитиков под руководством профессора Р. Белчера (почетный профессор МГУ им. М. В. Ломоносова). Выходцы из этой школы возглавляли ряд крупных лабораторий в других городах, руководили научными журналами. В настоящее время интересные работы по аналитике окружающей среды, особенно морской воды, ведутся в Плимутском университете (Р. Уорсфорд и др.). В числе известных британских аналитиков — профессор (в отставке) А. Тауншенд из Халла. В свое время ряд опытных аналитиков работал в Atomic Energy Authority (Агентстве по атомной энергии). В г. Теддингтон имеется государственная лаборатория Laboratory of Government Chemist. Издается один из самых известных журналов *The Analyst*.

12.6. Япония, Китай, Австралия

В *Японии* в первые послевоенные десятилетия аналитическая химия казалась ученической: она приглядывала, копировала, обретала опыт, но делала все это с большим старанием и с большим размахом. Потом концепция поменялась: нужно было развиваться, поднимать уровень, и это удалось сделать. Были подготовлены кадры, созданы лаборатории, специалисты ездили по миру. Государство и бизнес поддерживали научные исследования. Теперь можно удивляться числу профессоров-аналитиков в этой стране, числу лабораторий аналитической химии в университетах, уровню и масштабу исследований в крупных фирмах. Не случайно инженер фирмы «Шимадзу» К. Танака получил в 2002 г. Нобелевскую премию за вклад в создание масс-спектрометрии МАЛДИ.

Аналитические центры в Японии имеются при всех семи крупных государственных университетах и множестве универси-

тетов второго уровня. На японском языке выходят в свет журналы по аналитической химии, в первую очередь «Бунсеки кагаку», с 1985 г. издается англоязычный журнал *Analytical Sciences*.

Всем аналитикам известны фирмы-разработчики и производители аналитических приборов: «Шимадзу», «Джеол», «Джаско», «Хитачи».

Российские аналитики имели много возможностей познакомиться с лабораториями в Японии, с результатами их исследований и особенно с учеными. Контакты наших и японских ученых происходили, например, на советско(российско)-японском симпозиуме по аналитической химии, который собирался регулярно в течение 20 лет в СССР (России) и Японии (попеременно). Один из основателей симпозиума профессор Т. Фуджинага был почетным иностранным членом Научного совета РАН по аналитической химии.

Центры аналитической химии: Токийский университет, университет Тохоку в г. Сендае, университеты в Киото, Фукусиме, Осаке, Нагое.

В Китае уже произошли и продолжают динамичные и глубокие изменения в науке, в частности в

аналитической химии. Немногочисленные и преимущественно эпигонские работы 1950–1970 годов сменились мощным потоком вполне современных публикаций едва ли не во всех журналах мира. Среди выполненных в Китае работ немало вполне оригинальных, к тому же сделанных на хороших приборах, которых теперь там достаточно. Лаборатории, развивающие аналитическую химию, есть в институтах Академии наук КНР, во многих университетах, в отраслевых исследовательских институтах. Крупные университеты: в Пекине (Пекинский, Циньхуа), в Чаньша, Дальяне, Шеньяне, Сямыне. Академические институты: Институт прикладной химии в Чанчуне, Институт органической химии в Шанхае (это только примеры).



Известный японский химик-аналитик, иностранный член Научного совета РАН по аналитической химии профессор Таитиро Фуджинага (скончался в 2014 г.)



Рис. 12.9. Советско(российско)-японский симпозиум по аналитической химии собирался каждые два года в течение почти 20 лет (1982–2000)

Каковы причины, точнее условия, подъема науки в Китайской Народной Республике? Главную роль сыграла поддержка власти, где достигнуто понимание необходимости развития науки. Отсюда мощные финансовые вливания в оснащение лабораторий, создание по всей стране по очень многим направлениям так называемых «ключевых» лабораторий (*key laboratories*), организация обучения китайских аспирантов (в огромном числе) в США и других странах, создание хороших условий для тех, кто вернулся после обучения и стажировки; плюс трудолюбие, чувство ответственности и «партийная дисциплина» китайских товарищей.

Назовем хотя бы несколько имен китайских ученых-аналитиков. Академик Хуан Бенли, спектроскопист, университет в Сямыни; академик Ван Эркан, специалист по электрохимическим методам анализа, Институт прикладной химии в Чанчуне; академик Ван Жаолун, работавший в области проточных методов анализа и концентрирования, университет в Шеньяне (бывший Мукден).

В Австралии уже накопились богатые научные традиции, в том числе это касается развития аналитической химии (в XX в.). В этой стране работал англичанин Алан Уолш — один из основных



Рис. 12.10. Академик Ван Эркан (Чанчунь, Институт прикладной химии АН КНР) – видный ученый в области электрохимических методов анализа

создателей атомно-абсорбционного метода анализа. Профессор М. Бонд (Мельбурн) широко известен работами по электрохимическим методам анализа. Профессор П. Хаддад (работает в Хобарде) — очень крупный специалист по хроматографии. И это только примеры. Центрами развития аналитической химии являются университеты в Мельбурне, Брисбене, Сиднее, Хобарте, а также многие правительственные учреждения.

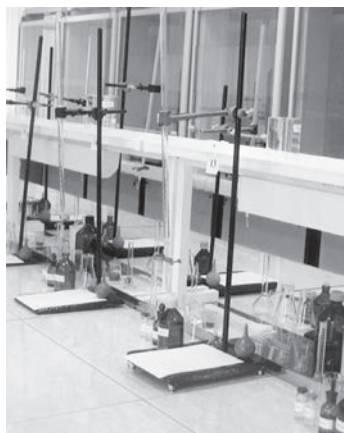
В некоторых научных журналах (*Analytical Letters*, *Analytical Proceedings*, *Talanta*, *Trends in Analytical Chemistry*, ранее *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*) время от времени публикуются статьи о развитии аналитической химии в отдельных странах, в 1990–2000 гг. такие статьи были посвящены аналитической химии в Австралии, Аргентине, Бразилии, Греции, Испании, Индии, Нидерландах, Польше, Франции и других странах.

Литература

1. Золотов Ю. А., Карандашев В. К. Очерки российской аналитической химии. М.: Курс, 2012. 536 с.

Глава 13

ПРЕПОДАВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ПОДГОТОВКА КАДРОВ



13.1. Вводные замечания

Общий курс аналитической химии обязательно читается на химических факультетах классических университетов. Кроме того, этот предмет обычно включен в учебные планы университетской подготовки биологов, почвоведов, геологов (особенно геохимиков), материаловедов, иногда других специалистов. Наряду с университетами классического типа аналитическую химию преподают во многих политехнических, технологических, медицинских, фармацевтических вузах, в некоторых колледжах (техникумах).

Общий курс аналитической химии дается либо компактно, например, на втором курсе многих классических университетов, либо разделяется на две части, как во многих российских вузах, причем эти части могут быть разделены промежутком в 1–3 года. В принципе разделение во времени имеет определенные основания, но разделенные части не должны иметь разных названий, как можно наблюдать в сегодняшних учебных планах некоторых вузов. В технологических, технических и некоторых других вузах сохраняется весьма нелепое деление курса аналитической химии на собственно аналитическую химию и физико-химические методы анализа, как будто последние не часть аналитической химии (во многих классических университетах это деление устранено).

13.2. Содержание общего курса аналитической химии

Разумеется, в вузах разного типа сильно различаются и общая целевая направленность изучения аналитической химии, и количество учебных часов, и оснащенность лабораторий. Отбор материалов для изучения не может не зависеть от этих факторов. В вузе металлургического направления требуется более основательное изучение элементного анализа спектрометрическими методами, чем молекулярного анализа хроматографическими методами, а в нефтяном университете наоборот. Однако есть разделы аналитической химии, совершенно необходимые всем специальностям.

Во многих вузах России курсы аналитической химии постоянно модернизируются, особенно специальные, нацеленные на подготовку аналитиков-профессионалов. Общий курс аналитической химии консервативнее, но и он осовременивается, и этому очень способствуют: выпуск новых учебников и учебных пособий, в том числе переводных, приход молодых преподавателей, научные конференции, в которых участвуют и преподаватели. Тем не менее содержательная часть общего курса аналитической химии часто традиционная — довольно много времени отводится химическим равновесиям и классическим методам анализа. Такой подход к обучению помогает формированию специалиста-химика, однако все-таки надо признать, что «пережевывание» классики отбирает время, которое можно было бы потратить на общие вопросы аналитической химии, инструментальные методы, на хотя бы беглое знакомство с особенностями анализа важнейших объектов. В ряде вузов до сих пор мало внимания уделяют анализу органических и биологических объектов, недостаточно глубоко изучаются вопросы обеспечения качества анализа, история аналитической химии и тенденции развития химического анализа.

В каком направлении может и должен изменяться общий курс аналитической химии? Не стоит, видимо, жалеть времени на общие вопросы аналитической химии. Одна из задач — сформировать четкие представления о предмете этой науки, целях, ее самобытности как области научного знания, о связях с другими науками и ее практической значимости. Нужна информация об истории аналитической химии, о ее достижениях в прошлом. Может быть, не надо сразу грузить студента деталями метода, если студент не понял смысла,

философии науки, системы и взаимосвязи ее приемов. Одна из задач преподавания — добиться понимания того, что важную роль в аналитической химии играет измерение; поэтому метрология химического анализа должна быть включена в теоретические основы аналитической химии как весьма значимый раздел. Студент должен познакомиться также с отбором и подготовкой проб, получить представление о составлении схемы анализа и выборе методов.

Целесообразно изменять долю учебных часов на отдельные методы анализа: сократить учебные часы на классические химические методы, в том числе гравиметрические и титриметрические со всей относящейся к ним теорией (сейчас нередко на эти темы уходят основные учебные часы) и увеличить часы на биохимические и особенно физические методы. В преподавании аналитической химии должен находить отражение факт, что аналитическая химия имеет дело с самыми разнообразными объектами; органические и биологические объекты имеют такое же право на присутствие в учебном курсе, как и неорганические.

13.3. Методические вопросы

Устоявшиеся формы преподавания аналитической химии, включающие лекции, семинары, изучение учебников и учебных пособий, выполнение учебных и (нестандартных) задач в практикуме, сдачу коллоквиумов, и, конечно же, консультации с преподавателем остаются в учебном процессе и в целом делают свое дело. Однако в настоящее время открылись новые возможности, связанные с активным внедрением информационных технологий; индивидуализацией обучения, когда это возможно и целесообразно; с увеличением научно-поисковой составляющей. Например, благодаря использованию информационных технологий можно проводить виртуальное обучение работе на сложных и дорогих приборах, читать лекции одновременно для студентов нескольких университетов, обеспечивать студентов новым материалом, скажем, в виде презентаций, вести индивидуальную работу со студентами по скайпу, электронной почте и т. д.

Немного о лекциях. Слушатель уносит с лекции не только конкретные знания, но и впечатления. В памяти остаются оригина-

нальные мысли, яркие примеры, исторические факты и, конечно, образ самого лектора. Студент чувствует масштаб личности, увлеченность лектора своим предметом, его объективность, компетентность, образованность в широком смысле слова; значение имеют манеры, речь лектора. Конечно, хочется, чтобы лектор привносил что-то свое — ведь учебники постепенно устаревают, а в лекциях можно расставить акценты, приводить разные примеры. Кое-кто считает, что в лекциях надо давать главным образом то, чего нет в учебниках. Едва ли это правильно, ведь тогда в лекциях не будет основ, стержня, лекция станет набором пусть интересных и новых, но рассыпанных фактов. В учебниках-то основы как раз и излагаются. Разумеется, это замечание относится главным образом к общим курсам. Считается, что в лекции должны рассматриваться все разделы программ общего курса. Однако в случае специальных курсов допустима большая вольность, когда лектор может даже излагать свои взгляды на весь предмет или в рамках отдельных тем, сам отбирает темы, входящие в спецкурс.

Из лекций по аналитической химии исчезает эксперимент, и этот процесс, вероятно, необратим, тем более, что нынешние технические средства позволяют многое показать на экране, особенно при использовании анимации или видеофильмов.

Материал, изложенный на лекции, необходимо изучать на семинарах; но чтобы обеспечить преемственность, чтобы не было противоречий, хотя бы в терминологии, желательно, чтобы преподаватели, проводящие семинары, посещали лекции.

Возникающие по поводу методологии преподавания дискуссии касаются, как правило, вопросов, которые, вероятно, не имеют общего решения. Должны ли в общем курсе аналитической химии читать лекции специалисты по отдельным методам и направлениям аналитической химии или это грозит излишней детализацией и лучше, чтобы лектором был «неспециалист» с широкими взглядами? Следует ли снабжать студентов презентациями лекций? Обсуждают и другие вопросы, не относящиеся к лекциям. Например, принципиальный вопрос: на каких приборах целесообразнее учить студентов — на простых, надежных и относительно дешевых, в том числе на специально предназначенных для учебных целей, или на тех, которые реально используются в производственных и

исследовательских лабораториях, куда через несколько лет придут выпускники? Всегда ли полезна рейтинговая система учета текущей успеваемости студентов?

Может быть, стоит придумывать и современные лекционные эксперименты, организовывать экскурсии в научные и производственные аналитические лаборатории?

13.4. Учебники

Как уже подчеркивалось, аналитическую химию изучают студенты в вузах разного типа — в классических университетах, химико-технологических и технологических, медицинских, фармацевтических, сельскохозяйственных, педагогических, военных и других. Объемы курсов, их целеполагающая направленность, соответствие современному уровню науки «аналитическая химия» и практике химического анализа различаются очень сильно. Для всех, таких разных, учебных курсов нужны учебники, соответствующие особенностям вузов, принятым учебным планам и программам. Учебников должно быть много, и они должны быть разнообразными. Важно только, чтобы они были современными по отбору и оценке приводимых сведений, глубокими (по возможности) и правильными в изложении материала, написанными логично, четко, просто и, может быть, даже увлекательно.

Учебников по аналитической химии у нас немало. Среди них встречаются солидные, может быть, слишком капитальные, объемные, излишне детализированные и сложные для широкой студенческой аудитории в разных вузах, но, к сожалению, есть и такие учебники, которые не отражают современного состояния науки. Об оживлении в сфере создания отечественных учебников и учебных пособий по аналитической химии свидетельствует выход в свет нескольких изданий. Читателям уже хорошо известен двухтомник «Основы аналитической химии» (6-е изд., переработан. и доп.), который подготовила кафедра аналитической химии Московского университета им. М. В. Ломоносова [1]. Весьма объемистый учебник для химико-технологических вузов подготовил коллектив Московского университета тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова под руководством А. А. Ищенко [2],

там отражены многие современные аспекты аналитической химии, которым раньше просто не было места в учебной литературе. Положительные оценки специалистов получил также учебник для классических университетов, написанный в Санкт-Петербургском университете под руководством Л. Н. Москвина [3]; это трехтомное издание охватывает и такие направления, как миниатюризация химического анализа или организация работы аналитической лаборатории. Издан учебник для педагогических вузов (авторы В. И. Вершинин, И. В. Власова, И. А. Никифорова) [4]. В 2007 г. появилось учебное пособие Ю. А. Золотова и В. И. Вершинина «История и методология аналитической химии». Несколькими годами ранее опубликован учебник для медицинских и педагогических вузов Ю. Я. Харитонova «Аналитическая химия. Аналити-



Рис. 13.1. Одним из первых учебников по аналитической химии был изданный в 1821 г. учебник С. Пфаффа

ка». Для средних специальных учебных заведений предлагается специальный учебник под редакцией А. А. Ищенко. Были и другие издания.

Нужно напомнить и о переводах зарубежных учебников и учебных пособий на русский язык: двухтомник под редакцией Р. Кельнера и др. «Аналитическая химия. Проблемы и решения» [5], книга М. Отто «Методы аналитической химии» [6], «Аналитическая химия» Г. Кристиана (перевод осуществлен с 6-го американского издания, один из самых «ходовых» учебников аналитической химии в США) [7]. Надо и в будущем переводить лучшие учебные книги, они могут непосредственно использоваться студентами, но главное — помогают преподавателям и поднимают уровень преподавания. Переводные книги оказывают существенное влияние и на подготовку отечественных учебников.

Любопытно, что книга М. Валкарсея «Основы аналитической химии», изданная на испанском и английском языках, целиком

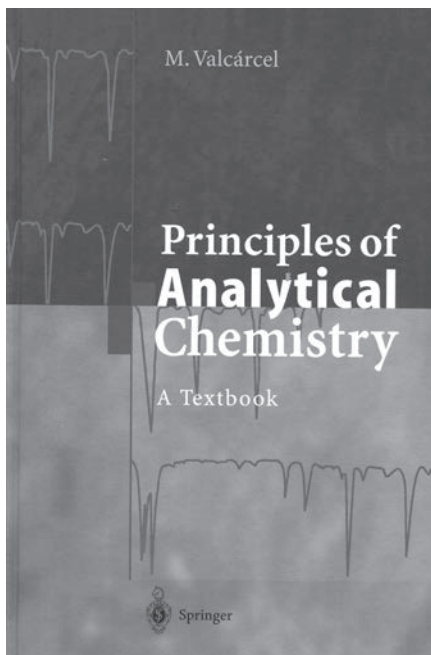


Рис. 13.2. Учебник М. Валкарсея «Основы аналитической химии» (2000)

посвящена общим вопросам аналитической химии, в ней нет описания методов анализа*.

В литературе можно найти и другие учебники и учебные пособия [8–12].

13.5. Кафедры аналитической химии

Репутация аналитической химии как учебной дисциплины в разных вузах совершенно различна. Поэтому престиж и популярность среди студентов кафедр аналитической химии в разных вузах подчас несопоставимы. Есть университеты, где кафедра аналитической химии занимает лидирующие позиции, притягательна для студентов (Саратовский, Санкт-Петербургский, Московский и некоторые другие университеты). Но во многих вузах эти кафедры «на задворках».

Большое значение имеют научная тематика сотрудников (ее актуальность), их научные достижения, оснащенность лабораторий, связи сотрудников с профессиональным сообществом. О кафедре студенты судят прежде всего по уровню и характеру преподавания. Огромную роль играют личность заведующего кафедрой, его отношения с вышестоящим руководством, и, конечно же, само это руководство (декан, ректор и т. д.), сложившийся на кафедре коллектив и система отношений в нем, квалификация и возраст сотрудников.

В профилированных вузах положение кафедры аналитической химии в сильной степени зависит от связи со специализированными кафедрами, с нацеленностью на контроль соответствующих производств, на решение общих аналитических проблем определенной отрасли или сферы услуг, а также от участия кафедры в

* Этот учебник не переводился на русский язык. В связи с этим интересно привести частично его оглавление, в котором можно найти следующие разделы: «Введение в аналитическую химию», «Аналитические свойства», «Стандарты», «Единство измерений», «Процесс химических измерений», «Качественный химический анализ», «Количественный химический анализ», «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и качество», «Аналитические проблемы». В книге, а также в своих статьях и докладах Валкарсель обращал внимание на то, что в преподавании аналитической химии основные часы отводятся теоретическим основам других дисциплин в ущерб собственной теории.



Профессор Жукур Талипович Талипов (1908–1990) заведовал кафедрой аналитической химии Ташкентского университета более 40 лет



Академик Иван Павлович Алимарин (1903–1989) заведовал кафедрой аналитической химии Московского университета 36 лет



Римма Кузьминична Чернова (р. 1938), профессор кафедры аналитической химии и химической экологии (ранее кафедра аналитической химии) Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, руководила этой кафедрой около 40 лет

сертификации соответствующей продукции. Если кафедра аналитической химии медицинского вуза никак не связана с диагностикой заболеваний средствами химического анализа, с контролем лекарственных средств, а просто занимается преподаванием предмета «аналитическая химия», да еще и не на вполне современном уровне, а научная работа сотрудников далека от потребностей медицины, репутация кафедры в вузе едва ли будет хорошей. Это можно сказать про множество других профилированных вузов. Разве в наше время можно считать нормальным положение, когда вопросами инструментального аналитического контроля, скажем, металлургических процессов занимаются специализированные



Рис. 13.3. Здание химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова. Аналитический центр химического факультета, ассоциация «Экоаналитика» часто проводят в этом здании курсы повышения квалификации работающих аналитиков

металлургические кафедры, а кафедра аналитической химии учит в основном классическим методам? У руководителя вуза в таком случае может правомерно возникнуть вопрос о целесообразности существования этой кафедры. Вот почему и ликвидируют кафедры аналитической химии в некоторых вузах, например в Российском университете нефти и газа нет кафедры аналитической химии, а в других она объединена с другими общехимическими кафедрами.

Отрицательную роль играет также консерватизм в отборе материала для курсов аналитической химии. Если в нефтяном вузе мало учат хроматографии, в металлургическом элементному спектральному анализу, в медицинском биохимическим методам анализа, то понятно, почему на соответствующие кафедры смотрят без уважения.

Требуемая система регулярной переподготовки преподавателей через курсы, стажировки и т. п. Если мы не можем ввести *sabbatical year*, как в США, то оплаченная стажировка хотя

бы в течение двух-трех месяцев для качественного преподавания очень нужна. Хорошо бы также знать, как преподают аналитическую химию в других странах.

Должна ли научная тематика заведующего кафедрой соответствовать профилю кафедры? Постановка подобного вопроса по отношению к руководителю исследовательской лаборатории, например, в Академии наук, была бы просто неуместной. Там иначе и быть не может: это обычная ситуация, когда руководитель научной лаборатории — научный лидер этого коллектива. Между тем в наших высших учебных заведениях мы часто сталкиваемся с положением, когда кафедрой заведует специалист в иной области, пусть и не слишком далекой. Мы не раз наблюдали и сейчас наблюдаем это на некоторых кафедрах аналитической химии.

Например, известный специалист по химии твердого тела В. М. Жуковский руководил кафедрой аналитической химии Уральского университета. Там же, в Екатеринбурге, в настоящее время кафедрой аналитической химии Уральского федерального университета им. первого президента Российской Федерации Б. Н. Ельцина заведует хороший химик-органик и крупный организатор А. И. Матерн. Ведущий специалист по ионному обмену и мембранной технологии В. Ф. Селеменев — руководитель кафедры аналитической химии Воронежского университета. Бывает и наоборот: известный ученый в области электрохимических методов анализа А. Г. Стромберг долго заведовал кафедрой физической химии Томского политехнического института (университета). Дело не в конкретных уважаемых людях, речь здесь идет о сложившейся вузовской практике. Появился относительно молодой доктор наук, профессор, тем более занимающий видный пост в деканате или ректорате вуза — ему нужна кафедра. Кафедра его профиля занята, ему подбирают другую, пусть и не его родного профиля.

Как к этому относиться? Думается, в принципе следует относиться отрицательно. Конечно, бывают непростые ситуации. Конечно, случается, хотя и редко, что новый заведующий меняет тематику своих научных исследований или, по возможности, приближает ее к профилю кафедры. Но в целом, видимо, лучше было бы избегать таких назначений. Другое дело, когда перспективному специалисту создают новую кафедру, как было, например, в свое

время в Иркутском университете, когда для ректора университета Н. Ф. Лосева образовали фактически вторую кафедру аналитической химии, назвав ее кафедрой физических методов анализа.

Говоря о кафедрах в целом, надо добавить, что им приходится приспосабливаться к изменениям, вызванным спущенными сверху реформами самой системы высшего образования, например к двухступенчатому образованию. Оставляя в стороне оценку целесообразности этих реформ (не всегда продуманных и поспешных), нужно сделать все, чтобы сохранить то хорошее, что было наработано раньше, не растерять опыт. Важно также пропагандировать опыт тех кафедр аналитической химии, которые пользуются популярностью у студентов, например кафедра аналитической химии и химической экологии Саратовского университета.

13.6. Подготовка «профилированных» аналитиков

В некоторых классических университетах России студентов-аналитиков готовят с ориентацией на работу в относительно узких областях приложения знаний, например по анализу и контролю пищевых продуктов (в некоторых южных университетах) или профилируют по определенному методу анализа (по хроматографии — в Самаре, по рентгеновскому анализу готовили прежде в Иркутске). Если профилизация специалиста по методам особых возражений не вызывает (когда она ведется не в ущерб общей широкой подготовке аналитиков), то значительная ориентация на ту или иную сферу практического использования анализа представляется спорной.

Прежде всего это связано с тем, что в нашей стране, в отличие от большинства других, сложилась система отраслевых вузов, которые и призваны готовить специалистов для различных областей экономики, медицины, обороны, криминалистики и т. д., в том числе по аналитическому контролю в соответствующей области. Вопрос о подготовке аналитиков отраслевыми специализированными вузами поставлен давно, и он даже в какой-то мере решался: аналитиков-инженеров готовили в Екатеринбурге, Петербурге и некоторых других городах. Тем не менее многие отрасли до сих пор не обеспечены специалистами по анализу и контролю, профессионально знакомыми и с соответствующим производством

или сферой услуг и одновременно получившими более глубокую подготовку по анализу и контролю. В связи в этом можно понять стремление отдельных университетов решить проблему будущего использования своих выпускников в сфере, где эффективный контроль особенно необходим и в больших масштабах.

Однако все ли здесь правильно? Что лучше — профилировать университетских выпускников, что объективно ведет к сужению их подготовки, или продолжать бороться за выпуск аналитиков (специалистов по контролю, сертификации) отраслевыми вузами? Вероятно, второй путь правильнее. Университет на то и университет, чтобы готовить специалистов широкого профиля. Узкая специализация разрушает саму концепцию университетского образования — во всяком случае ту, что сложилась в нашей стране. (Не будем затрагивать здесь решение именовать университетами узкопрофильные вузы: подчас такие новации вызывают только улыбку.)

Вот Кубанский (классический) университет ввел специализацию (кажется, даже специальность) «Стандартизация и сертификация пищевой продукции». Но ведь эта специализация должна быть в учебных планах вузов пищевого профиля, кстати, весьма многочисленных. В университете Ростова-на-Дону появилась профилизация по «анализу качества» пищевых продуктов и фармпрепаратов. Но в том же регионе есть Пятигорская фармацевтическая академия, где давно готовят специалистов по анализу лекарственных веществ. Похоже, что, решая сиюминутные задачи, указанные университеты уходят от стратегических направлений университетского образования.

В передовых вузах кафедра аналитической химии успешно взаимодействует с другими кафедрами, в том числе и по учебным делам, гармонизируя последовательность и глубину изучения отдельных тем, совместно используя приборы и т. д. К сожалению, властью руководителей ряда вузов кафедры аналитической химии подчас сливаются с другими. При создании крупного Сибирского федерального университета существовавшая в Красноярском университете кафедра аналитической химии стала кафедрой физической и аналитической химии. В некоторых университетах кафедры аналитической химии были переименованы при со-

гласии самих кафедр. Для «актуализации» к названию кафедры аналитической химии кафедры приделывали громко звучащие на данный момент слова (сертификация, экология и др.). Можно ожидать, что рядом с аналитической химией в названии появятся, к примеру, нанотехнология, биотехнология или что-нибудь еще. Но пик интереса к громким терминам пройдет, а аналитическая химия останется.

И еще раз — о подготовке аналитиков специализированными вузами. Нужно подчеркнуть, что задача подготовки такими вузами специалистов по аналитическому контролю соответствующих производств или услуг требует государственного решения: нужны аналитики-инженеры, аналитики-медики, аналитики-фармацевты и т. д.

13.7. Подготовка кадров высшей квалификации

Если раньше кандидаты наук трудились главным образом в научно-исследовательских институтах и как преподаватели вузов, то в настоящее время их используют и за пределами этих сфер. Характер будущей деятельности должен найти отражение и в системе подготовки аспирантов.

Например, если будущего исследователя ориентируют на открытые публикации, то аспиранта, нацеленного на работу в фирме, надо ознакомить с патентоведением, понятиями «ноу-хау», «полусекретная коммерческая информация», с нормативно-технической информацией. Если для аспиранта, который станет преподавателем или научным работником, время не самый важный фактор, то будущий сотрудник компании, торопящейся обогнать конкурентов, должен четко понимать цену времени. Если тот, кому суждено стать ученым, может отдавать приоритет чистому знанию как таковому, то в промышленности приоритеты принадлежат прежде всего полезному, «работающему» знанию.

Декларируется целесообразность сокращения числа учреждений, имеющих аспирантуру, с целью обеспечения гарантированно высокого качества подготовки. Принят тезис о том, что аспирантура — институт для углубленного и широкого обучения, а не только для выполнения узконаправленной исследовательской работы. Для аспирантов разрабатывается специальная система образова-

тельных курсов. Полезны командировки аспирантов в те центры, где на высоком уровне читаются те или иные курсы. В США для аспирантов пишутся специальные учебники (*advanced*).

Важно, чтобы кандидаты наук были хорошо образованными людьми. В Антверпенском университете еще в 1990-х годах читали 60 курсов (!) для аспирантов; они включали иностранные языки, экономику, теорию управления, информатику, историю и философию науки и т. д. Как видим, много внимания уделялось общим вопросам, расширению кругозора, подготовке к руководящей работе (*general knowledge and skills*). Желательно, чтобы тема диссертации совпадала с темой дипломной работы и была частью общей тематики лаборатории. Важно воспитывать дух коллективизма, приучать аспиранта к мысли, что учиться нужно всю жизнь.

13.8. Переподготовка кадров

В аналитической химии многое меняется: появляются новые подходы к анализу и новые методы, совершенствуются приборы и системы обработки данных, возникают принципиально новые задачи. Базовое образование, полученное даже в лучших университетах, само по себе не может обеспечить постоянного соответствия аналитика уровню современных требований и уровню открывшихся возможностей, хотя хорошее образование и создает условия для этого. Аналитикам-исследователям, особенно знающим иностранные языки, помогает литература, если она доступна, и Интернет. Кроме того, они имеют возможность, хотя и не все и не всегда, бывать на крупных конференциях, общаться с профессионалами высокого уровня. Аналитики-практики зачастую таких возможностей лишены, между тем для них, решающих конкретные задачи, не менее, а может быть, даже более важно получать свежую информацию, приобретать новые навыки, осваивать недавно появившиеся приемы, методики и приборы. В самом деле, аналитик-исследователь обычно работает в относительно узкой области, например развивает один метод, и ему проще поддерживать хороший уровень в силу как раз узости тематики. Практик же обязан уметь выбрать оптимальный подход, метод, прибор, следовательно, он должен знать, из чего и как выбирать.

Из сказанного очевидна необходимость системы так называемого непрерывного образования. Элементов этой системы может быть много — более или менее длительная стажировка в научном центре, краткосрочные курсы, участие в научно-практических семинарах, в том числе организуемых фирмами, регулярное посещение выставок и т. д.

В Советском Союзе некоторые министерства, на предприятиях которых широко использовался химический анализ, проводили регулярные конференции, семинары, школы для обмена информацией и опытом среди своих работников. Например, Министерство черной металлургии СССР регулярно организовывало коллоквиумы, продолжавшиеся несколько дней; базой для них служил Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И. П. Бардина. Более или менее регулярно собирались также аналитики цветной металлургии, промышленности химических реактивов, агрохимической службы и др. Многие преподаватели высших учебных заведений раз в пять лет проводили целый семестр на факультетах повышения квалификации.

В настоящее время эта система почти не функционирует, что обусловлено в основном ликвидацией многих министерств. Однако, как уже говорилось, потребность в непрерывном обучении обострилась. Каков же выход?

По-видимому, роль организаторов такого обучения в России должны взять на себя общественные координирующие организации — Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева, научные советы Российской академии наук и особенно крупные университеты. В сохранившихся министерствах и ведомствах (Росатом, Минобороны, Минфин, Минздрав и др.) переподготовкой обязаны заниматься соответствующие управления.

Переподготовка, организуемая общественными организациями и вузами широкого профиля, может быть сосредоточена в значительной степени на овладении общими вопросами анализа. Это, в частности, пробоотбор, пробоподготовка, обеспечение и контроль качества анализа, хеометрика, тенденции аналитического приборостроения, пути автоматизации и др. Разумеется, весьма желательно и ознакомление с определенными методами, классами приборов или особенностями и современными способами анализа конкрет-

ных объектов. Это последнее направление может быть доминирующим при повышении квалификации внутри данного ведомства.

Эффективность непрерывного обучения обеспечить довольно трудно. Это связано с разным уровнем, возрастом и интересами обучающихся, с часто встречающимся нежеланием руководителей предприятий, контрольных лабораторий и т. д. посылать сотрудников на переподготовку, особенно на продолжительное время, необходимостью расходов и пр. На действующих сейчас курсах дело подчас ограничивается лекциями, причем практиканты не всегда могут сами поработать на новых приборах и овладеть методиками.

Опыт, в том числе международный, показывает, что лучше всего переподготовку проводить в определенной отрасли, когда число методов и объектов ограничено и, как правило, они известны. «Разнородность» обучающихся при этом уменьшается, возможны более широкий обмен опытом, полезные знакомства и продолжение сотрудничества в будущем.

В последние годы появилась возможность повышения квалификации на курсах, организуемых различными фирмами, ассоциациями лабораторий, некоторыми общероссийскими государственными организациями. Например, московская фирма «Кортэк» проводила курсы по спектроскопии и другим методам. Курсы по анализу объектов окружающей среды, по хроматографии организуют совместная лаборатория химфака МГУ и фирмы *Agilent* и ассоциация «Экоаналитика» на базе химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Вопросам метрологии и стандартизации много внимания уделяет ассоциация «Аналитика» на своих ежегодных заседаниях под Москвой. Крупные приборостроительные фирмы проводят семинары для пользователей их приборов. В этом отношении показательны семинары фирмы «ВМК Оптоэлектроника», создавшей многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС), генераторы и сами спектрометры для атомно-эмиссионного анализа. Эти семинары, проводимые в августе каждого года в Новосибирске, собирают большое число работников прикладных аналитических лабораторий. Существенную роль в повышении квалификации работников научных учреждений и вузов играют многочисленные научные конференции, симпозиумы и семинары, организуемые Научным советом РАН по аналитической химии.



Рис. 13.4. Курсы повышения квалификации аналитиков, организованные на базе института ВНИИОФИ* и фирмы «Кортэк»

На крупнейших международных конференциях и выставках, например в США, обычно организуются краткие (от нескольких часов до двух дней) курсы по отдельным направлениям аналитики. Например, такие курсы всегда бывают на Питтсбургских конференциях по аналитической химии и прикладной спектроскопии (Pittcon).

Несколько лет тому назад Научный совет РАН по аналитической химии обратился в ряд высших учебных заведений с предложениями наладить повышение квалификации аналитиков-практиков региона на базе кафедр аналитической химии. Уральский федеральный университет, Саратовский государственный университет и некоторые другие университеты давно осуществляют такую работу.

Совершенствованию подготовки кадров аналитиков способствуют периодически созываемые конференции или специальные сессии по вопросам преподавания аналитической химии [13; 14].

Литература

1. Основы аналитической химии. В 2 т. / под ред. Ю. А. Золотова. 6-е изд., перераб. и доп. М.: ИЦ «Академия», 2014. Т. 1. 400 с.; Т. 2. 416 с.
2. Аналитическая химия. В 3 т. / под ред. Л. Н. Москвина. М.: ИЦ «Академия». Т. 1. 2008. 576 с.; Т. 2. 2008. 304 с.; Т. 3. 2010. 368 с.

3. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 т. / под ред. А. А. Ищенко. М.: ИЦ «Академия», 2010. Т. 1. 352 с. Т. 2. 416 с.
4. *Вершинин В. И., Власова И. В., Никифорова И. А.* Аналитическая химия. М.: ИЦ «Академия», 2011. 448 с.
5. *Кристиан Г.* Аналитическая химия : пер. с англ. В 2 т. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. Т. 1. 623 с.; Т. 2. 504 с.
6. Аналитическая химия: проблемы и подходы: пер. с англ. / под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме. М. Отто, М. Видмера. В 2 т. М.: Мир: АСТ, 2004. Т. 1. 608 с.; Т. 2. 728 с.
7. *Отто М.* Современные методы аналитической химии: пер. с нем. 2-е изд., испр. М.: Техносфера, 2006. 416 с.
8. *Александрова Э. А., Гайдукова Н. Г.* Аналитическая химия. Теоретические основы и лабораторный практикум. В 2 кн. М.: Колос, 2011. Т. 1. 549 с.; Т. 2. 352 с.
9. *Харитонов Ю. Я., Джабаров Д. Н., Григорьева В. Ю.* Аналитическая химия. Количественный анализ. Физико-химические методы анализа. Практикум. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012. 368 с.
10. Основы аналитической химии. Практическое руководство / под ред. Ю. А. Золотова. 2-е изд., испр. М.: Высшая школа, 2003. 463 с.
11. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / под ред. Ю. А. Золотова. 2-е изд., испр. М.: Высшая школа, 2004. 412 с.
12. *Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В.* Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Мир, 2001. 267 с.
13. Проблемы преподавания аналитической химии в высшей школе / отв. ред. Н. Ф. Лосев. Ростов-на-Дону: Изд. Ростовск. ун-та, 1987.
14. III Межгосударственная конференция «Проблемы преподавания аналитической химии». Екатеринбург, 20–24 сент. 1993 г. Тезисы докладов. Екатеринбург, 1993.

Глава 14

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



14.1. Вводные замечания

К общеметодологическим вопросам аналитической химии относятся по крайней мере следующие [1–5]:

- 1) определение (дефиниция) науки;
- 2) ее название;
- 3) стимулы развития;
- 4) соотношение фундаментального и прикладного;
- 5) место среди других наук, связи с ними;
- 6) соотношение направлений, методов, проблем в самой аналитической химии.

Ряд вопросов из этого списка мы уже рассматривали в первых главах книги (о дефиниции, названии, частично о связях с другими науками). Поэтому сосредоточимся на тех аспектах, которых ранее почти не касались.

14.2. Стимулы развития

Как у большинства наук, если не у всех, у аналитической химии есть два мощных стимула, два побудительных фактора развития:

- 1) требования практики;
- 2) внутренняя логика развития науки.

Потребности практики формируются из нужд промышленности, сельского хозяйства, медицины, служб охраны природы, обороны, криминалистики, а также запросами других наук (геохимии, молекулярной биологии, археологии, искусствоведения и др.). Внутренние

стимулы — любопытство ученого, логика развития самой науки, например стремление сделать методы более чувствительными, селективными и т. д. безотносительно к решению сегодняшних задач.

Можно твердо утверждать, что для развития аналитической химии, для совершенствования методов и средств анализа первый фактор важнее.

14.3. Фундаментальный и прикладной аспекты

Этот вопрос сложнее. Часто проводились и проводятся дискуссии о том, нужно ли и можно ли делить науки на фундаментальные и прикладные; приводят доводы в пользу обеих точек зрения. В последнее время чаще говорят не о науке, а об исследованиях — фундаментальных и прикладных, и это немного примиряет оппонентов, да, похоже, и более правильно. Дело в том, что во многих науках есть и то, и другое — и фундаментальные аспекты, и прикладные.

Каковы же критерии? Они, конечно, имеются и, в принципе, их можно считать четкими. Фундаментальные исследования получают своим продуктом, своим результатом знание. Знание имеет всеобщее значение, это не товар, оно не знает границ, неподвластно идеологии и политическим системам. Теорема Пифагора и закон Мозли (о рентгеновских линиях) остаются навсегда независимо от того, использовать их или не использовать.

Прикладные исследования руководствуются другой целеполагающей установкой — создание процесса, метода, устройства, способа лечения, приема очистки и т. д.

Короче, цель фундаментальных исследований — узнавать (то, что объективно существует в природе, в обществе, в человеке), цель прикладных — создавать (процесс, ракету, метод социологического опроса и т. д.).

Нужно ли все-таки это деление? Обязательно. На базе понимания типа исследований решаются организационные, финансовые, кадровые вопросы. И в нашей стране, и в других странах признано, например, что финансировать фундаментальные исследования должно государство, общество; прикладные исследования, которые часто тоже, конечно, нуждаются в поддержке, связаны с производством непосредственно *товара*, т. е. их продукт имеет коммерческие перспективы.

Вернемся к аналитической химии. Не будем пытаться относить ее целиком к фундаментальной или целиком к прикладной науке; мы уже говорили, что лучше говорить не о науке, а об исследованиях. В аналитической химии присутствуют оба типа исследований, и, вероятно, прикладной аспект несколько преобладает: методикам анализа или приборам присуще свойство товара.

Тут самое время вернуться к стимулам развития науки. Очевидно, что фундаментальные исследования в большей мере подстегиваются внутренней логикой развития наук, прикладные — запросами практики.

А все-таки есть ли науки, которые можно практически целиком отнести к прикладным или к фундаментальным? Да, видимо, есть. Например, анатомия и физиология — науки фундаментальные, медицина — больше прикладная, она создает способы профилактики, диагностики, лечения заболеваний.

Из этого примера видно, что при оценке научных исследований с позиций «фундаментальные — прикладные» критерий их важности к делу не относится, он здесь не приложим.

14.4. Связи аналитической химии с другими науками

Можно говорить о двусторонних связях аналитической химии с другими науками [3].

С одной стороны, аналитическая химия нередко заимствует у ряда наук принципы, закономерности, технические приемы, методы, иногда приборы. Так, в химических методах анализа используются понятия и закономерности из разделов физической химии — учение о химическом равновесии, электрохимия, химическая кинетика, а также успехи неорганической и коллоидной химии. Понятно, что нельзя успешно работать в области органических аналитических реагентов, не используя того, что дает органическая химия. Невозможно развитие электроаналитической химии в отрыве от электрохимии. Таково же соотношение между кинетическими методами анализа и химической кинетикой, учением о катализе. Разумеется, химические методы анализа не сводятся к соответствующим разделам химии. Аналитическая химия перерабатывает материал, который заимствует в других областях химической науки, у нее своя цель, свои подходы.

В немалой степени наука об определении состава связана также с физикой. Одна из важнейших тенденций развития аналитической химии, как неоднократно уже подчеркивалось, — увеличение доли физических методов анализа. Химический анализ в наши дни в значительной степени базируется на успехах спектроскопии, особенно оптической и рентгеновской, а также ядерной физики и других разделов физики. Например, значительная часть анализов в геологической службе и в черной металлургии выполняется атомно-эмиссионным методом. Велика сфера использования рентгенофлуоресцентного, в меньшей степени радиоактивационного метода, в том числе без химической подготовки проб. Эти методы имеют свои корни, понятно, в физике, они совершенствуются главным образом под влиянием постоянного развития соответствующих областей фи-



Рис. 14.1. Аналитическая химия своей базой имеет в настоящее время не только химию, но и многие другие области знания

зики и благодаря прогрессу в приборостроении. В аналитике работает много физиков — по образованию и по сфере интересов.

С другой стороны, аналитическая химия обеспечивает нужды других наук. Есть области науки, многие выводы которых, подчас даже фундаментальные, немыслимы без результатов химического анализа, построены на этих результатах. В значительной степени это относится к геохимии, биохимии, молекулярной биологии, химической кинетике. Впрочем, об этом уже говорилось в одной из первых глав этой книги.

Разнообразные связи между науками, естественно, были и будут. В этом отношении аналитическая химия не исключение. Тем не менее аналитическая химия, как и другие науки с развитыми межнаучными связями, наука самостоятельная и очень важная. Междисциплинарность сейчас — характерная черта многих наук, особенно на «переднем крае».

В настоящее время аналитическая химия не только часть химии, как это было, по-видимому, до середины XX в. Но, безусловно, связи с химией не рвутся, аналитическая химия не покидает свою «альма матер» (химию-кормилицу), хотя бы потому, что обнаруживает и количественно определяет «химические частицы» — ионы, атомы, молекулы, фрагменты молекул.

14.5. Соотношения направлений и проблем аналитической химии

Мы затрагиваем очень широкую, многоплановую тему, например, аспекты соревнования методов определения, вытеснение одних направлений другими (а какова судьба вытесненных?). Но наряду с конкуренцией методов еще важнее рассматривать их взаимодействующую и взаимозаменяемость, обсуждать *систему методов*.

Методологические вопросы возникают даже в отдельных группах методов. Как пример ниже рассмотрены в этом ракурсе методы разделения и концентрирования.

Несмотря на очевидную практическую важность и широкую распространенность операций разделения и концентрирования, они в общеметодологическом аспекте, по большому счету, не обязательны, но являются имманентной частью химического анализа (в

отличие, скажем, от нефтепереработки и радиохимического производства). Это в сущности вспомогательные операции, к которым мы активно прибегаем, поскольку далеко не всегда имеем возможность проводить прямой анализ. Например, спектроскопия с диодными лазерами позволяет селективно определять разные газы в сложной смеси по их характеристическому поглощению, и тогда разделение газовой смеси на составляющие становится ненужным; ЯМР-спектроскопия или инверсионная вольтамперометрия могут «чувствовать» отдельные химические формы вещества на фоне других — отпадает необходимость эти формы предварительно разделять, тем более что при разделении возможно смещение равновесий и картина распределения форм может исказиться.

Общая тенденция такова, что мы вправе рассчитывать на расширение возможностей прямого анализа. Это не только результат создания новых методов; «двигатель» прогресса — развитие математических, хемометрических приемов обработки аналитических сигналов и разработка оригинальных технических приемов или устройств. Применение химических сенсоров, в идеале селективно и обратимо реагирующих только на одно вещество в заданной среде, не предусматривает разделения в принципе; пока сенсоров мало, их избирательность не абсолютна, но эта область развивается.

Однако реальность такова, что приведенные рассуждения могут показаться отвлеченной схоластикой, далекой от жизни философией. В самом деле, разделение и концентрирование играют и долго будут играть огромную роль в химическом анализе. Достаточно вспомнить о гибридных методах, таких как инструментальная хроматография, в которой разделение смесей является необходимой, «встроенной» операцией, а детекторы, наоборот, большей частью универсальные, неселективные.

Поэтому оценка того, куда и как развиваются обсуждаемые методы, без сомнения, полезна. В развитии методов разделения и концентрирования можно проследить несколько тенденций.

1. Все более плотное сопряжение с методами определения. Число гибридных методов такого рода увеличивается, а некоторые стали очень распространенными.

2. Автоматизация, в том числе за счет широкого использования компьютерных программ и новейших технических решений.

3. Переход на микро- и наноуровень; примером может служить капиллярный электрофорез в микрофлюидных системах либо микроэкстракция в каплю или твердофазная микроэкстракция.

4. Постепенное вытеснение экстракционных методов сорбционными, а также мембранными; твердое сохранение позиций хроматографии, не уступившей место капиллярному электрофорезу; сокращение сектора осадительных, кристаллизационных методов, несмотря на развитость их теории; глубокое, неразрывное переплетение электрохимических методов разделения и концентрирования с электрохимическим же определением.

5. Продолжение теоретических исследований практически по всем направлениям; они включают моделирование на разных уровнях и нацелены на повышение эффективности процессов на основе глубокого понимания химических взаимодействий, механизма физических явлений, например на базе изучения их гидродинамики, и т. д.

Особенность методов разделения состоит в том, что некоторые из них играют очень важную роль в других практических областях: жидкость-жидкостная экстракция в гидрометаллургии и промышленной радиохимии; ионный обмен в водоподготовке; ректификация в нефтепереработке и нефтехимии. Нередко аналитическое и иное использование методов разделения подпитывается единой теорией, опирается на общие химические, методические, технические приемы, что, несомненно, благоприятно для развития чисто аналитических приложений.

Литература

1. Золотов Ю. А. Некоторые методологические вопросы аналитической химии // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31, № 9. С. 1777–1779.
2. Золотов Ю. А. Очерки аналитической химии. М.: Химия, 1977. 239 с.
3. Золотов Ю. А. Связи аналитической химии с другими науками // Заводск. лаб. 1977. Т. 43, № 10. С. 1173–1176.
4. Золотов Ю. А. Методологические вопросы аналитической химии // История и методология естественных наук. М., 1988. Вып. 35. Философские проблемы химии. С. 5–21.
5. Золотов Ю. А., Вершинин В. И. История и методология аналитической химии. М.: ИЦ «Академия», 2007. 464 с.

Глава 15

ПЕРСПЕКТИВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

С.Н. Штыков, Т.Ю. Русанова

ПРОБЛЕМЫ
И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
СОВРЕМЕННОЙ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

15.1. Вводные замечания

Один умный человек пошутил, что прогнозы делать трудно, особенно касающиеся будущего. Следует добавить: и особенно в области науки. Можно, правда, выявить тенденции и полагать, что наметившееся направление сохранится и в обозримом будущем.

Если встать на этот путь, то нужно попытаться такие тенденции увидеть и оценить их важность. Это сделали, например, С. Н. Штыков и Т. Ю. Русанова [1] и автор этой книги [2; 3].

Самый существенный прогноз — химический анализ всегда будет нужен. Это и определит непреходящее значение аналитической химии как науки, питающей химический анализ.

15.2. Основные тенденции развития аналитической химии

В одной из публикаций М. Валкарсель назвал три главные, по его мнению, тенденции современной аналитической химии: автоматизация, миниатюризация и упрощение анализа [4]. В статье Ю. А. Золотова, написанной по заказу журнала *Talanta* и опубликованной в конце 2011 г. [2], были названы семь тенденций. Здесь мы рассмотрим тринадцать. Многих из них мы уже касались в других главах этой книги, о них шла речь в статьях [2; 3]. Существенно подчеркнуть, что из рассмотрения исключены «перманентные», «вечные» цели аналитической химии и анализа, т. е.

повышение чувствительности анализа, его точности, экспрессности, низкая стоимость, безопасность, стремление к селективности определений.

1. От привычного валового анализа к анализу вещественному, т. е. выявлению и количественному определению отдельных химических и физических форм компонентов.

Наиболее четко эта тенденция проявляется в элементном анализе, выявлении различных состояний окислений мышьяка, хрома, железа, молибдена, разных химических соединений этих и других элементов, особенно ртути, олова, селена. Вещественный анализ важен для объектов окружающей среды, в геохимии, химии и физики твердого тела, материаловедении и многих других областей. Хорошо известна, например, сильно различающаяся токсичность различных химических форм хрома, мышьяка или ртути. Впереди решение подобных задач и по отношению к другим элементам (а, возможно, и по органическим соединениям, в том числе биоактивным; достаточно назвать оптические изомеры с различающимся фармацевтическим действием, а также связанные и не связанные с ионами металлов природные органические вещества, например, в почвах).

Нынешняя методология вещественного элементного анализа базируется главным образом на разделении разных форм, прежде всего хроматографическими методами, и последующем определении выделенных форм, в основном спектроскопическими методами. Этот путь едва ли можно считать идеальным, хотя бы из-за возможности сдвига равновесий в процессе разделения с соответствующим искажением картины распределения форм. Эффективнее прямое определение форм существования компонентов, но для этого пока не так много возможностей, т. е. методов. Лучшие методы — это инверсионная вольтамперометрия, отчасти ЭПР, мёссбауэровская спектроскопия (ЯМР для органических соединений).

2. Естественно и стремление к прямому анализу в смысле без разрушения анализируемого образца, в первую очередь, конечно, твердого. Такое стремление существовало всегда, только реализовать его было не очень-то легко. Но вспомним, впервые такой анализ осуществил еще Архимед в III в. до н. э. Сейчас множатся методы, пригодные для неразрушающего анализа, но набор

этих методов увеличивается отнюдь не столь быстро, как этого хотелось. Наиболее важное значение для этих целей имеют рентгеновские, прежде всего рентгенофлуоресцентные, с большими ограничениями — радиоактивационный анализ, с еще большими ограничениями — ЭПР, мёссбауэровская спектрометрия и, может быть, некоторые другие методы.

3. Анализ во все большей степени становится внелабораторным. Потребность в таком анализе очень значительна; собственно говоря, если анализ нужно и можно (!) проводить в поле, дома, в больнице, в океане или дистанционно на других планетах, лаборатория не очень нужна. Известны анализы, которые проводить в лаборатории нельзя в принципе. Многие анализы давно осуществляются без лаборатории, как, например, определение метана в воздухе угольных шахт, сахара в крови с помощью глюкометра, отравляющих веществ в условиях военных действий, озона в верхних слоях атмосферы и т. д.

Средствами внелабораторного анализа служат мини-приборы-анализаторы, простые тест-наборы, химические сенсоры, особенно газовые, разные приборы дистанционного анализа. Промежуточное положение занимают мобильные лаборатории на автомобилях, катерах и т. д.

4. Важная и очевидная тенденция — автоматизация анализа. Автоматизация требуется в основном в массовых анализах более или менее однотипных объектов. При поисковых исследованиях особой нужды в автоматизации, как правило, нет. Если же автоматизация желательна, то осуществляется она по-разному в производственных и лабораторных условиях, причем в зависимости, естественно, от аналитической задачи.

В СССР в 1970–1980-х годах были созданы системы АСАК (автоматизированные системы аналитического контроля) на заводах, прежде всего на металлургических; они включали устройства для отбора проб, пневмопочту для доставки проб в лабораторию, автоматизированный анализ на рентгеновских или атомно-эмиссионных квантометрах, систему обратной связи с цехами, а также устройства для хранения и обработки результатов анализа.

Автоматизированные системы лабораторного анализа массовых проб создавались, в частности, на базе непрерывного проточ-

ного анализа (НПА), потом с использованием проточно-инжекционного анализа (ПИА). В случае НПА или ПИА аналитик сам организует поток жидкости, в который вводятся жидкие анализируемые пробы. Этим проточный анализ отличается от анализа в потоке, когда датчики вводятся в технологические растворы, газовые потоки, в воду рек и т. д., т. е. когда имеют дело с потоками, не созданными, а существующими.

Известны аналитические роботы, имитирующие работу лаборанта-аналитика, но, по-видимому, они не имеют большого будущего.

Для автоматизации собственно измерительных приборов очевиден значительный прогресс: автосамплеры, базы спектров, обработка аналитических сигналов, само управление работой прибора с помощью микропроцессоров и т. д.

5. С внелабораторным анализом, о котором уже шла речь, но и не только с ним, связана миниатюризация средств анализа и анализа в целом. Заметнее всего эта тенденция прослеживается на аналитических приборах, которые на протяжении жизни одного поколения изменялись примерно так же быстро, как компьютеры. Например, ИК-спектрометры в 1960–1970-х годах были напольными, тяжелыми и громоздкими, хотя тогда в них не было фурье-преобразователей. Теперь они настольные, их габариты непрерывно уменьшаются, а возможности увеличиваются. Примерно то же мы видим на примере масс-спектрометров. Маленькие масс-спектрометры для космических исследований были в единичных экземплярах разработаны еще в 1970-х годах в США.

В последние 15–20 лет создано множество мини-анализаторов и более универсальных приборов, которые можно считать ручными. Особенно много разработано (и используется) газоанализаторов и приборов для анализа воды и других объектов. Это мини-фотометры, электрохимические приборы, портативные устройства для обнаружения взрывчатых веществ и наркотиков, основанные на методе спектрометрии ионной подвижности, и даже масс-спектрометры. Широко распространены приборы в форме пистолета, реализующие рентгенофлуоресцентный и атомно-эмиссионный методы анализа.

С начала 1990-х годов идет разработка микрофлюидных приборов на чипах, далее всего продвинулись такие приборы для ка-

пильярного электрофореза, но не только. Основная область использования уже созданных микрочипов — биомедицинский анализ, например анализ на основе полимерной цепной реакции (ПЦР).

6. Менее четко проявляется тенденция к осуществлению многоступенчатого анализа; к тому же этот подход — не от хорошей жизни, и этот путь развития едва ли можно считать стратегическим. Тем не менее в некоторых сферах данный подход сейчас, видимо, необходим.

О чем идет речь?

Во многих областях растет число необходимых анализов. Увеличивается число определяемых компонентов, появляются новые объекты анализа и контроля. Одним словом, расширяются масштабы аналитических исследований и аналитического контроля. Все это видно, в частности, на примере анализа объектов окружающей среды.

Как аналитическая химия может ответить на это? Экстенсивный путь, т. е. увеличение числа аналитиков, приборов, лабораторий, даже при автоматизации и всяких других усовершенствованиях едва ли перспективен. Нужны принципиально иные подходы. Один из паллиативных подходов — многоступенчатый анализ и контроль, где главное — скрининг проб на первом или первых этапах выполнения аналитической задачи. При этом число проб, переходящих на следующий этап, может существенно сократиться.

7. Более радикальный путь — замена там, где это возможно, покомпонентного анализа распознаванием общего образа объекта. Без анализа на компоненты можно решать многие идентификационные, классификационные задачи. Не надо думать, что это что-то ультрановое, возникшее на волне работ по электронному носу и электронному языку. Дегустаторы вин или чая, эксперты по парфюмерии и другие эксперты решают такие задачи уже столетия. Нынешний этап характеризуется объективизацией анализа, и упомянутые электронный нос и электронный язык служат здесь инструментами. И дело не столько в «железе», в собственно устройствах, сколько в использовании хеометрических методов.

8. Аналитическая химия черпает средства анализа в основном не в химии, а в физике, технике, биохимии и т. д. Корни многих широко используемых методов простираются, как известно,

в физику: рентгеновских и других спектрометрических, инструментальных ядерно-физических и др. Полупроводниковые газовые сенсоры основаны на физических свойствах веществ. Биосенсоры были бы невозможны без знаний биохимии, молекулярной биологии. Все это очевидно и не нуждается в доказательствах или дополнительных примерах. И, несомненно, эта тенденция будет иметь продолжение.

Напомним в связи с этим, что давно было понятно, что и само название нашей научной области «аналитическая химия» не вполне адекватно характеризует эту науку. Широкое использование терминов «аналитика», «аналитическая наука» и других можно считать рациональным.

9. Среди самих методов анализа все время идет соревнование — в том смысле, что на первые места в научных публикациях в разные моменты выходят разные методы. В 1950-х годах в научной периодике постоянно мелькали слова «титрование», «колориметры», «фотометрия», «осаждение», «полярография», в 1960-х — «фотометрия», «экстракция», «спектральный анализ» (под которым понимался атомно-эмиссионный), та же «полярография», в 1970-е — «газовая хроматография», «атомно-абсорбционная спектрометрия», в 1990-е — «жидкостная хроматография», сейчас — «масс-спектрометрия», опять же «жидкостная хроматография», «электрохимия», «твердофазная экстракция» (сорбция).

Картина, относящаяся к публикациям, может не иметь ничего общего с практикой анализа, с числом анализов, числом производимых приборов, числом занятых тем или иным методом людей в контрольно-аналитических лабораториях. К примеру, если сейчас мало публикаций по атомно-абсорбционной спектрометрии, то из этого вовсе не следует, что данный метод не используют в практике анализа — это описывается разными графиками.

10. Очевидная тенденция — гибридизация методов и создание соответствующих приборов. Изменения происходят по нескольким направлениям:

1) сочетание пробоподготовки и определения (проточно-инжекционный анализ и его аналоги);

2) сочетание разделения и определения (аналитическая хроматография, капиллярный электрофорез);

3) сочетание разных методов определения, примером могут служить приборы-комбайны для анализа поверхности.

Можно полагать, что «гибриды» будут развиваться и в будущем.

11. Имеет место постоянное смещение акцентов по объектам анализа; как и в случае методов анализа, это относится прежде всего к публикациям, а не к реальным анализам. Такое смещение можно было наблюдать на протяжении всего XX в., видим мы его и сейчас. Пик интереса перемещался от минерального сырья, металлов и сплавов к полупроводниковым материалам и другим веществам высокой чистоты, к объектам окружающей среды. Сейчас мы наблюдаем вполне объяснимый бум по пищевым продуктам, лекарствам и особенно по объектам молекулярной биологии, медицины, биотехнологии.

Если о состоянии анализа отдельных объектов мы стали бы судить по публикациям в ведущих журналах по аналитической химии, можно было бы подумать, что сейчас, например, анализом геологических объектов практически никто не занимается. Однако это, конечно, не так. Разумеется, анализ металлов или тех же геологических объектов никуда не делся.



Рис. 15.2. Лабораторная МВ-печь. Пробоподготовка с использованием микроволнового излучения получает все более широкое распространение

12. Чем дольше, тем больше мы будем испытывать трудностей в отборе материалов при преподавании аналитической химии. Когда преобладали химические методы анализа (т. е. в XIX – первой половине XX в.), преподавание аналитической химии было естественной частью курса химии. В наше время, когда значительная часть анализов осуществляется физическими (прежде всего спектроскопическими) и отчасти биохимическими методами, в преподавании аналитической химии приходится находить баланс между химией и современными методами анализа, которые вовсе не всегда базируются на химии.

В 50–60 годы XX в. вставал вопрос: чему учить – анализу (т. е. практическим навыкам) или аналитической химии, т. е. основам науки. Тогда большинство ученых и преподавателей считали, что учить надо аналитической химии. Сейчас вопрос ставится иначе: чему учить – химии или методам анализа? Мы балансируем между этими подходами пока более или менее удачно, приходится надеяться и на успех в будущем.

13. Можно предположить изменения в самом сообществе аналитиков. Сложились по крайней мере три группы аналитиков:

- 1) исследователи и преподаватели;
- 2) работники контрольно-аналитических лабораторий;
- 3) создатели приборов и других средств анализа.

В будущем, как можно думать, останутся исследователи, преподаватели, создатели приборов; число же аналитиков (вторая группа), выполняющих рутинные анализы, будет уменьшаться благодаря автоматизации анализа, широкому использованию непрерывно функционирующих сенсоров и т. д.

В заключение несколько слов о популяризации, пропаганде аналити-



Рис. 15.3. Кажется, это единственная научно-популярная книга, посвященная аналитической химии

ческой химии. Можно пожалеть, что нет ни популяризации знания, ни пропаганды достижений нашей науки. Действительно, в этих направлениях делается очень немногое, между тем для мотивированного рекрутирования талантливой молодежи и, конечно же, для финансирования проектов, касающихся нашей науки и прикладного химического анализа, это важно.

Литература

1. *Штыков С. Н., Русанова Т. Ю.* Проблемы и тенденции развития современной аналитической химии. Саратов: Изд. Саратовск. ун-та, 2006. 32 с.
2. *Zolotov Yu. A.* On some trends // *Talanta*. 2011. Vol. 85. P. 2249.
3. *Золотов Ю. А.* О некоторых тенденциях развития аналитической химии // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 9. С. 57.
4. *Valcarcel Cases M.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2010. Vol. 396. P. 2375.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Журналы, публикующие статьи по аналитической химии

Англоязычные журналы

Accreditation and Quality Assurance
American Journal of Analytical Chemistry (OA¹)
American Laboratory
Analyst
Analytica Chimica Acta
Analytical and Bioanalytical Chemistry
Analytical Biochemistry
Analytical Chemistry
Analytical Chemistry Insights (OA)
Analytical Chemistry Research (OA)
Analytical Chemistry: an Indian Journal
Analytical Letters
Analytical Methods
Analytical Sciences
Annual Review of Analytical Chemistry
Applied Spectroscopy
Applied Spectroscopy Reviews
Applied Surface Science
Atomic Spectroscopy
Bioanalysis
Biomedical Chromatography
Biosensors and Bioelectronics
Canadian Journal of Analytical Science and Spectroscopy
Chemical Sensors

¹ Журнал с открытым доступом (open access).

Chemical Society Reviews
Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems
Chemosphere
Chinese Journal of Analytical Chemistry
Chromatographia
Chromatography Research International (OA)
Clinica Chimica Acta
Clinical Biochemistry
Clinical Chemistry
Clinical Chemistry and Laboratory Medicine
Clinical Immunology
Communications in Science and Plant Analysis
Critical Reviews in Analytical Chemistry
Current Analytical Chemistry
Current Chromatography
Current Pharmaceutical Analysis

Drug Testing and Analysis

Electroanalysis
Electrophoresis
Environmental Chemistry
Environmental Science and Technology
Environmental Science: Processes and Impacts
Eurasian Journal of Analytical Chemistry
European Journal of Mass Spectrometry

Food Analytical Methods
Food Chemistry
Fresenius Environmental Bulletin

Instrumentational Science and Technology
International Journal of Analytical Chemistry (OA)
International Journal of Environmental Analytical Chemistry
International Journal of Mass Spectrometry
International Journal of Polymer Analysis and Characterization
International Scholarly Research Notices (OA)

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis
Journal of Analytical Atomic Spectrometry
Journal of Analytical Methods in Chemistry (OA)
Journal of Analytical Toxicology

Journal of AOAC International
Journal of Applied Electrochemistry
Journal of Applied Spectroscopy
Journal of Automated Methods and Management in Chemistry
Journal of Chemometrics
Journal of Chromatographic Science
Journal of Chromatography (A and B)
Journal of Chromatography and Separation Techniques (OA)
Journal of Electroanalytical Chemistry
Journal of Chromatography and Separation Techniques (OA)
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena
Journal of Fluorescence
Journal of Food Composition and Analysis
Journal of Immunoassay and Immunochemistry
Journal of Laboratory Automation
Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies
Journal of Luminescence
Journal of Mass Spectrometry
Journal of Molecular Spectroscopy
Journal of Near Infrared Spectroscopy
Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis
Journal of Planar Chromatography – Modern TLC
Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry
Journal of Raman Spectroscopy
Journal of Separation Science
Journal of Solid State Electrochemistry
Journal of Spectroscopy (OA)
Journal of the American Society for Mass Spectrometry
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

Lab-on-a-Chip
LC-GC Europe
Luminescence

Mass Spectrometry Letters (OA)
Mass Spectrometry Reviews
Mendeleev Communications
Microchemical Journal
Microchimica Acta
Microscopy and Microanalysis
Molecular and Biomolecular Spectroscopy

Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry

Particle & Particle Systems Characterization

Phytochemical Analysis

Rapid Communications in Mass Spectrometry

Reviews in Analytical Chemistry

Sensors (OA)

Sensors and Actuators. B-Chemical

Separation and Purification Reviews

Separation and Purification Technology

Separation Science and Technology

Solvent Extraction and Ion Exchange

Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy

Spectroscopy Europe

Spectroscopy Letters

Surface and Interface Analysis

Talanta

The Open Analytical Chemistry Journal (OA)

Thermochimica Acta

Trends in Analytical Chemistry

Vibrational Spectroscopy

Water, Air and Soil Pollution

X-Ray Spectrometry

Русскоязычные журналы

«Аналитика»

«Аналитика и контроль»

«Вестник Московского университета. Серия 2. Химия»¹

«Доклады Академии наук»²

«Журнал аналитической химии»³

¹ Журнал переводится на английский язык, английская версия отражается в *Web of Science* и *Scopus*.

² То же самое.

³ То же самое.

«Журнал прикладной химии»¹

«Заводская лаборатория. Диагностика материалов»

«Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология»

«Известия Российской академии наук. Серия химическая»²

«Клиническая лабораторная диагностика»

«Масс-спектрометрия»³

«Прикладная аналитическая химия»

«Радиохимия»⁴

«Сорбционные и хроматографические процессы»

«Успехи химии»⁵

Журналы на других языках

Bunseki Kagaku

Fenxi Ceshi Xuebao

Fenxi Huaxue

Fenxi Kexue Xuebao

Fenxi Shiyanshi

Lihua Jianyan, Huaxue Fence

Yaowu Fenxi Zazhi

¹ Журнал переводится на английский язык, английская версия отражается в *Web of Science* и *Scopus*.

² То же самое.

³ Частично переводится на английский язык в виде дополнительных выпусков «Журнала аналитической химии».

⁴ Журнал переводится на английский язык, английская версия отражается в *Web of Science* и *Scopus*.

⁵ То же самое.

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Предисловие</i>	3
<i>Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ</i>	5
1.1. Вводные замечания	5
1.2. Аналитическая химия	6
1.3. Химический анализ	10
1.4. Другие понятия и термины	12
<i>Глава 2. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ</i>	17
2.1. Значение анализа	17
2.2. Классификация химического анализа	20
2.3. Процесс анализа (аналитический цикл)	20
2.4. Аналитическая служба	25
<i>Глава 3. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА</i>	29
3.1. Вводные замечания	29
3.2. Разработка общей методологии химического анализа. Развитие теоретических основ аналитической химии	29
3.3. Создание и совершенствование методов и средств анализа. Теоретические основы некоторых методов анализа	30
3.4. Основы анализа групп объектов и определения аналитов	35
<i>Глава 4. МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ</i>	38
4.1. Вводные замечания	38
4.2. Классификация методов аналитической химии	39
4.3. Классификация методов определения	43
4.4. Характеристики методов определения	46
4.5. Сопоставление методов определения	47
4.6. Названия методов определения	52
<i>Глава 5. ОБЪЕКТЫ АНАЛИЗА</i>	54
5.1. Вводные замечания	54
5.2. Геологические объекты	55
5.3. Металлы и сплавы	56
5.4. Вещества высокой чистоты	57
5.5. Объекты атомной промышленности	58

5.6.	Объекты сельского хозяйства.	59
5.7.	Пищевые продукты.	61
5.8.	Объекты окружающей среды.	63
5.9.	Органические вещества.	65
5.10.	Нефть и нефтепродукты.	67
5.11.	Медицинские объекты.	69
5.12.	Лекарственные вещества.	77
5.13.	Военные объекты химического анализа. Борьба с терроризмом. Криминалистика.	77
5.14.	Космические объекты.	81
5.15.	Химический анализ в научных исследованиях.	84
5.16.	Аналитическая химия элементов.	88

Глава 6.	НОВЫЕ ВИДЫ АНАЛИЗА ДЛЯ РЕШЕНИЯ НОВЫХ ЗАДАЧ.	92
6.1.	Вводные замечания.	92
6.2.	Локальный анализ.	92
6.3.	Дистанционный анализ.	94
6.4.	Непрерывный анализ.	97
6.5.	Вещественный анализ.	97
6.6.	Внелабораторный анализ.	100
6.7.	Автоматизация анализа.	102
6.8.	Миниатюризация.	104
6.9.	От покомпонентного анализа к оценке интегральных показателей и общему образу объекта.	105

Глава 7.	УСЛОВИЯ РАЗВИТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ.	112
7.1.	Вводные замечания.	112
7.2.	Литература.	113
7.3.	Аналитические приборы.	116
7.4.	Химические реактивы.	124
7.5.	Научные общества и другие организации. Координация научной деятельности, обмен информацией.	125

Глава 8.	ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА АНАЛИЗА И ЕГО КОНТРОЛЬ ...	132
8.1.	Вводные замечания.	132
8.2.	Стандартные образцы.	133
8.3.	Унификация, аттестация и стандартизация методик.	135

8.4.	Нормативно-техническая документация.....	136
8.5.	Хеометрика. Метрология анализа.....	137
<i>Глава 9. «КЛАССИЧЕСКАЯ» АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ОТ ДРЕВНЕЙШИХ ВРЕМЕН ДО КОНЦА XIX В.</i>		
9.1.	Вводные замечания.....	140
9.2.	Период пробирного искусства.....	141
9.3.	Развитие химических методов анализа.....	146
9.4.	Теоретические основы химических методов анализа.....	153
<i>Глава 10. «ИНСТРУМЕНТАЛЬНАЯ» АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В XIX–XX ВВ.</i>		
10.1.	Развитие инструментальных методов анализа.....	156
10.2.	Колориметрический, фотометрический, спектрофотометрический методы.....	156
10.3.	Люминесцентный анализ.....	159
10.4.	Атомно-эмиссионный анализ.....	160
10.5.	Атомно-абсорбционная спектроскопия.....	162
10.6.	Рентгеновские методы.....	164
10.7.	Радиоспектроскопические методы.....	165
10.8.	Масс-спектрометрический анализ.....	166
10.9.	Радиоаналитические (ядерно-физические и радиохимические) методы.....	169
10.10.	Хроматографические методы.....	171
10.11.	Электрохимические методы анализа.....	178
10.12.	Кинетические методы.....	182
<i>Глава 11. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В СССР И РОССИИ.....</i>		
11.1.	Вводные замечания.....	184
11.2.	Ранняя история.....	185
11.3.	Научные исследования в XVIII–XIX вв.	186
11.4.	Советский период.....	189
<i>Глава 12. ГЕОГРАФИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....</i>		
12.1.	Вводные замечания.....	202
12.2.	Аналитическая химия в России.....	202
12.3.	Украина.....	207
12.4.	Соединенные Штаты Америки.....	207
12.5.	Европейские страны.....	210
12.6.	Япония, Китай, Австралия.....	216

<i>Глава 13. ПРЕПОДАВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.</i>	
ПОДГОТОВКА КАДРОВ	220
13.1. Вводные замечания	220
13.2. Содержание общего курса аналитической химии. . .	221
13.3. Методические вопросы.	222
13.4. Учебники	224
13.5. Кафедры аналитической химии.	227
13.6. Подготовка «профилированных» аналитиков	231
13.7. Подготовка кадров высшей квалификации	233
13.8. Переподготовка кадров	234
<i>Глава 14. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ</i>	
<i>ХИМИИ</i>	<i>239</i>
14.1. Вводные замечания	239
14.2. Стимулы развития	239
14.3. Фундаментальный и прикладной аспекты.	240
14.4. Связи аналитической химии с другими науками ...	241
14.5. Соотношения направлений и проблем аналитической химии	243
<i>Глава 15. ПЕРСПЕКТИВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ</i>	
<i>И ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА</i>	<i>246</i>
15.1. Вводные замечания	246
15.2. Основные тенденции развития аналитической химии	246
<i>Приложение. Журналы, публикующие статьи</i>	
<i>по аналитической химии</i>	<i>255</i>

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программ Adobe Reader версии не ниже 11-й либо Adobe Digital Editions версии не ниже 4.5 для платформ Windows, Mac OS, Android и iOS; экран 10"

Учебное электронное издание

Золотов Юрий Александрович

ВВЕДЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева* и *Ю. А. Серова*

Корректор *Д. А. Балтрушайтис*

Компьютерная верстка: *Е. А. Голубова*

Подписано к использованию 24.03.20.

Формат 125×200 мм

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>



Золотов Юрий Александрович, академик РАН, советник РАН, главный научный сотрудник Института общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова.

Автор более 900 научных работ, в том числе около 50 книг, обладатель 32 патентов.

Научные интересы: экстракция и концентрирование микрокомпонентов, тест-методы химического анализа, общие вопросы аналитической химии.

Лауреат Государственных премий СССР, РСФСР и РФ, награжден тремя орденами; лауреат нескольких премий РАН, премии имени М. В. Ломоносова МГУ. Награжден Золотой медалью имени Д. И. Менделеева. Заслуженный профессор МГУ, почетный доктор трех университетов; иностранный член Королевского общества наук и искусств в Гётеборге (Швеция) и Японского общества аналитической химии. Награжден международной медалью имени К. Хансона, имеет награды Японии, Чехии, Австрии, международного журнала *Talanta*.