

УДК 54(091)

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ИСТОРИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**Ю.А. Золотов***(кафедра аналитической химии)*

Аналитическая химия как наука сформировалась в XVIII в. Правда, иногда считают, что это произошло в конце XIX в. после выхода известной книги В. Оствальда «Научные основы аналитической химии», изданной в 1894 г. Химический же анализ проводили с глубокой древности (анализировали руды, сплавы, изделия из драгоценных металлов).

До сих пор в попытках периодизировать историю анализа опирались на историю химии. При этом можно выделить следующие периоды в истории химического анализа:

1. Анализ в древности.
2. Время аналитиков-алхимиков (IV–XVI вв.).
3. Иатрохимия (анализ лекарств и т.д.) (XVI–XVII вв.).
4. Эпоха флогистона (работа с газами и не только) (XVII–XVIII вв.).
5. Период научной химии (с конца XVIII в.).
6. Современный период, частичный выход за пределы химии (со второй половины XX в.).

Этот перечень достаточно тривиален, однако последний пункт требует особого внимания. Современный этап характерен тем, что аналитическая химия выходит за пределы химии. Действительно, в наши дни химический анализ осуществляется не только химическими методами, но во многом – физическими, отчасти биологическими. Аналитическая химия ныне – это уже не только химия. Даже саму науку о химическом анализе теперь часто называют не аналитической химией, а например, аналитикой (англ. Analytics, лат. Analytica, нем. Analytik), или аналитической наукой или науками (Analytical sciences) по аналогии с науками о Земле, науками о жизни или о материалах

(Material science). Так что в будущем периодизация истории аналитической химии будет, по всей видимости, отличаться от периодизации истории химии.

История создания методов анализа богата и интересна. Наряду с новейшими методами сейчас используются и те, что предложены достаточно давно. Приведем один поразительный пример. Анализ на так называемом пробирном камне для определения золота и других драгоценных металлов в изделиях описан еще Теофрастом в его книге «О камнях» (IV–III вв. до н.э.), однако он используется и в настоящее время. Инспекции пробирного надзора Министерства финансов, лаборатории Гохрана проверяют содержание золота, серебра и платиновых металлов, используя пробирный камень, на который анализируемыми изделиями наносят штрихи. По тону и толщине штриха оценивают пробу драгоценного металла; часто штрихи проявляют растворами кислот или другими реактивами. В XIV в. в практику анализа на пробирном камне были введены 23 иглы с известным содержанием золота, которые использовались в качестве «стандартных образцов».

История возникновения и развития химических методов анализа описана, например, в прекрасной книге Ф. Сабадвари и А. Робинсона [1], в других книгах по истории химии. Меньше внимания уделялось истории создания инструментальных методов (отметим, что название это несколько условно; так, например, весы, которыми пользовались издавна, – формально тоже являются инструментом).

Любопытна история возникновения колориметрии и фотометрии. Р. Бойль (так же, как и некоторые ученые до него) использовал экстракт дубильных орешков, чтобы

различать железо и медь в растворе. Однако, по-видимому, именно Бойль впервые заметил, что чем больше железа содержится в растворе, тем более интенсивна окраска последнего. Это был первый шаг к колориметрии. Кстати, В.М. Севергин, так же как и Бойль, использовал интенсивность окраски для оценки концентрации в растворе, однако существенно позднее. А первым инструментом были колориметры типа колориметра Дюбоска (1870). Реакция меди с аммиаком была предложена в 1846 г., железа с роданидом – в 1852 г.

Атомно-эмиссионный анализ, как известно, разработали Бунзен и Кирхгофф в 1859 г. Фотопластинки для регистрации спектра использовались в этом методе с 1880 г., но сейчас они уже уходят в прошлое. В настоящее время используют главным образом фотоэлектрическую регистрацию спектров. Электрогравиметрию применили в 1864 г. для количественного определения меди, никеля и серебра. А вот кулонометрия – детище середины XX в. (1938). Каково же происхождение методов химического анализа, кто их создает, каким образом они появляются?

Изучение этого вопроса показало, что есть три источника появления химических методов [2, 3]. Первый источник – это деятельность профессиональных аналитиков, которые видят свое предназначение в создании и развитии методов анализа. Они делают это целенаправленно, и ими создано много ныне используемых методов анализа. В качестве примера можно привести атомно-абсорбционную спектрометрию – один из самых распространенных сейчас методов элементного анализа. Электротермический вариант атомно-абсорбционной спектроскопии создал Б.В. Львов, работающий в нашей стране, в Санкт-Петербурге. Второй источник создания методов анализа – это работа специалистов из других областей, нуждающихся в химических анализах. Биохимики, например, решая свои проблемы, сталкиваются с необходимостью создания новых методов. И тогда они, не будучи профессиональными аналитиками, встают на путь их разработки. Так были созданы отдельные варианты хроматографии, например аффинная хроматография, и некоторые другие методы.

И, наконец, третий источник. Исследователи, работающие подчас совсем в другой области, иногда случайно сталкиваются с явлениями, закономерностями, свойствами, которые можно использовать для целей химического анализа. Конечно, им необходимы достаточно широкая эрудиция и чутье, чтобы догадаться, что обнаруженное явление, свойство, закономерность можно использовать для химического анализа. Классическим примером является создание физико-химиком Я. Гейровским полярографического метода анализа. Изучая явления на поверхности ртутной капли, он обнаружил существование зависимости между приложенным напряжением и возникающим током и понял, что эту зависимость можно использовать для определения концентрации веществ.

За создание новых методов химического анализа присуждено немало Нобелевских премий по химии, физике, физиологии и медицине. Премия Я. Гейровского (1959) – одна из них. Австрийский химик Ф. Прегль удостоен Нобелевской премии (1923) за разработку методов микроанализа органических веществ. А. Мартин и Р. Синг, создавшие один из вариантов хроматографии (распределительную), также являются Нобелевскими лауреатами.

Хотелось бы подвести итоги достижений отечественной аналитической химии за прошедшее столетие. Некоторые из них, получившие мировое признание, приведены в табл. 1. Очень крупным достижением является создание хроматографии; М.С. Цвет выдвигался на Нобелевскую премию; против присуждения были немецкие ученые, которые, как ни парадоксально, потом стали широко использовать этот метод. М.С. Цвет рано умер (1919), поэтому повторного выдвижения не состоялось. В 2003 г. будет отмечаться столетие хроматографического метода.

Велика заслуга наших ученых в деле создания органических аналитических реагентов, прежде всего для фотометрического анализа (отметим, что приведенный в соответствующей графе табл. 1 список имен – неполный).

С.Б. Саввин, ныне заведующий лабораторией в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, предложил в 1959 г. аналитический

Таблица 1

Некоторые достижения отечественной аналитической химии XX в., получившие общее признание

Достижение	Авторы	Годы
Создание хроматографии	М.С. Цвет	1903
Первая работа по тонкослойной хроматографии	Н.А. Измайлов и М.С. Шрайбер	1938
Высокоэффективные органические реагенты	Л.А. Чугаев Н.С. Полуэктов В.И. Кузнецов А.М. Лукин С.Б. Саввин и др.	1905 1930 1960
Создание масс-рефлектрона	Б.А. Мамырин	1960 1970
Создание атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией	Б.В. Львов	1959
Крупный вклад в вольтамперометрию (временная селекция емкостного тока и др.)	Р.Ш. Нигматуллин и др.	1950 1970
Хроматомембранный метод разделения и концентрирования	Л.Н. Москвин и др.	1990-е

Т а б л и ц а 2

Серия значительных достижений отечественной аналитической химии, признанных в нашей стране

Достижение	Авторы	Годы
Капельный анализ	Н.А. Тананаев	1920 1930
Первые хромато-масс-спектрометры	В.Л. Тальрозе и др.	1960-е
Капиллярный изотохофорез	О.В. Ошуркова и Б.П. Константинов	1970-е
Метод молекулярных ядер конденсации	Я. Коган	(1956) 1970-е
"Электроспрей" (метод ЭРИАД) в масс-спектрометрии	Л.Н. Галль и др.	1970 1980-е
Использование смешанных комплексов в фотометрическом анализе. Исследование комплексообразования фотометрическими методами	А.К. Бабко В.А. Назаренко Н.П. Комарь А.Т. Пилипенко и др.	1950 1970

реагент арсенозо III, оказавшийся очень удобным для определения большого числа элементов, особенно циркония, урана, редкоземельных элементов. Этот реагент до сих пор выпускается в ряде стран. Примерно то же можно сказать о ряде реагентов В.И. Кузнецова, работавшего в том же институте.

Б.А. Мамырин из ленинградского (в то время) Физико-технического института является автором так называемого масс-рефлектрона. Это достижение используется сейчас многими фирмами при создании современных масс-спектрометров.

Выше уже говорилось о разработке Б.В. Львовым атомно-абсорбционной спектрометрии с электрометрической атомизацией. Этот ученый много сделал и для усовершенствования метода: во всем мире используется так называемая платформа Львова.

Значительны разработки в области вольтамперометрии, принадлежащие, в частности, казанскому ученому Р.Ш. Нигматуллину; велик вклад советских и российских аналитиков в инверсионную вольтамперометрию.

Из отечественных достижений, которые не являются столь общепризнанными (табл. 2), важно отметить, например, капельный анализ, развитый в 1920–1930-е годы профессором Киевского университета Н.А. Тананаевым. Одновременно такой же метод предложил австрийский ученый Ф. Файгль (потом уехавший в Бразилию). В немецких журналах была большая дискуссия о том, кто был первым, но, как это часто бывает, мы до сих пор считаем первым Тананаева, в Австрии – Файгля. Видимо, метод был разработан одновременно.

Хромато-масс-спектрометры были разработаны членом-корреспондентом РАН В.Л. Тальрозе в начале 1960-х годов. Они были довольно примитивны, однако это были первые приборы такого типа. О.В. Ошуркова и академик Б.П. Константинов разработали в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе капиллярный изотохофорез. К сожалению, авторы не сумели внедрить метод. Это сделали коллеги из тогдашней Чехословакии, и теперь в литературе ссылаются в основном на их работы. Так называемый «электроспрей» – важное усовершенствование в масс-спектрологии – был предложен в ленинградском Институте аналитического приборостроения (см. табл. 2). Об устройстве рассказали одному иностранному гостю, тот предложил его зарубежным фирмам, и теперь в конструкции многих приборов этих фирм используют «электроспрей».

В 1956 г. в г. Электросталь Я. Коган разработал метод, основанный на использовании так называемых молекулярных ядер конденсации (метод МОЯК), пригодный для определения очень низких концентраций веществ. Но Я. Коган работал в закрытом учреждении и в связи с этим долго не мог опубликовать результаты своих исследований. Метод «открыли» только в 70-е годы, была напечатана статья в журнале «Доклады АН СССР». Сейчас МОЯК применяют для определения очень низких содержаний веществ, особенно в газах.

Велики достижения аналитиков советской школы в области фотометрического и люминесцентного анализа с органическими реагентами. В этих видах анализа в СССР были широко использованы смешанные (тройные) комплексы, разработаны оригинальные приемы исследования комплексообразования в растворах. Этому направлению посвящено огромное число работ, ряд монографий, проведено множество конференций.

Подводя итог сказанному, можно заключить, что, несмотря на отсутствие в ряде случаев мирового признания и приоритета достижений отечественных химиков-аналитиков, нельзя отрицать важность их вклада в мировую науку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сабадвари Ф., Робинсон А.* История аналитической химии. М., 1984.
2. *Золотов Ю.А., Апенцова С.Э., Кара-Мурза С.Г.* Рождение и развитие методов химического анализа. Сер. Новое в жизни, науке, технике. М., 1991. № 11.
3. *Золотов Ю.А.* // Журн. аналит. химии. 1995. **50**. С. 1013.