

Ю. А. Золотов, В. И. Вершинин

# ИСТОРИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Допущено Федеральным учебно-методическим объединением в системе высшего образования по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки 04.00.00 Химия в качестве учебного пособия для обучающихся по основным образовательным программам высшего образования уровня магистратура и аспирантура по направлениям подготовки 04.04.01, 04.04.02 и 04.06.01



Москва  
Лаборатория знаний

# ОГЛАВЛЕНИЕ

К читателю .....	3
Список сокращений .....	6
Введение .....	9
<b>Глава 1. Возникновение и развитие химического анализа .....</b>	<b>16</b>
1.1. Периодизация истории химического анализа .....	16
1.2. Возникновение химического анализа. Пробирное искусство	20
1.3. Возникновение общих представлений о составе и строении веществ .....	25
1.4. Роль алхимиков, ятрохимиков и технологов в истории химического анализа .....	28
1.5. Роберт Бойль как химик-аналитик .....	33
Контрольные вопросы .....	39
<b>Глава 2. Развитие классических методов химического анализа в XVIII–XIX вв. ....</b>	<b>41</b>
2.1. Качественный анализ .....	41
2.2. Весовой (гравиметрический) анализ .....	50
2.3. Объемный (титриметрический) анализ .....	63
2.4. Обучение приемам химического анализа .....	75
Контрольные вопросы .....	80
<b>Глава 3. Формирование аналитической химии как науки .....</b>	<b>82</b>
3.1. Когда возникла наука «аналитическая химия»? .....	82
3.2. Стимулы развития аналитической химии .....	84
3.3. Периодизация истории аналитической химии .....	86
3.4. Предпосылки теоретического обоснования химических методов анализа .....	91
3.5. Разработка теории химических методов анализа Оствальдом и его школой .....	96
3.6. Применение органических реагентов и неводных растворителей .....	104
Контрольные вопросы .....	110
<b>Глава 4. Развитие инструментальных методов анализа .....</b>	<b>112</b>
4.1. Общие замечания .....	112
4.2. Электрохимические методы .....	116
4.3. Колориметрия, фотометрия и родственные им методы ...	132
4.4. Атомно-эмиссионная спектроскопия .....	142
4.5. Атомно-абсорбционная спектроскопия .....	151
4.6. Рентгеноспектральные методы .....	156
4.7. Радиоспектроскопические (резонансные) методы .....	160
4.8. Радиоаналитические методы. Активационный анализ ...	164
4.9. Масс-спектрометрия .....	167
4.10. Биохимические методы .....	177
4.11. Хроматографические методы .....	183
4.12. Экстракция и ионный обмен .....	190
Контрольные вопросы .....	193

<b>Глава 5. История химического анализа приоритетных объектов ..</b>	<b>197</b>
5.1. Общие замечания .....	197
5.2. Анализ минерального сырья .....	204
5.3. Металлы и сплавы .....	207
5.4. Материалы атомной техники .....	213
5.5. Полупроводники и другие функциональные материалы ..	220
5.6. Объекты окружающей среды .....	226
5.7. Медико-биологические объекты .....	233
5.8. Другие объекты анализа .....	245
Контрольные вопросы .....	249
<b>Глава 6. Обеспечение химического анализа .....</b>	<b>251</b>
6.1. Приборы .....	251
6.2. Автоматизация анализа .....	266
6.3. Метрологическое обеспечение анализа .....	271
6.4. Стандартные образцы и химические реактивы .....	281
6.5. Кадровое обеспечение лабораторий. Подготовка аналитиков .....	287
Контрольные вопросы .....	294
<b>Глава 7. Организационные формы исследовательской деятельности аналитиков .....</b>	<b>297</b>
7.1. Научные учреждения .....	297
7.2. Научные журналы .....	301
7.3. Международные и национальные объединения аналитиков .....	306
7.4. Конференции и выставки .....	312
7.5. Оценка вклада в науку .....	318
Контрольные вопросы .....	325
<b>Глава 8. Аналитическая химия в России .....</b>	<b>327</b>
8.1. Химический анализ в России до XX в. ....	327
8.2. Предпосылки и условия развития отечественной науки в XX в. ....	338
8.3. Развитие аналитической химии в начале XX в. ....	343
8.4. Период быстрого развития науки (1930–1960-е гг.) ....	350
8.5. Период стабильности .....	365
8.6. География исследований .....	369
8.7. Научные школы .....	375
Контрольные вопросы .....	382
<b>Глава 9. Методологические аспекты аналитической химии .....</b>	<b>385</b>
9.1. Методология науки .....	386
9.2. Дефиниции аналитической химии .....	391
9.3. Объект и предмет аналитической химии .....	400
9.4. Цели и задачи аналитической химии. Уровни исследований .....	407

9.5. Внутренняя структура аналитической химии как системы знаний .....	417
9.6. Аналитическая химия в системе наук .....	421
9.7. Аналитическая химия как учебная дисциплина .....	428
Контрольные вопросы .....	436
<b>Глава 10. Современное состояние, проблемы и тенденции развития аналитической химии и химического анализа .....</b>	<b>439</b>
10.1. Новый этап в развитии химического анализа .....	439
10.2. Аналитические исследования в разных странах .....	447
10.3. Аналитическая химия в современной России .....	451
10.4. Решенные и нерешенные проблемы .....	458
10.5. Тенденции развития химического анализа и аналитической химии .....	465
Контрольные вопросы .....	476
<b>Систематизированный список литературы .....</b>	<b>478</b>
<b>Именной указатель .....</b>	<b>486</b>

# К ЧИТАТЕЛЮ

## (Предисловие к 3-му изданию)

Книга, которую вы сейчас держите в руках, адресована разным категориям читателей. Прежде всего — студентам-химикам, обучающимся в классических университетах и изучающим, в соответствии с требованиями образовательных стандартов, историю химии. Определяя перечень и содержание учебных дисциплин, вузы учитывают специализацию выпускников. В частности, студенты, специализирующиеся в области химического анализа, должны овладеть историей и методологией аналитической химии. Развивая эту идею, еще в 2001 г. Учебно-методическое объединение рекомендовало классическим университетам России ввести в учебный план подготовки будущих химиков-аналитиков спецкурс, в котором будут рассмотрены история и перспективы развития аналитической химии; ее место в системе наук; актуальные проблемы и основные направления исследований; деятельность аналитической службы и т. п. Необходимость такого учебного курса для подготовки компетентных и творчески мыслящих специалистов-аналитиков очевидна. В настоящее время спецкурс «История и методология аналитической химии» включен в образовательные программы магистратуры и специалитета ряда российских университетов. Для соответствующих студентов настоящая книга является основным учебником. А в качестве учебного пособия повышенного типа та же книга может быть полезна и студентам-химикам, обучающимся в рамках бакалавриата, особенно тем, кто выбрал профиль «Аналитическая химия».

Другая категория будущих читателей — аспиранты и молодые исследователи. В свое время Высшая аттестационная комиссия приняла решение о том, что соискатели ученой степени кандидата наук должны изучать и «сдавать» материал, относящийся к истории и философии науки, применительно к своей научной специальности. Готовясь к кандидатским экзаменам по специальности 1.4.2 — «Аналитическая химия» (ранее 02.00.02), соискатели смогут использовать настоящую книгу как учебное пособие, наряду с другой научной и учебной литературой. Вероятно, молодым исследователям пригодятся приводимые в книге сведения о научных журналах в области аналитической химии, международных и национальных объединениях аналитиков, производителях аппаратуры и т. п. Однако важнее другое. Начиная ученым очень важно знать, как и почему, кем и когда были сделаны решающие шаги в выбранной ими науке. Знание биографий великих ученых со всеми их озарениями и заблуждениями, а также знание истории возникновения и исчезновения научных концепций помогают приобщить молодого исследователя к большой науке. Знаменитый физик Д. К. Максвелл писал, что наука

захватывает нас только тогда, когда, заинтересовавшись жизнью исследователей, мы начинаем следить за историей их открытий. Любому исследователю полезно соотнести свой подход к решению проблем с методологией и стилем работы пусть далеких, но великих предшественников. Именно поэтому мы не стремились придать нашей книге строгую форму, где все соответствует официально утвержденной программе и нет ничего лишнего. Книга содержит немало дополнительных сведений, представляющих, по нашему мнению, интерес для читателей; такой материал обычно выделен шрифтом.

Авторы полагают, что книга окажется полезной и еще одной, самой многочисленной и самой квалифицированной группе читателей — специалистам в области химического анализа: вузовским преподавателям, работникам академических и отраслевых научно-исследовательских институтов, сотрудникам заводских лабораторий. Для повышения профессиональной компетентности любого аналитика и особенно преподавателя аналитической химии необходимы знания об истоках, особенностях и перспективах развития нашей науки, необходимо понимание относительной роли разных методов. Иногда даже от высококвалифицированных ученых в откровенном разговоре можно услышать: некогда заниматься историей, да и не нужно, на это есть историки науки, науковеды. Согласиться с такой точкой зрения нельзя. Изучение истории науки нередко приводит к генерации новых идей.

Следует отметить, что в XX в. ни в нашей стране, ни за рубежом учебники и учебные пособия по истории и методологии аналитической химии не издавались. Студенты могли найти лишь отдельные статьи, а также 2–3 давние монографии, охватывающие рассматриваемую проблему лишь частично. Так, в интересной и, безусловно, полезной монографии «История аналитической химии», написанной Ф. Сабадвари и А. Робинсоном и выпущенной в русском переводе в 1984 г., почти не освещена история инструментальных методов анализа, то есть новейшая история аналитической химии. Не обсуждены методологические аспекты, современное состояние и перспективы развития этой науки; не изложена история аналитической химии в России. Авторы настоящей книги стремились детально рассмотреть эти вопросы.

Настоящая книга лишь в небольшой степени является результатом специальных изысканий ее авторов. Как и большинство вузовских учебников, данная книга содержит материал, уже введенный в научный оборот другими исследователями, но рассеянный по десяткам публикаций, зачастую малодоступных для читателя. При отборе материала, к сожалению, неизбежен некоторый субъективизм в оценке и трактовке тех или иных достижений, в оценке значимости тех или иных методов анализа.

Разумеется, читатель не обязан соглашаться с нашими оценками! Он может обратиться к другим источникам по истории аналитической химии, прежде всего к книгам и статьям, приведенным нами в виде обширной систематизированной библиографии.

Первое издание книги было выпущено в 2007 г. Через год было выпущено второе (стереотипное) издание. Книга была хорошо принята российскими и зарубежными специалистами, она стала использоваться в учебном процессе многих российских вузов. Настоящее (третье) издание является дополненным и существенно переработанным. При переработке учтены замечания и пожелания специалистов, а также опыт применения книги в вузах в качестве учебника и учебного пособия. В каждую главу включены контрольные вопросы и выделены наиболее важные формулировки. Число глав уменьшено до 10. Исключен очень подробный «Календарь событий в истории аналитической химии»; ознакомиться с ним можно, обратившись к предыдущим изданиям этой книги. Добавлен материал о состоянии и тенденциях развития химического анализа в XXI в., а также именной указатель.

При подготовке первого издания гл. 1–3 и 8–10 были написаны В. И. Вершининым, гл. 4–7 и 11 — Ю. А. Золотовым (в настоящем издании материал гл. 11 был распределен по другим главам). Это деление условно, поскольку окончательные варианты глав написаны совместно; все материалы редактировали оба автора. Аналогичная схема была реализована при подготовке нового издания. Мы признательны всем коллегам-аналитикам за замечания и пожелания, направленные на улучшение данной книги. При подготовке нового издания были учтены советы и критические замечания, сделанные профессорами В. П. Антоновичем (Украина), Д. Т. Бернсом (Великобритания), В. Н. Зайцевым (Бразилия), М. Отто (Германия) и российскими учеными — профессорами Г. К. Будниковым, О. Н. Зефириной, В. П. Корзун, В. В. Кузнецовым, С. И. Петровым, Р. К. Черновой, В. А. Шапошником и С. Н. Штыковым после их знакомства с первым изданием. Заранее благодарим тех читателей, которые пришлют замечания по новому варианту нашей книги; все эти замечания будут внимательно изучены, а в случае переиздания — учтены.

**Ю. А. Золотов, В. И. Вершинин**

# СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ААС — атомно-абсорбционная спектрометрия
- АПН — амальгамная полярография с накоплением
- АСАК — автоматизированная система аналитического контроля
- АСУТП — автоматизированная система управления технологическими процессами
- АЭС — атомно-эмиссионная спектрометрия
- БИК (NIR) — ближняя инфракрасная область
- БОВ — боевые отравляющие вещества
- ВЭЖХ — высокоэффективная жидкостная хроматография
- ВЭЖХ-МС — высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием
- ГЖХ — газожидкостная хроматография
- ГЖХ-МС — газожидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием
- ГКР (SERS) — спектрометрия гигантского комбинационного рассеяния
- ГОСТ — Государственный общесоюзный (общероссийский) стандарт
- ГСО — государственный стандартный образец
- ДНК — дезоксирибонуклеиновая кислота
- ИВА — инверсионная вольтамперометрия
- ИК — инфракрасный
- ИОХ — ионообменная хроматография
- ИСП (ICP) — индуктивно связанная плазма
- ИСП-АЭС — атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
- ИСП-МС — масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
- ИСЭ — ионселективный электрод
- КДЛ — клинико-диагностическая лаборатория
- ЛС — лекарственное средство
- МС — масс-спектрометрия, масс-спектрометрический анализ
- НАА — нейтронно-активационный анализ
- ПАВ — поверхностно-активные вещества
- ПАУ — полициклические ароматические углеводороды
- ПДК — предельно допустимая концентрация
- ПИА — проточно-инжекционный анализ
- ПМР — протонный магнитный резонанс
- ПР — производство растворимости
- ПТ — полевой транзистор
- ПЦР (PCR) — полимеразная цепная реакция
- РНК — рибонуклеиновая кислота



- РФА — рентгенофлуоресцентный анализ  
СО — стандартный образец состава  
СКИ — система компьютерной идентификации  
ТСХ — тонкослойная хроматография  
УФ — ультрафиолетовый  
ФАГ — функционально-аналитическая группировка атомов в молекуле реагента  
ФГОС — федеральный государственный образовательный стандарт  
ФХА — физико-химический анализ  
ФХМА — физико-химические методы анализа  
ЦЗЛ — центральная заводская лаборатория  
ЦКП — центр коллективного пользования научной аппаратурой  
ЭЗ — метод электронного зонда  
ЭПР — электронный парамагнитный резонанс  
ЭСХА (РЭС) — электронная спектроскопия для химического анализа (рентгеноэлектронная спектрометрия)  
ЭТААС — атомно-абсорбционный анализ с электротермической атомизацией  
ЯКР — ядерный квадрупольный резонанс  
ЯМР — ядерный магнитный резонанс  
MALDI — матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (один из способов мягкой ионизации молекул в ходе масс-спектрометрического анализа)

## **Сокращенные названия научных учреждений и организаций**

- ВМСО — Всероссийское масс-спектрометрическое общество  
ГЕОХИ — Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук<sup>1</sup>  
ГИРЕДМЕТ — Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности  
ЕВРАХИМ — Европейское сообщество по метрологии в аналитической химии  
ИРЕА — Институт чистых химических реактивов  
ИОНХ — Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН  
НСАХ — Научный совет РАН по аналитической химии

<sup>1</sup> Здесь и далее следует учесть, что в 1925–1991 гг. Российская академия наук (РАН) называлась Академией наук СССР.

ОР — органические реагенты

РАН — Российская академия наук

АОАС — Association of Official Analytical Chemists; Ассоциация официальных химиков-аналитиков (США)

СИТАС — Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry; Сотрудничество по обеспечению единства измерений в аналитической химии

ЕРА — Environmental Protection Agency; Агентство по охране окружающей среды (США)

ЕUCHEMS — European Association for Chemical and Molecular Sciences; Европейская ассоциация химических и молекулярных наук; Европейское химическое общество (ранее ФЕХО)

IUPAC — International Union of Pure and Applied Chemistry; Международный союз по теоретической и прикладной химии

ISO — International Organization for Standardization; Международная организация по стандартизации

NASA — National Aeronautics and Space Administration; Национальное агентство по авиационной и исследованию космического пространства (США)

# ВВЕДЕНИЕ

Как видно из названия этой книги и предисловия к ней, далее речь пойдет в основном об истории химического анализа и аналитической химии как науки. У непредубежденного читателя в явной или неявной форме могут возникнуть сомнения — а надо ли знакомиться с историей, если и сегодняшних дел неупорот, да и вообще, кажется, лучше смотреть вперед, а не назад.

Конечно, вперед смотреть весьма желательно, и всю текущую работу надо делать добросовестно. Вот только не зная прошлого, не опираясь на сведения об имевших место победах и поражениях, о логике научного поиска и стимулах развития, без всего этого работается менее продуктивно. Многие деятели науки, к мнению которых стоит прислушаться (например, академик В. И. Вернадский), полагали, что история науки, — это один из инструментов ее развития. И огромное значение в качестве мобилизующего фактора играет ознакомление с жизнью и деятельностью корифеев науки.

**Источники информации по истории аналитической химии.** История химического анализа, как и неразрывно связанная с ней история аналитической химии как науки, — это прежде всего особая область научных исследований. Для историка основной метод исследований — изучение первоисточников (печатных или рукописных). При изучении истории аналитической химии такими первоисточниками являются статьи, монографии, воспоминания и автобиографии химиков-аналитиков, их письма, отчеты о проведенных исследованиях и даже лабораторные журналы. Есть и особые методы исследований — архивные изыскания, изучение статистики публикаций, экспериментальные реконструкции. Например, можно проанализировать в современной лаборатории серебряную руду по старинному рецепту и оценить, насколько точные результаты могли быть в свое время получены этим способом.

Фактический материал, который будет приведен на страницах настоящей книги, получен исследователями из разных стран. Профессионально (по первоисточникам) историю аналитической химии изучали лишь немногие ученые. Как правило, по образованию и опыту предшествующей деятельности это были не историки, а химики, часто именно химики-аналитики. Первые исследования были проведены в XIX в., преимущественно в Германии. В 1822 г. Х. Г. Пфaff опубликовал очерк по истории анализа веществ. Авторы книг по общей истории химии (Г. Копп, А. Берри, П. Вальден) выделяли в них специальные разделы, посвященные истории химического анализа. Первым российским историком химии был Н. А. Меншуткин, в его книге «Очерк развития химических воззрений» (1888) есть и то, что относится к истории нашей науки. Во многих старых учебниках по аналитической химии содержались исторические обзоры

(В. Лампадиус, Л. Гмелин, Ш. Шансель и др.). Своеобразной формой исторического исследования в XIX в. были выпускавшиеся Й. Я. Берцелиусом «Ежегодные сообщения», в которых он делал критический обзор новых публикаций своих современников-химиков, в частности рассматривал работы по химическому анализу. Традиция периодически делать критические обзоры новых публикаций сохранилась и в современной науке, и это очень помогает историкам. Так, в середине XX в. критические обзоры публикаций по химическому анализу ежегодно делал А. К. Бабко. В настоящее время некоторые научные журналы (например, *Analytical Chemistry* и *Trends in Analytical Chemistry*) также публикуют обзоры новых достижений по отдельным методам или объектам анализа.

Разумеется, историю науки нельзя рассматривать и излагать в чисто фактографическом аспекте, просто перечисляя, кто, что и когда сделал. Желательно выявить общие закономерности развития данной науки, социальные, технические и внутренние стимулы ее развития; понять особенности ее методологии, поднимаясь до философских обобщений. Это в полной мере относится и к истории аналитической химии. Ведущие химики-аналитики (как отечественные, так и зарубежные) неоднократно обсуждали методологические аспекты данной науки в печати и на различных конференциях. Однако по ряду вопросов специалисты пока не пришли к единой точке зрения.

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

- *Истории отдельных методов анализа.* Примером может быть статья А. Т. Пилипенко по истории фотометрического анализа.
- *История анализа отдельных объектов.* Работ такой направленности гораздо меньше, но они все же есть: например, по истории гидрохимического анализа. Сюда же можно отнести и многочисленные публикации по истории открытия химических элементов.
- *История химического анализа в отдельных странах.* Например, В. Фрезениус осветил историю химического анализа в Германии, А. Жанье — во Франции и т. д. В США в 1977 г. вышла коллективная монография «History of Analytical Chemistry», под редакцией известных специалистов-аналитиков Г. Лайтинена и Г. Юинга. Без сомнения, это полезная книга. Особенно важно, что в ней большое внимание уделено истории инструментальных методов. Однако многие разделы этой книги рассказывают лишь о том, что делалось в США; полной исторической картины эта книга не дает.

- *История химического анализа на примере биографий отдельных ученых.* Такие исследования наиболее многочисленны. Примером могут быть статьи и книги Е. М. Сенченковой, посвященные работам М. С. Цвета — основателя хроматографии. Тщательно изучив и проанализировав все научное наследие Цвета (в том числе сохранившиеся в архивах рукописи, письма и другие неопубликованные первоисточники), она выявила взаимосвязь его достижений с трудами предшественников, современников и продолжателей.
- *Обзорные работы.* Работа с архивными материалами не является обязательным условием серьезного исторического исследования. Немалую ценность имеет и новое осмысление большого массива известных данных, включающего малоизвестные научные публикации. Ценные данные по истории отечественной химической науки (в том числе аналитической химии) собрали и опубликовали в начале XX в. Б. Н. Меншуткин и, позднее, М. А. Блох. Очень хорошие книги по истории аналитической химии написал венгерский историк науки Ференц Сабадвари. В начале 1960-х гг. он издал свою первую книгу на венгерском языке, затем она была выпущена в переводе на английский и немецкий языки. Через некоторое время на основе этой книги Ф. Сабадвари и молодой британский аналитик А. Робинсон подготовили и издали на английском языке большую монографию, переведенную в 1984 г. на русский язык. В ней нашло отражение фундаментальное изучение первоисточников; в монографии есть ссылки на основные оригинальные публикации, даже если они относятся к XVII в.

Есть книги и статьи по истории химико-аналитических исследований в отдельных городах или отдельных научных организациях или вузах. Публикуются также статьи и книги по истории соответствующих кафедр и ведущих лабораторий. К сожалению, и обзорные статьи, и работы «географической направленности» нередко лишены должной объективности, их авторы не только показывают значение исследований своих соотечественников или коллег (это можно только приветствовать!), но и преувеличивают их достижения, замалчивая или принижая достижения конкурентов — ученых других стран.

Весьма профессиональными были работы оренбургского химика-аналитика А. Х. Баталина. В 1950–1960-е гг. он опубликовал множество оригинальных статей исторического характера и две монографии: «Аналитическая химия и пути ее развития» (1961) и «Развитие аналитической химии в СССР» (1969). Он впервые рассказал о многих российских химиках-аналитиках, установил немало новых фактов. К сожалению, книги А. Х. Баталина, вы-

ходившие в Оренбурге малым тиражом, сегодня практически недоступны, а кое в чем явно устарели.

Примером нового осмысления известного фактического материала могут быть и работы А. М. Цукермана. Так, в статье «Развитие методов химического анализа» (1983) он обосновал оригинальную периодизацию истории аналитической химии. Ряд работ по истории аналитической химии написаны Н. А. Фигуровским и его учениками (МГУ). Среди зарубежных авторов, исследовавших исторические аспекты нашей науки, следует выделить И. Кольтгофа, Р. Белчера, Г. Крисчеана, Д. Т. Бернса. Отдельные аспекты этой истории обсуждали в статьях и книгах известные отечественные химики-аналитики, для которых исторические исследования были не основным занятием, а своеобразным хобби. Это И. П. Алимарин, А. К. Бабко, Г. К. Будников, И. М. Коренман, Л. М. Кульберг, А. Т. Пилипенко, В. А. Шапошник, К. Б. Яцимирский и некоторые другие. Той же проблематике посвящены диссертации Т. И. Лыс, Е. Б. Стрельниковой, М. Г. Цюрупы и других авторов. В XXI в. в России периодически издаются биографические справочники «Кто есть кто в аналитической химии» и «Кто был кто в аналитической химии». Недавно издана книга Ю. А. Золотова «Очерки истории аналитической химии» (2018).

**Связь истории аналитической химии с историей других наук.** Аналитическая химия была и в какой-то степени остается первоосновой всей химии. Другие химические науки (например, органическая химия) в своем развитии опираются на данные о составе и структуре соответствующих объектов, полученные путем химического анализа. Эту мысль можно найти у многих историков химии. Особенно значимой была роль химического анализа на протяжении первых полутора столетий развития химической науки, со времен Р. Бойля до середины XIX в. Этот период иногда даже называют «аналитическим», так как основные исследования всех химиков были направлены на познание состава природных веществ, в том числе на открытие новых элементов.

Некоторые специалисты считают, что открытие новых элементов и изучение их характерных свойств не относятся к истории аналитической химии, что эти исследования — часть неорганической химии или даже физики (в случае элементов, открытых благодаря их спектрам или радиоактивности). Такое мнение не лишено логики: сегодня получение нового элемента (например, получение сверхтяжелого элемента с помощью ускорителя заряженных частиц) не считается химико-аналитическим исследованием, даже если в ходе такого исследования проводятся какие-либо анализы. Однако в XVIII–XIX вв. дело обстояло иначе. В то время основной целью химических исследований было вы-

яснение состава природных веществ. Для этого требовалось, во-первых, получить полный перечень возможных компонентов этих веществ; во-вторых, выявить характеристические свойства каждого компонента (элемента или химического соединения); в-третьих, разработать надежные способы обнаружения, выделения и количественного определения компонентов, с учетом их характеристических свойств. Все эти задачи имели химико-аналитический характер. Перечисленные задачи нельзя было решать по отдельности, они могли решаться только одновременно, а полученные «ответы» хорошо дополняли друг друга.

Исключение из истории аналитической химии интереснейшей, драматической и поучительной истории обнаружения химических элементов (как и истории открытия важнейших органических соединений) было бы методологической ошибкой. Эта ошибка, характерная даже для таких историков нашей науки, как Ф. Сабадвари и А. Х. Баталин, не случайна. Она обусловлена принятой ими слишком узкой дефиницией аналитической химии как науки о методах анализа. Однако предметом аналитической химии является процесс анализа в целом, и история этой науки должна включать не только работы по установлению состава веществ, но и составление перечня искомых объектов, и изучение характеристических свойств этих объектов. Поэтому исследователей, которые открывали новые химические элементы (К. Шееле, Дж. Пристли, Г. Дэви), следует считать химиками-аналитиками в той же степени, что и создателей новых методов анализа (Т. Бергман, А. Л. Лавуазье, Ж. Гей-Люссак, Р. Бунзен и др.). Тем не менее в этой книге история аналитической химии будет рассмотрена главным образом как история возникновения и развития разных методов анализа, без рассмотрения истории открытия химических элементов. Причиной является не только давняя традиция, но и наличие прекрасной и неоднократно переиздававшейся научно-популярной и учебной литературы по истории открытия элементов (Н. А. Фигуровский, Ю. И. Соловьев). Напротив, по истории методов анализа литературы очень мало, а по истории инструментальных методов ее практически нет.

Начиная с 1850-х гг. развитие аналитической химии несколько замедлилось, зато наблюдалось поразительно быстрое и впечатляющее развитие сначала органической химии, затем физической химии, а позже и химической технологии. В результате относительная значимость аналитической химии как одной из химических наук стала уменьшаться. В XX в. в химическом анализе все в большей и большей степени стали применять физические методы, сложные измерительные приборы, достижения математики, информатики и вычислительной техники. Благодаря этому развитие аналитической химии как науки вновь уско-

рилось, но роль химических методов при этом постепенно стала снижаться. Известный ученый Г. Либхавски писал, что нравятся нам это или нет, но химия уходит из аналитической химии. К концу XX в. аналитическая химия как наука приобрела междисциплинарный характер (эта тенденция будет рассмотрена нами в гл. 9). Даже называть эту науку многие стали по-новому — аналитикой в Германии и России, аналитической наукой — в Японии.

Историк химии М. Джуа в своей монографии «История химии» (М.: Мир, 1966) писал: *«В современный период... отдельные ветви химии... приобрели признаки независимых наук. Вот почему перед историком... стоит проблема отделения их истории от общей истории химии»*. Таким образом, история аналитической химии является самостоятельной областью исторических исследований. Неразрывные генетические и содержательные связи роднят аналитическую химию с химией, но не менее важными стали теперь связи с физикой, техникой, математикой, информатикой и биохимией. В новейшей истории молекулярной биологии, генетики, экологии, медицины значительное место занимает история создания и применения соответствующих химико-аналитических методов. Для междисциплинарных наук, какой стала современная аналитическая химия, изучение истории их развития особенно важно. В таких науках прогресс часто базируется на использовании прошлых достижений смежных дисциплин, является результатом «перебрасывания мостов». Впрочем, в этом смысле сейчас едва ли не все науки стали междисциплинарными.

**Принципы периодизации.** Чтобы установить закономерности какого-либо процесса, описать его и сделать правильные выводы, надо, прежде всего, выявить основные стадии этого процесса. Историк должен обосновать временные границы и основное содержание каждого этапа изучаемого потока событий. Любая периодизация условна, но она необходима и в научных, и в учебных целях. История химического анализа и история аналитической химии также нуждаются в периодизации. При этом важно использовать наиболее существенные признаки. Надо понять, какие задачи преимущественно решались аналитиками в то или иное время, какие методы при этом выходили на первый план, как развивались теоретические основы методов. Периодизация истории химического анализа будет детально рассмотрена в гл. 1, а периодизация истории аналитической химии как науки — в гл. 3. Эти периодизации основаны на разных признаках и несколько различаются. Однако хронологические рамки периодов примерно совпадают. Поэтому при изучении студентами истории аналитической химии обе периодизации можно объединить, выделив четыре основных периода (табл. В-1).



Таблица В-1

**Объединенная периодизация истории химического анализа  
и аналитической химии**

Номер периода	Границы периодов	Содержание периода
1	До 1670-х гг.	Возникновение и развитие пробирного искусства. Накопление знаний о веществах и их свойствах (предыстория науки)
2	С 1670-х до 1870-х гг.	Создание и применение химических методов анализа. Формирование науки о химическом анализе
3	С 1870-х до 1970-х гг.	Становление инструментальных методов. Формирование теоретических основ отдельных методов анализа
4	С 1970-х гг. по настоящее время	Постепенное вытеснение химических методов анализа физическими, создание биологических и биохимических методов. Начало формирования общей теории анализа

Объединенная периодизация истории химического анализа и аналитической химии как науки была теоретически обоснована в статье В. И. Вершинина и Ю. А. Золотова, опубликованной в «Журнале аналитической химии» (2009, Т. 64, № 8). Обоснование дано ниже, в гл. 1. Разумеется, эта периодизация не является единственно возможной, но она представляется достаточно обоснованной, простой и удобной для применения в учебном процессе. В последние годы эта периодизация стала общепринятой. Именно она и будет использована в настоящей книге. Главы 1 и 2 соответственно посвящены первому и второму периодам. Главы 3–5 содержат материал, относящийся преимущественно к третьему периоду. Современному (четвертому) периоду посвящены гл. 6, 7, 9–10. А вот развитие нашей науки в России (гл. 8) проходило во многом иначе, чем в Западной Европе или Америке. В этом случае потребуются особая периодизация.

# ГЛАВА 1

## Возникновение и развитие химического анализа

### 1.1. Периодизация истории химического анализа

История химического анализа началась еще в глубокой древности, она включает несколько периодов, существенно отличающихся друг от друга. Для правильной периодизации этой истории надо найти ответы на следующие вопросы:

1. Какие проблемы общества приводили к необходимости решения химико-аналитических задач? Какие именно задачи решали аналитики?

2. Какие виды анализа были наиболее характерны для каждого периода, какие объекты преимущественно изучались аналитиками, какие компоненты при этом определялись?

3. Какие методы преимущественно использовались для решения химико-аналитических задач?

4. Какие характеристики (по чувствительности, точности и т. п.) имели лучшие для своего времени методики анализа?

Третий вопрос указывает на самый очевидный и самый важный критерий периодизации (табл. 1.1), но необходимо учитывать и другие факторы (табл. 1.2). С учетом всех факторов в истории анализа можно выделить четыре периода:

1) *Период преимущественного использования методов пробирного искусства* (испытание огнем, купелирование, применение паяльной трубки и т. п.). Эти высокотемпературные методы анализа описаны в трудах Бирингуччо, Агриколы, Эркера. Важную роль играли и органолептические методы распознавания веществ. Отметим, что качественные реакции в растворах и простейшие физические методы анализа также были известны с глубокой древности, но их применение даже в XVII в. было лишь эпизодическим.

2) *Период освоения и преимущественного использования классических химических методов* (качественные реакции в растворах, весовой и объемный анализ). Правда, методы, основанные на высокотемпературных процессах, вплоть до конца XVIII в. оставались, как и в Средневековье, общепринятыми способами анализа руд и других минералов. Однако в результа-

те исследований Бойля, Маргграфа, Бергмана и других ученых уже в середине XVIII в. реакции в растворах рассматривались как более универсальный и надежный, хотя и более трудоемкий способ обнаружения и определения веществ. Высокотемпературные методы пробирного искусства применялись все реже. Бойль ввел в употребление термин «анализ», обосновал необходимость решения ряда химико-аналитических задач (например, изучение и сопоставление состава разных минеральных вод) и внес свой вклад в развитие классических методов анализа. Поэтому условной границей между первым и вторым периодами считают 1660–1670-е гг., когда были опубликованы основные работы Бойля.

3) *Период освоения и применения инструментальных методов.* В это время (конец XIX и большая часть XX в.) классические методы анализа применялись чаще, чем инструментальные; ежегодно появлялось множество «химических» методик, улучшались показатели их точности, селективности и чувствительности. Но основы классических химических методов сло-

Таблица 1.1

## Периодизация истории химического анализа

Период, годы	Содержание	Приоритетные методы	Характеристики лучших методик	
			$C_{\min}$ , %	$\delta$ , % отн.
1 до 1670-х гг.	Пробирное искусство	Пробирная плавка, паяльная трубка	0,1–1	?
2 1670–1860-е гг.	Освоение и применение химических методов анализа	Качественные реакции, гравиметрия, титриметрия	$10^{-2}$ – $10^{-1}$	<1
3 1870–1970-е гг.	Освоение и применение физических методов анализа	Атомно-эмиссионный анализ, потенциометрия, спектрофотометрия и др.	$10^{-7}$ – $10^{-4}$	<0,1
4 после 1970 г.	Вытеснение химических методов физическими и биохимическими	Хроматография, масс-спектрометрия, резонансные методы, иммуноанализ и др.	$10^{-9}$ – $10^{-6}$	<0,01

Примечание:  $C_{\min}$  — предел обнаружения,  $\delta$  — предел относительной погрешности.

## Проблемы общества и приоритетные задачи химического анализа

Период	Проблемы общества	Приоритетные				объекты определения
		аналитические задачи	виды анализа	объекты анализа		
1	Производство металлов и сплавов, развитие торговли и денежного обращения	Обнаружение главных компонентов	Распознавание веществ, качественный и полуколичественный анализ	Минералы, сплавы, изделия из драгоценных металлов	Золото, серебро, железо, медь	
2	Создание массового промышленного производства, развитие естественных наук	Определение основных примесей	Количественный элементный анализ неорганических веществ	Руды, сплавы, соли, почвы, природные воды	Многие элементы	
3	Производство сложной техники, гонка вооружений. Развитие химической технологии, транспорта, энергетики	Аналитический контроль технологических процессов, определение микропримесей	Количественный анализ (элементный, вещественный, молекулярный, изотопный, фазовый)	Сплавы, расплающиеся и полупроводниковые материалы, воды, нефть и нефтепродукты	Элементы, их соединения, изотопы, фазы. Некоторые органические соединения	
4	Развитие электроники и биотехнологий, защита окружающей среды, охрана здоровья, борьба с преступностью и др.	Контроль загрязнения окружающей среды, диагностика заболеваний и т. п.	Клинический анализ, локальный анализ, экомониторинг, выявление структуры биополимеров и др.	Воды, воздух, пищевые продукты, лекарственные препараты, биообъекты	Органические соединения и их группы	