

Химический анализ и аналитический контроль в различных областях науки, техники и производства

УДК 54.06

Химический анализ и контроль важнейших объектов

Ю.А.Золотов

ЮРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ЗОЛОТОВ — доктор химических наук, профессор, академик, заведующий кафедрой аналитической химии Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова, заведующий лабораторией Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН. Область научных интересов: общие вопросы аналитической химии, методы разделения и концентрирования, проточный анализ, гибридные методы химического анализа.

119899 ГСП-3, Москва, Ленинские горы, Химический факультет МГУ, тел. (095)939-55-64, (095)236-53-27.

Из сложной системы, которая называется аналитической химией, можно вычленировать ряд блоков, серию аспектов, набор результатов. Это прежде всего

- 1) методы анализа,
- 2) объекты анализа,
- 3) обнаруживаемые и определяемые компоненты (в обиход входит еще одно английское слово — *аналиты*),
- 4) целеполагающие установки — задачи, выделяющиеся в отдельные области (неразрушающий, непрерывный, дистанционный, локальный, вещественный анализ и др.),
- 5) общие, в том числе общетеоретические, аспекты и направления (метрология анализа, теория пробоотбора, принципы и пути автоматизации, учение об аналитическом цикле и т.д.),
- 6) средства для осуществления анализа и инфраструктура аналитической химии (приборы, оборудование, реактивы, литература и т.п.) и ряд других разрезов.

Рассмотрим два фрагмента этой системы — объекты анализа и технические средства его осуществления, т.е. прежде всего измерительные приборы.

Объекты анализа

Перечень наиболее важных объектов химического анализа не есть что-то неизменное, застывшее, он разный в разное время, в различных странах и уж, конечно, в разных ведомствах. Если в 30-40-х годах прошедшего XX века в аналитической практике преобладал анализ минерального сырья, металлов и сплавов, то в 50-70-е годы центр интересов переместился в область атомных и полупроводниковых материалов, в сферу анализа веществ высокой чистоты. Сегодня мы являемся свидетелями нового бума: в России едва ли не все центры, занимающиеся анали-

тической химией, так или иначе нацелены на объекты окружающей среды, а в США на первом месте стоят био- и биомедицинские объекты, и здесь аналитические методы все шире используются для диагностики заболеваний, ДНК-анализа, в фармакокинетике и т.д.

Сами понятия списка объектов, соответствующих приоритетов, центров внимания нуждаются в пояснении. Мы должны различать сферу научных исследований и разработок, которая в количественном отношении проявляется в числе публикаций, конференций и т.п., и область реального анализа и контроля, количественно оценить которую труднее. Косвенно объемы конкретных анализов конкретных объектов можно охарактеризовать числом покупаемых приборов, затратами на контроль тех или иных объектов в отрасли или даже в стране.

Существенно, что «кривые научного интереса» к той или иной группе объектов анализа имеют максимум. Обычно число публикаций вначале растет, иногда очень быстро, затем достигает наибольших значений и постепенно снижается, когда основные проблемы решены, создано много методик, появились необходимые технические средства. Для кривых же, характеризующих динамику изменения числа реально проводимых анализов, более типично насыщение или непрерывный рост.

Например, если доля публикаций, докладов и т.п. по анализу геологических объектов давно уже уменьшается, то число выполняемых определений может и увеличиваться. При этом используют отлаженные методики, о которых писать статьи уже нет необходимости. Но следует иметь в виду, что для таких анализов требуется много приборов, реактивов, нужны стандартные образцы, помещения для лабораторий, подготовленные кадры. Если в оценке объема практических аналитических работ руководствоваться числом публикаций, то можно серьезно просчитаться, и такую ошибку нередко допускают.

Уместно еще раз определиться с вынесенными в заголовок статьи терминами «анализ» и «контроль». Их иногда отождествляют, что не всегда корректно. Аналитический контроль — это проверка соответствия химического состава определенным заданным требованиям. Полный анализ горной породы или изучение состава сплава, из которого изготовлена иностранная монетка, — это вовсе не контроль. А вот выяснение, не превышена ли в воздухе предельно допустимая концентрация монооксида углерода, — это контроль. Здесь мы знаем, что именно определяем, мы знаем пороговое содержание, допустимый диапазон. Химический же анализ в общем понимании — это получение информации о составе объекта (ну еще и соответствующая область деятельности).

И среди аналитиков-исследователей, и в сообществе аналитиков-практиков существует специализация: по методам, по объектам, по определяемым веществам, по общим направлениям (метрология, теория пробоотбора и т.д.). Для практиков, имеющих дело с определенной группой объектов анализа, методы имеют значение средства измерения; практикам по большому счету безразлично, каким методом решать задачу. Эксклюзивная привязка методов к тем или иным объектам иногда наблюдается, но редко, обычно методы более или менее универсальны. Даже, например, газовая хроматография, важнейший метод определения летучих и термостабильных органических соединений, может быть использована и в анализе неорганических объектов: можно разделять и определять летучие галогениды и хелаты металлов. И это касается почти всех методов. Но ради объективности стоит привести пример привязки метода к объекту анализа: метод вакуум-плавления создан и применяется почти исключительно для определения газообразующих примесей в металлах.

Объекты анализа можно классифицировать «по ведомствам» (объекты электроники, металлургии, медицинские и т.п.), либо по их химической природе (металлы, силикатные материалы, оксиды), либо по их специфическим, с точки зрения аналитика, характеристикам (особо чистые вещества независимо от их химической природы и ведомственной принадлежности, самые разнообразные газы). Допустимы (и используются) также другие классификации объектов анализа.

Каждая группа таких объектов имеет свои особенности, да и сами задачи анализа обычно различаются. Если при анализе полупроводников для микроэлектроники главное — это определение очень низких содержаний примесей, пусть и не с очень высокой точностью, то при изучении парникового эффекта в атмосфере требуется весьма точно оценивать концентрацию углекислого газа, которого в воздухе не так уж мало. Если при анализе археологических объектов или объектов криминалистики часто требуются неразрушающие методы, то при работе с геологическими объектами это вовсе не обязательно.

Приведем еще примеры «ведомственных» объектов анализа, их особенности и степень освоения.

В металлах и сплавах определяют углерод, фосфор, серу, азот, легирующие добавки металлургической природы (в сталях — хром, никель, молибден и др.), существенное значение имеет также определение неметаллургических включений, образующих

отдельные фазы. При контроле ряда металлургических процессов важна экспрессность анализа.

В отношении цветных металлов трудности аналитических решений связаны, как минимум, с многообразием металлов этой серии. Особую группу составляют драгоценные металлы — в этом случае обычно определяют и содержание основного металла. Весьма трудно количественно определять золото, серебро, платиновые металлы в ломе, во вторичном сырье самого разного характера.

По анализу геологических объектов в СССР и России накоплен огромный опыт. Это более или менее отлаженная система, к тому же оформленная в научно-методическом и даже организационном отношении. Всероссийский институт минерального сырья (ВИМС) — признанный центр этой системы. Для определения микроэлементов (менее 10^{-2} %) постоянно привлекаются новые методы, причем рекомендуемые методики «обкатываются», оцениваются с точки зрения метрологических характеристик и классифицируются. Для определения пороодообразующих элементов используют рентгенофлуоресцентный и другие методы. Есть специфика в анализе газовых включений.

Приборы

В наше время анализ редко проводят без приборов, даже классическая титриметрия при массовых определениях осуществляется с помощью титриметров. Да и аналитические весы можно считать прибором. Так что деление методов анализа на так называемые химические и инструментальные очень условно. На современном научно-техническом уровне развития нужно много приборов, хороших и разных и по возможности не очень дорогих, но это реализуется не так уж часто.

Приборы, с одной стороны, — это результат исследовательской и конструкторской работы аналитиков и их смежников, а с другой — средство для осуществления анализов, и в этом качестве они обычно и ценятся. В числе направлений и общих тенденций аналитического приборостроения — автоматизация, компьютеризация, миниатюризация, использование блочно-модульного принципа, гибридизация, например, соединение процесса разделения с определением. В настоящее время наблюдается движение в сторону создания одноцелевых анализаторов, в том числе карманного типа, предназначенных для определения одного вещества или одного параметра (химическое потребление кислорода в воде), и вместе с тем развивается направление создания приборостроительных комплексов, в которых реализовано несколько методов (ЭСХА, Оже-спектроскопия и др.). Большая же часть аналитической техники, реализуя «в железе» один метод, дает возможность определять много разных веществ и в различных объектах. Это, например, спектроскопические, хроматографические и многие электрохимические приборы.

Аналитическое приборостроение в мире — очень быстро развивающаяся отрасль. Число фирм, занятых разработкой и производством инструментария для химического анализа, составляет многие сотни и среди них такие гиганты, как «Thermo Electronics» со мно-

гими подразделениями («Thermo Orion», «Thermo Jarrel Ash», «Thermo ARL» и др.), «Shimadzu», «Dionex», «Waters», «Agilent», «Bruker». Выставки Pittcon (США), Analytica и InCom (Германия), BCEIA (Китай) поражают разнообразием приборов, их быстрым совершенствованием, регулярным появлением принципиально новых устройств. В Россию зарубежная аналитическая техника попадает в огромном количестве, особенно на крупные предприятия.

Наше собственное аналитическое приборостроение приобретает новое лицо. Вместо крупных государственных организаций и предприятий, ставших теперь акционерными обществами, появилось много фирм, возникших на базе исследовательских учреждений или тех же бывших государственных организаций и предприятий. Среди таких фирм, уже завоевавших авторитет, хотелось бы отметить «Люмэкс», «Кортэк», «Эжоникс», «Спектрон» и др. Сохранились и некоторые старые гиганты, хотя и претерпевшие перестройки и реорганизации. В настоящее время отечественные предприятия выпускают вполне добротные приборы, причем более дешевые, чем зарубежные аналоги.

Ясно, что анализ обеспечивается не только приборами — нужны методики, реактивы, стандартные образцы. Но более всего требуется общая методология анализа, для овладения которой нужны соответствующая подготовка и опыт аналитика. Эта методология предполагает, например, умение сопоставить методы анализа, в принципе пригодные для решения данной задачи, и выбрать наиболее подходящий. Иногда молодой химик обращается с просьбой приобрести масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой стоимостью в две сотни тысяч долларов, а при внимательном рассмотрении оказывается, что стоящие перед ним задачи решаются с помощью дешевого фотометра. Для хорошего анализа нужен хороший аналитик, не только образованный и опытный, но главное — думающий.

Несколько слов об одной из тенденций в аналитическом приборостроении — о миниатюризации. Нельзя сказать, что эта тенденция появилась недавно,

стремление уменьшать габариты приборов существовало всегда. Достаточно сравнить первые жидкостные хроматографы начала 1970-х годов и современные компактные, настольные приборы для ВЭЖХ, или старые полярографы с современными малогабаритными приборами, например фирмы «Эжоникс». Существует множество уже упомянутых анализаторов карманного типа, особенно для газового анализа, но не только. В последние годы в области миниатюризации наметился принципиальный прорыв, что, вероятно, значительно изменит через 5—10 лет облик многих аналитических приборов. Речь идет о создании инструментария на микрочипах.

Один из основателей этого направления А. Манц отмечал, что при уменьшении объемов проб, с которыми имеет дело аналитик, в 1000 раз время реакций и скорость разделения уменьшаются в 100 раз. Для работы с жидкостями в варианте микрочипов (microfluidic technique) можно использовать объемы до 1 пиколитра. Первая, правда, не очень удачная попытка создать прибор на микрочипе, была предпринята еще в 1977 году. Это был газовый хроматограф, разработанный в Станфордском университете. Однако размах такого рода работы получили на фирме «Ciba» в Базеле (Швейцария), но существенно позднее. В настоящее время далее всего продвинулись исследования в области капиллярного электрофореза на чипах, хотя есть разработки по проточно-инжекционному анализу (1993 г., М. Видмер и другие из швейцарской группы). Это направление с подачи швейцарцев получило не вполне адекватное название «Micro Total Analysis Systems (μ-TAS)». На эту тему прошло уже немало конференций. В 2000 году фирма «Agilent» продемонстрировала на Питсбургской конференции микрочиповый Bioanalyser. В настоящее время микрочипами занимается много лабораторий. На Питсбургской конференции в 2002 году этому направлению было посвящено достаточно большое количество докладов.