

Содержание

Предисловие	5
Введение	8
Раздел 1. Общие вопросы	12
Периодизация истории химического анализа и аналитической химии как науки.....	12
К вопросу о методологии создания методов количественного химического анализа.....	30
Увековеченные имена.....	35
Раздел 2. История аналитических методов и приборов	38
Вклад ученых СССР в развитие люминесцентного анализа.....	38
Начальный этап истории газовой хроматографии.....	52
Капиллярный изотахофорез как аналитический метод.....	79
История масс-спектрометрического метода языком энциклопедии.....	82
История биохимических методов анализа в сверхкратком изложении.....	84
О работах в СССР по жидкость-жидкостной экстракции.....	86
Страницы истории титриметрического анализа.....	94
Несколько строк об истории создания аналитических приборов.....	98
Раздел 3. Российские ученые	102
Вклад российских химиков XIX века в аналитическую химию.....	102
Женщины в российской аналитической химии.....	111
Достижения ленинградских (петербургских) аналитиков.....	122
Советские аналитики, пострадавшие от политических репрессий.....	124
Д. И. Менделеев и аналитическая химия.....	128
Н. А. Меншуткин.....	130
Н. С. Курнаков и аналитическая химия.....	132

А. П. Виноградов.....	138
Роль А. П. Виноградова в развитии аналитической химии.....	143
Из воспоминаний об А. П. Виноградове.....	150
И. П. Алимарин и коллективы, которыми он руководил.....	153
Из воспоминаний об И. П. Алимарине.....	182
М. Т. Козловский.....	187
Раздел 4. Зарубежные коллеги.....	191
Австрийская школа аналитической химии.....	191
Аналитическая химия в Швейцарии.....	193
Премии компании «Мерк».....	195
Преемственность поколений. Ученик сам становится учителем.....	196
Арнольд Бекман.....	198
Исаак Кольтгоф.....	200
Арчел Мартин.....	206
Дьёрдь Хевеши.....	208
Генри Фрайзер.....	210
Раздел 5. Разное.....	212
История Научного совета по аналитической химии.....	212
Династии аналитиков.....	228
Аналитики-ректоры.....	230
Химик-аналитик, ставший писателем.....	235
Петр I и химический анализ.....	236
Работы по истории на кафедре аналитической химии МГУ им. М. В. Ломоносова.....	237
Глядя на старую фотографию (аналитический отдел ГЕОХИ АН СССР в 1970-х годах).....	242
Наукометрические данные российских аналитиков по материалам сайта «Кто есть кто в российской науке».....	247
Приложение	
Звезды аналитического приборостроения.....	251

Предисловие

Журнал «Analytical Chemistry» в 1984 г. напечатал на своей обложке своеобразную «хроматограмму»: на шкале времени, на «линейке», охватывающей период с 1950 по 1983 гг., — «пики» открытий и нововведений в аналитической химии. Начало 1950-х — газовая хроматография, конец 1970-х — высокоэффективная жидкостная, 1982—1983 гг. — лабораторные роботы и т. д. Чуть позднее Т. Браун в результате анкетирования большого числа аналитиков составил список крупнейших достижений в нашей науке за 50 лет — с 1935 по 1985 гг. Список впечатлял: в нем комплексоны, атомно-абсорбционная спектрометрия, циклическая вольтамперометрия, проточно-инжекционный анализ, лазерная спектроскопия и многое другое. Сколько сделано за исторически короткий период!

В брошюре [1], опубликованной еще в 1991 г., мы пытались вскрыть механизм рождения новых методов анализа, столкнувшись при этом с весьма любопытными и поучительными фактами и, если угодно, закономерностями. Эти факты и закономерности были намного более обстоятельно рассмотрены в книге Ю. А. Золотова и В. И. Вершинина «История и методология аналитической химии» [2] и особенно в статье [3] тех же авторов, которая, кстати, воспроизведена в этой книге. Что еще было напечатано по истории аналитической химии? Конечно, должны быть названы еще три книги: монография Ф. Сабадвари и А. Робинсона «История аналитической химии» [4], книга американских коллег «A History of Analytical Chemistry» [5] под редакцией Лайтинена и Юинга и труд А. Х. Баталина [6]. Можно упомянуть брошюру М. Г. Цюрупы [7]. Довольно полная сводка публикаций по истории и методологии аналитической химии была приведена в упомянутой книге Ю. А. Золотова и В. И. Вершинина [2]. В этой сводке был использован и перечень Л. Б. Павловой и А. Н. Шамина [8].

В Москве в 1990 и 1999 гг. были проведены конференции по истории и методологии аналитической химии, часть материалов одной из них была опубликована в «Журнале аналитической химии» [9].

В Вене в 1985 и 1989 гг. состоялись международные конференции по философии и истории аналитической химии [10, 11].

Данная книга — сборник. Слово «очерки» в ее названии не предполагает систематического изложения, внимание здесь уделено отдельным аспектам, отдельным людям. Важно подчеркнуть также, что материалы книги в большинстве случаев не являются результатом профессионального научного исследования историка — работы с архивами, многочисленными первоисточниками и т. д. И в этом смысле они могут считаться вторичными. К сожалению, профессионально историей аналитической химии занимаются немногие.

Помимо текстов, специально написанных для этой книги, в нее включено много ранее публиковавшихся статей на рассматриваемую тему. Некоторые из этих статей дополнены, откорректированы, осовременены, подчас имеют другие названия. Каждый раз все изменения кратко оговариваются в подстрочных примечаниях.

Мои неизменные помощницы Ольга Игоревна Попова и Наталья Владимировна Грачева провели большую работу по подготовке рукописи к печати. И я им искренне благодарен.

Литература

1. Золотов Ю. А., Апенюва С. Э., Кара-Мурза С. Г. Рождение и развитие методов химического анализа. (Новое в жизни, науке и технике. Сер. «Химия»). М.: Знание, 1991. 32 с.
2. Золотов Ю. А., Вершинин В. И. История и методология аналитической химии. М.: ИЦ «Академия», 2007. 464 с.
3. Вершинин В. И., Золотов Ю. А. // Журн. аналит. химии, 2009. Т. 64. № 8. С. 881–889.
4. Сабадвари Ф., Робинсон А. История аналитической химии / Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 304 с.
5. A History of Analytical Chemistry. Ed. by H. A. Laitinen and G. W. Ewing. Washington: Amer. Chem. Soc., 1977. 258 pp.



6. Баталин Ф.Х. Аналитическая химия и пути ее развития. История возникновения и развития основных методов и направлений аналитической химии. Тр. Оренбургск. сел.-хоз. ин-та, 1961. Т. 12. 388 с.
7. Цюрупа М.Г. Краткий очерк развития аналитической химии до начала XX века. Ч. 1. Развитие аналитической химии до начала XX века. М.: Изд-во МГУ, 1976. 41 с.
8. Павлова Л. Б., Шамин А. Н. // Журн. аналит. химии, 1992. Т. 47. № 1. С. 230–238.
9. Журнал аналитической химии, 2002. Т. 47. № 5. С. 5–238.
10. Fresenius Z. anal. Chem., 1987. В. 326. № 4.
11. Fresenius Z. anal. Chem., 1990. Vol. 337. № 2.

Ю. А. Золотов

Введение

В истории химической науки был период (конец XVII и весь XVIII в.), когда почти вся эта наука, во всяком случае в ее экспериментальной части, сводилась к аналитической химии. Это было время активного изучения (анализа) природных минеральных объектов, время открытия большого числа химических элементов. В этот период складывался качественный химический анализ (Бойль, Бергман), начиналось формирование гравиметрического и титриметрического методов, хотя еще и не были установлены фундаментальные законы — кратных соотношений, постоянства состава, послужившие вскоре основой количественного химического анализа. Действительно, такой анализ по-настоящему и в больших масштабах стал возможным после основополагающих работ Дальтона, Пруста, Рихтера

и других творцов основных химических законов, введения понятия о стехиометрии.

История аналитической химии в первой половине XIX в. полна крупных и не очень крупных достижений (Дэви, Берцелиус, Тенар, Розе, Фрезениус и другие). Это систематический качественный анализ, установление атомных весов и др. Вторая половина XIX столетия — это спектральный анализ, окончательное оформление титриметрии, закон действия масс, первые синтетические органические реагенты, колориметрия, теоретические основы по Оствальду. В этот период появляются серьезные работы и в России, хотя отдельные успехи были и раньше (Ловиц и др.).



Рис. 1. Алхимическая лаборатория. Автор гравюры Robert Vaughan (1600–1660). Из книги: *Ashmole E. Theatrum Chemicum Britannicum*. London: Nathaniel Brooke, 1652

Большая часть методов анализа, которыми мы широко пользуемся в настоящее время, создана в XX столетии. Среди них хроматография, масс-спектрометрия, атомно-абсорбционный анализ, ИК-спектроскопия, рентгеновские, радиоаналитические и биохимические методы.

Создание принципиально нового и эффективного метода анализа — выдающееся достижение. В последние десятилетия упор стали делать не столько на принципиальную новизну, сколько на значимость, масштаб использования. Высшим актом признания в XX столетии стало присуждение Нобелевских премий. Ряд работ в области химического анализа отмечен этими премиями, притом не только по химии. Следует вспомнить премию англичанина Ф. Астона за развитие и использование масс-спектрометрии: эта премия в области физики была присуждена в 1922 г. Прямо к аналитической химии относилась награда, которой был удостоен австрийский химик Ф. Прегль; премия по химии была присуждена ему в 1923 г. за разработку методов микроанализа органических веществ. Шведский ученый А. Тизелиус стал нобелевским лауреатом 1948 года, его работа называлась «Исследования в области электрофореза и абсорбционного анализа». Создание распределительной хроматографии отмечено в 1952 г. присуждением Нобелевской премии в области химии ученым из Великобритании А. Мартину и Р. Синджу. Чехословацкий физикохимик Я. Гейровский, создатель полярографии, получил премию по химии в 1959 г. Премия в области физиологии и медицины была присуждена за создание метода радиоиммунного анализа (Розалин Ялоу, 1977). В 2002 г. Дж. Фенн и К. Танака награждены премией за создание вариантов масс-спектрометрического метода.

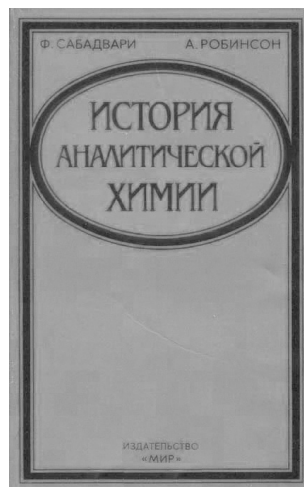


Рис. 2. Книга Ф. Сабадвари и А. Робинсона «История аналитической химии» (перевод 1984 г.)

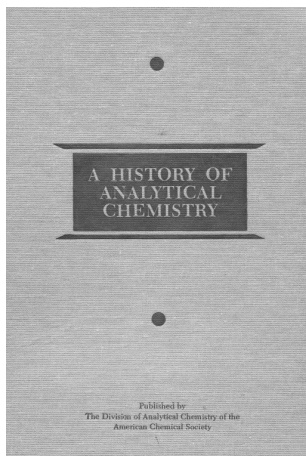


Рис. 3. Коллективная монография под редакцией Лайтинена и Юинга «A History of Analytical Chemistry» (1977)

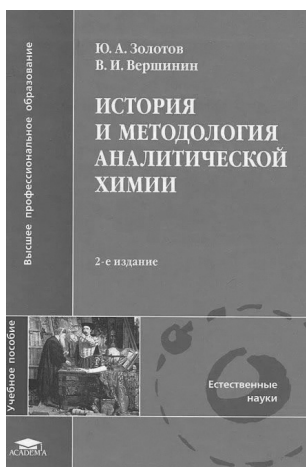


Рис. 4. Книга Ю.А. Золотова и В.И. Вершинина «История и методология аналитической химии» (2007)

Ларошфуко писал: «Заслуги могут существовать и без признания, но не бывает признания без хотя бы некоторых заслуг». Французский мыслитель, безусловно, прав, по крайней мере в первой части своего афоризма: столько открытий не заметили, не оценили, по крайней мере при жизни творцов! Нобелевскую премию, например, должен был получить создатель хроматографии М.С. Цвет, но он умер в 1919 г., его метод оценили в полной мере в 1930–1950 годах, а Нобелевские премии присуждаются только здравствующим ученым. Премии, наверное, заслуживало и создание атомно-абсорбционного анализа.

Развитие аналитической химии не сводится к созданию или совершенствованию собственно методов анализа, в перечень задач этой науки входит и многое другое. Это, скажем, разработка новых общих подходов к анализу (идея скрининга проб, внелабораторный анализ, анализ в потоке, дистанционный анализ, анализ без разрушения образца, ультрамикрoанализ и т.д.), обеспечение качества анализа (метрология, стандартные образцы), методология создания приборов (блочномодульный принцип, автоматизация, упрощение использования). По всем этим и другим направлениям сделано очень многое.

А есть еще решение конкретных задач, связанных с конкретными объектами

анализа и конкретными анализатами. Как трудно вначале было определять диоксины в биообъектах при их ничтожной концентрации, зная об их высокой опасности для организмов! Все знают об определении сахара в крови или нитратов в арбузах.

Изложение истории всегда субъективно, даже если перечисляются только факты: субъективизм проявляется в их отборе и акцентах при их освещении. Исказить подлинную историю можно, ничего, собственно, и не перевирая: о чем-то написали подробно, с вниманием, о другом упомянули вскользь, а значимость фактов может быть обратно пропорциональна нашему к ним вниманию. Бенджамину Франклину принадлежат слова: «Историки рассказывают не столько о том, что было на самом деле, сколько о том, во что они поверили».

Тут уж никуда не денешься.

РАЗДЕЛ I

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Периодизация истории химического анализа и аналитической химии как науки*

При периодизации истории химического анализа целесообразно учитывать изменение приоритетности задач, объектов и методов анализа, при периодизации аналитической химии как науки — изменение содержания и уровня научных исследований, а также место аналитической химии в системе наук. Обе периодизации взаимосвязаны, и границы периодов в них приблизительно совпадают. Это позволяет использовать в учебных целях объединенную периодизацию.

При изучении любого процесса необходимо выявлять его основные стадии, это особенно важно при изучении исторических процессов. Для истории каждой частной науки должны быть выбраны подходящие критерии периодизации, выявлены отличия каждого периода от других, предложены и обоснованы границы периодов. Несомненно, любая периодизация условна и до некоторой степени субъективна, поскольку число и границы периодов зависят от выбора критериев периодизации. Поэтому для периодизации следует использовать не внешние или произвольно выбранные, а наиболее характерные, внутренне присущие изучаемому процессу отличительные признаки [1]. Это относится и к истории аналитической химии (АХ). Общепринятой периодизации истории АХ пока что не существует, между тем она нужна для правильного понимания методологических

* Вершинин В. И., Золотов Ю. А. // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 6. № 8. С. 881–889.

Основные тезисы статьи принадлежат В. И. Вершинину. Сделаны небольшие купюры.

проблем нашей науки, для прогнозирования перспектив и направлений ее развития, для объективной оценки роли отдельных исследователей и научных школ. Такая периодизация обеспечивает возможность исторического и проблемного подходов в преподавании АХ, что важно для подготовки компетентных, думающих специалистов-аналитиков.

Обсуждая историческое развитие АХ как науки, надо учитывать смежную (и еще менее изученную!) историю химического анализа как вида профессиональной деятельности. Отметим, что «двойственность истории» характерна не только для нашей науки. Так, история педагогики как науки близка, но не тождественна истории школьного образования, а история теоретической медицины не тождественна истории лечебного дела. Ту же двойственность отмечали и историки химии; причем, как писал А. Н. Шамин, методы анализа играют важнейшую роль и для химии как системы знаний, и для химии как области профессиональной деятельности [2]. Два взаимосвязанных процесса — а) развитие химического анализа как области деятельности и б) развитие аналитической химии как системы знаний и области научных исследований — следует рассматривать совместно и одновременно. Однако химический анализ имеет гораздо более давнюю историю, чем наука «аналитическая химия». Критерии периодизации для них могут различаться. Очевидно, число периодов, как и их хронологические границы, для рассматриваемых процессов могут не совпадать.

В книге [3] мы предложили и применили некоторую обобщенную периодизацию развития аналитической химии и химического анализа (с. 10–14 книги [3]). Цель настоящей статьи — теоретическое обоснование и детализация этой схемы.

Возможные подходы к периодизации. Рассматривая историю АХ, некоторые авторы используют периодизацию, принятую для химии в целом. В неявной форме этот подход реализовали Ф. Сабадвари и А. Робинсон — авторы известной монографии [4]. Вслед за ними такой подход применяли и авторы ряда учебников по аналитической химии. Последовательность изложения в книге [4] примерно отвечает

периодизации истории химии, предложенной еще Г. Копном и развитой в 1950-е годы итальянским историком науки М. Джуа. Последний выделял предалхимический период (до IV в. н. э.), алхимический период (IV–XVI вв.), период объединения (XVI–XVIII вв.), период количественных законов (первые 60 лет XIX в.) и современный период (с 1870 г. до наших дней) [5]. Внутри периодов М. Джуа выделял подпериоды, например в периоде объединения — эпоху флогистона. Соответственно в книге [4] выделены разделы «Начало анализа», «Алхимия», «Аналитическая химия до 1700 г.», «Теория флогистона», «Эпоха Берцелиуса» и др.

С нашей точки зрения, использование общехимической периодизации было бы логичным, если бы аналитическая химия по-прежнему оставалась главной составляющей единой химической науки, как это было во времена Лавуазье и Берцелиуса. Необратимая дифференциация химической науки, начавшаяся в середине XIX в., требует иного подхода; тем более что современная аналитика вообще вышла за пределы химии, приобрела междисциплинарный характер. Как писал сам М. Джуа, «в современный период отдельные ветви химии приобрели признаки независимых наук. Вот почему перед историком стоит проблема отделения их истории от общей истории химии» [5, с. 18]. Неслучайно, что схема [5] теперь используется отечественными историками химии (Ю. И. Соловьев, Д. Н. Трифонов, А. Н. Шамин и др.) лишь для описания начальных этапов ее развития [6, 7]. Начиная с XX века эти авторы рассматривают лишь развитие отдельных химических наук, прежде всего физической и органической химии [8]. К сожалению, история аналитической химии в книгах перечисленных авторов не обсуждается.

Предлагались и принципиально иные критерии. Так, Ю. А. Клячко обратил внимание на изменение роли АХ внутри химической науки. По его мнению, на первом этапе своего развития (от Бойля до Каниццаро) аналитика была основной формой развития общей химии, на втором (от Фрезениуса до Цвета) — технической наукой, обеспечивающей развитие других химических наук, на третьем (от Кольтгофа до наших дней) — самостоятельной физико-химической наукой [16].

Сходные идеи в те же годы развивал Ю.А. Золотов, используя более общие критерии: он рассматривал не только изменение роли АХ по отношению к другим химическим наукам, но и изменение места АХ в общей системе наук [17]. Это позволило выделить еще один период в развитии аналитики. А именно период превращения этой науки в междисциплинарную («не только химическую»). Такое превращение, характерное для последних десятилетий XX века, происходит путем творческого развития аналитиками идей и методов, первоначально возникших в рамках физики, биологии, метрологии и других смежных наук. Изменение места АХ в системе наук и постепенное изменение ее методологии отмечали и ведущие аналитики европейских стран (Г. Малисса, Р. Белчер, Э. Пунгор).

Таким образом, анализ работ наших предшественников ведет к следующим выводам.

- Систематические исследования по периодизации истории АХ пока что не проводились. Нередко историю развития химического анализа и историю аналитической химии как науки не разделяют или даже путают, что затрудняет периодизацию обоих процессов. Другие препятствия — попытки свести общую историю анализа к истории отдельных его методов или к истории его развития в отдельных странах.
- Обоснованными представляются схемы, предложенные А.Х. Баталиным, А.М. Цукерманом и Ю.А. Клячко. Однако ни число периодов, ни их временные границы в этих схемах не совпадают. В основе каждой из схем лежит единственный критерий (приоритетность той или иной группы методов, степень теоретического обобщения, место АХ в системе химических наук). Вероятно, одновременное использование ряда критериев позволило бы прийти к более обоснованным выводам.
- Некоторые важные факторы в качестве критериев периодизации пока что не применялись. Так, при периодизации истории химического анализа не учитывались приоритетность разных объектов и видов анализа, метрологические характеристики типичных для своего времени методик анализа (пределы

обнаружения, уровень погрешностей и т. п.), а также распространенность разных методов в аналитических лабораториях. Соответствующая статистика вполне доступна начиная с XX века. Примером могут быть работы [18, 19]. При периодизации истории АХ как науки не учитывался характер ее взаимосвязи с аналитической службой, недостаточно использовались наукометрические данные.

Развитие химического анализа. По нашему мнению, для периодизации истории химического анализа 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 использовали на практике для решения химико-аналитических задач?
4. Какие характеристики (по чувствительности, точности и т. п.) имели лучшие для своего времени методики анализа?

Несомненно, третий фактор — наиболее очевидный критерий периодизации (табл. 1), но необходимо учитывать и другие (табл. 2). С учетом совокупности перечисленных критериев в истории химического анализа можно выделить четыре основных периода:

1. Период создания и преимущественного использования методов «пробирного искусства» (испытание огнем, купелирование, применение паяльной трубки и т. п.). Эти методы описаны и систематизированы в трудах Бирингуччо, Агриколы, Эркера. Кроме того, с незапамятных времен важную роль играли 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 веке было эпизодическим (Либавий, Тахений).

Таблица 1. Периодизация истории химического анализа

Период, годы	Содержание	Приоритетные методы	Характеристики лучших методик	
			c_{\min} , %	δ , % отн.
1 (до 1660-х гг.)	Пробирное искусство	Пробирная плавка, паяльная трубка	0,1–1	?
2 (1660–1860-е гг.)	Освоение и применение химических методов анализа	Качественные реакции, гравиметрия, титриметрия	10^{-2} – 10^{-1}	< 1
3 (1860–1970-е гг.)	Освоение и применение физических методов анализа	Спектральный анализ, фотометрия, полярография, потенциометрия	10^{-7} – 10^{-4}	< 0,1
4 (с 1970-х гг.)	Вытеснение химических методов физическими, появление биологических и биохимических методов анализа	Хроматография, масс-спектрометрия, электрофорез, резонансные методы, иммуноанализ и др.	10^{-9} – 10^{-6}	< 0,01
Примечание: c_{\min} — предел обнаружения, δ — предел относительной погрешности.				

2. Период освоения и преимущественного использования классических химических методов анализа (качественные реакции в растворах, весовой и объемный анализ). Правда, методы, основанные на высокотемпературных процессах, до конца XVIII в. оставались, как и в Средневековье, общепринятыми способами анализа руд и других минералов. Некоторые методы этого типа (анализ с помощью паяльной трубки) широко применялись в лабораториях даже в XIX в. Однако в результате исследований Бойля, Маргграфа и Бергмана реакции в растворах уже в середине XVIII в. рассматривались как более универсальный и надежный, хотя и более трудоемкий, способ обнаружения и определения веществ. Об этом писали М. В. Ломоносов,

Таблица 2. Проблемы общества и развитие 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, расплавленные и плывущие и лупроводниковые 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, экономитринг, выявление структуры биополимеров	Воды, воздух, пищевые продукты, лекарственные препараты, биообъекты	Органические соединения, суммарные показатели

А. Л. Лавуазье, В. Лампадиус и другие авторы (см. [3]). Р. Бойль ввел в употребление сам термин «химический анализ», обосновал необходимость решения ряда химико-аналитических задач (например, изучение и сопоставление состава минеральных вод разного типа) и внес свой вклад в развитие классических методов анализа. Поэтому, в отличие от А. Х. Баталина, границей между первым и вторым периодами мы считаем 60-е годы XVII в., когда появились основные труды Бойля, а не конец XVIII в., когда реакции в растворах в значительной степени вытеснили появившееся еще в древности «пробирное искусство».

3. Период освоения инструментальных методов (спектральный анализ, электрохимические методы, спектрофотометрия и др.). В это время (конец XIX и большая часть XX века) «классические» методы анализа применялись чаще, чем инструментальные; теоретические основы химических методов интенсивно развивались, ежегодно появлялось множество новых методик, улучшались показатели точности, чувствительности и т. п. Но основы «классических» химических методов сложились еще в 1850–1860-е годы (обобщающие работы Фрезениуса, Мора и др.), а в дальнейшем принципиальных новшеств в этой области было немного. Новые методы и методики создавались (аналитиками-исследователями) преимущественно в области инструментальных методов. Поэтому границей между вторым и третьим периодами мы считаем 1860–1870-е годы, ознаменованные появлением электрогравиметрии (Гиббс, 1864), созданием качественного спектрального анализа (Бунзен, Кирхгоф, 1859–1862) и спектрофотометрии (Фирордт, 1870–1875). Вскоре эти, а затем и другие инструментальные методы стали осваивать контрольно-аналитические лаборатории. На протяжении третьего периода роль инструментальных методов неуклонно возрастала. Одновременно снижались пределы обнаружения.

4. Современный период, характеризующийся постепенной заменой химических методов инструментальными, а также развитием метрологических и хемотрических аспектов анализа. Границей между третьим и четвертым периодами можно считать 1970-е годы, что подтверждается статистическими данными, например приведенными в табл. 3. Именно в этот период не только в исследовательских,

но и в лучших контрольно-аналитических лабораториях на первый план вышли новые инструментальные методы (хроматография, спектроскопия в рентгеновской области, масс-спектрометрия др.). Оговоримся, что при подобных сопоставлениях надо опираться на статистические данные наиболее развитых стран и в меньшей степени — на отечественные лаборатории. Последние (не по своей вине!) существенно запаздывают в развитии [20].

Современный период в истории анализа характеризуется усилением внимания к биообъектам, к метрологическому обеспечению анализа. Широко используются математические (хеометрические) алгоритмы и средства вычислительной техники (компьютеризация анализа). Еще одна отличительная черта современного периода — появление приборов нового типа, которые не просто измеряют сами аналитические сигналы, а выдают пользователю перечни компонентов пробы, опознанных по этим сигналам, и/или вычисленные по ним содержания соответствующих веществ.

Заметим, что внутри некоторых предлагаемых нами периодов можно выделять подпериоды. Так, первый период можно разделить на доалхимический, алхимический и ятрохимический подпериоды. С другой стороны, рассматривая роль разных методов, третий и четвертый периоды в истории анализа, вероятно, можно интерпретировать как два подпериода внутри одного периода — освоения и преимущественного положения инструментальных методов. Однако учет всей совокупности критериев периодизации (табл. 2) приводит к выводу, что современный период принципиально отличается от предыдущего.

Приоритетные задачи, решаемые аналитиками-практиками, также менялись в приблизительном соответствии с приведенной выше периодизацией. Например, для первого периода была характерна задача распознавания веществ и проверки их качества. Глобальная задача выявления и исследования составных частей всех природных веществ была осознана в XVIII веке. После ее решения, в конце XIX века, приоритетной задачей стало создание системы аналитического контроля промышленного производства*. К концу третьего пе-

* В отдельных отраслях (пример — текстильная промышленность) эту задачу стали решать еще в XVIII веке.

риода во всех промышленно развитых странах вышеуказанная задача была в основном решена. Сложились и неформальные объединения контрольно-аналитических лабораторий (аналитическая служба). Начиная с 1970-х годов внимание аналитиков-практиков стало смещаться в сторону экологического мониторинга и медико-биологических проблем.

Таблица 3. Доля различных методов анализа, использованных при аттестации стандартных образцов геологических объектов в 1951–2005 гг., %

Методы анализа	1951	1971–1973	2004–2005
Гравиметрические	28,5	16,4	4,2
Титриметрические	12,8	16,9	3,5
Электрохимические	1,00	1,3	0,4
Колориметрические, фотометрические	24,1	12,8	7,1
Атомно-эмиссионные	15,0	21,9	14,2
Пламенно-фотометрические	6,4	9,5	3,5
Атомно-абсорбционные	–	6,7	10,4
Рентгенофлуоресцентные	0,7	7,7	22,1
Масс-спектрометрические	3,7	–	24,1

Приоритетным видом химического анализа и во втором, и в третьем периоде его истории был элементный анализ неорганических веществ. Лишь в самом конце XX века (начало четвертого периода) аналитическое сообщество осознало, что основное внимание теперь должно уделяться органическим веществам и биообъектам, преимущественно в аспекте молекулярного и структурно-группового анализа.

Предложенная схема исторического развития химического анализа существенно отличается от схемы развития химической науки по М. Джуа. Но эти схемы взаимосвязаны: так, достижения в области гравиметрического анализа (конец XVIII и начало XIX вв.) были необходимым условием создания количественных химических зако-

нов, а использование последних аналитиками в свою очередь привело к дальнейшему повышению точности гравиметрии.

Периодизация истории АХ как науки. Мы полагаем, что при периодизации истории АХ надо учитывать следующие критерии:

1. Основная тематика научных исследований в тот или иной период.
2. Приоритетные уровни исследований.
3. Способы организации исследований, формы объединения ученых.
4. Взаимосвязи с другими науками, место аналитики в системе наук.
5. Характер взаимосвязей науки с практикой анализа.

В истории аналитической химии как науки периоды легче всего выделить по приоритетной тематике исследований. Можно рассмотреть и место аналитической химии в системе наук (табл. 4). До конца XVII века такой науки (в современном смысле этого слова) еще не было, складывались лишь предпосылки для ее возникновения. В частности, накапливались эмпирические знания о характерных свойствах индивидуальных веществ (Джабир ибн Хайан) и методах испытания веществ (Плиний, Витрувий, Псевдо-Гебер). Еще в рамках греческой натурфилософии возникла гениальная догадка: все вещества имеют некоторый состав и структуру, разные вещества различаются по своему составу, причем в неизменных условиях состав веществ относительно постоянен и может быть каким-то образом познан (Эмпедокл и др.). Появились такие базовые для будущей науки «аналитическая химия» понятия, как «качество» и «количество», «анализ» и «синтез», «смесь» и «соединение» (Аристотель). Еще в эпоху Возрождения были созданы первые прописи методик анализа (Бирингуччо, Агрикола) и даже общие рекомендации по повышению точности результатов. Так, Эркер в 1574 г. рекомендовал всегда проводить холостой опыт и всегда усреднять результаты повторных измерений (анализов) [21]. Таким образом, период до конца XVII в. нельзя считать «ненаучным», это предыстория научной аналитики.

Таблица 4. Периодизация истории аналитической химии как науки

Периоды, годы	Содержание	Виднейшие аналитики	Место в системе наук
1. Предыстория (до 1660-х годов)	Накопление знаний о веществах. Появление базовых идей и понятий	Агрикола, Либавий, Глаубер	нет
2. Формирование науки об анализе	Открытие элементов и изучение их свойств. Систематизация эмпирических знаний о методах и объектах анализа. Создание классических химических методов и специальной терминологии	Бойль, Шееле, Бергман, Лавуазье, Гей-Люссак, Либих, Берцелиус, Мор, Фрезениус	Основная часть единой химической науки, затем важнейшая из химических наук
3. Формирование теоретических основ отдельных методов анализа (1890–1960-е гг.).	Теоретическое обоснование химических методов анализа. Создание и обоснование ряда физических методов. Теория органических реагентов. Формирование АХ как учебной дисциплины	Бунзен, Прегль, Файгель, Гейровский, Кольгоф, Шварценбах, М. Цвет, Н. Тананаев, В. Кузнецов, Н. Комарь, А. Бабко, И. Алимарин	Одна из химических наук
4. Создание общей теории анализа (после 1970-х гг.)	Развитие общеаналитических исследований, химической метрологии и хемотрики	Наши современники	Междисциплинарная наука

Понятно, что наука, которая рассматривает теоретические аспекты химического анализа, систематизирует и развивает его методы, должна сложиться позже, чем химический анализ как таковой. Но когда именно это произошло? Если рассматривать историю аналитической химии с учетом известных признаков самостоятельности частных наук [22], можно прийти к выводу, что период формирования

науки об анализе довольно длителен: с конца XVII до конца XIX века (от Р. Бойля до В. Оствальда). Этот период можно разделить на три подпериода:

- возникновение аналитической химии (конец XVII — начало XVIII вв.),
- превращение аналитической химии в особую отрасль химической науки (конец XVIII — середина XIX вв.),
- систематизация накопленных знаний (вторая половина XIX в.).

Возникновение аналитической химии как науки связывают с работами Р. Бойля, поскольку он сформулировал ее задачи (термин «аналитическая химия» Бойль не использовал), определил ряд базовых понятий («химический анализ», «элемент» и др.), целенаправленно разрабатывал, оптимизировал и изучал некоторые методики качественного и гравиметрического анализа, а также предложил новые способы химико-аналитических исследований. Можно указать следующие новшества: систематическое взвешивание пробы и реагентов, разделение компонентов пробы вплоть до индивидуальных веществ, применение специальных реагентов и посуды, коллективное выполнение предварительно планируемых экспериментов, публикация результатов в виде научных докладов, статей и книг. Последующие подпериоды также были ознаменованы важными достижениями, основное — систематизация эмпирических знаний об элементном составе важнейших веществ, о методах и методиках их анализа (Бергман, Лавуазье, Берцелиус и особенно Фрезениус).

Новый период развития нашей науки, начавшийся в 1890-е гг. в результате работ В. Оствальда и его школы, соответствует формированию теоретических основ отдельных методов анализа. В первую очередь — химических методов, научное обоснование которых стало возможно на основе достижений прежде всего физической химии. Аналитика в этот период выступала в качестве одной из химических наук, причем ее развитие несколько замедлилось. В этот период она нередко рассматривалась как наука, второстепенная по отношению к другим наукам, «обслуживающая» их.

Для современного периода, начавшегося в 1970–1980-е годы, характерно быстрое развитие математического аппарата аналитической химии, сближение нашей науки с метрологией, усиление связей с аналитической службой и, наконец, постепенный, еще далеко не завершенный процесс создания общей теории анализа. Современный период иногда считают ренессансом фундаментальной аналитики именно в качестве междисциплинарной науки.

Использование дополнительных критериев, например учета способа проведения научных исследований (табл. 5), подтверждает изложенную схему. Отметим, что историческое развитие нашей науки характеризуется изменением относительной роли исследований разного уровня, причем значимость общеаналитических исследований постепенно увеличивалась, о чем свидетельствуют и наукометрические данные. Интересно, что переходы от одного периода в истории АХ к другому, как правило, сопровождались «переоценкой ценностей» в ходе крупномасштабных и плодотворных дискуссий методологического характера [23]. Это согласуется с мнением известного историка М. В. Нечкиной, считавшей, что периодизация истории

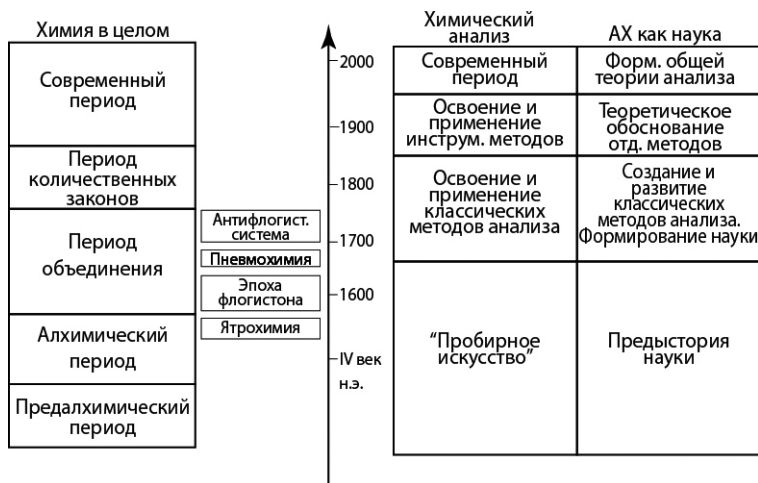


Рис. 5. Сопоставление периодизации истории химии в целом (по М. Джуа [5]) с предлагаемыми периодизациями истории химического анализа и аналитической химии как науки

Таблица 5. Особенности научных исследований в разные периоды развития аналитической химии

Период	Приоритетные уровни	Место проведения	Организация исследований	Способ исследований	Использование достижений других наук
1	—	—	—	Индивидуально	Философия, логика
2	Разработка частных методик	Частные лаборатории, университеты	Инициативные исследования	Группы аналитиков	Физическая и органическая химия, физика, математика
3	Развитие общепаналитических исследований	Университеты, НИИ, лаборатории крупных фирм	Заказные исследования, работа по грантам	Группы специалистов разного профиля	Физика, биология, медицина, математика, метрология, информатика

науки определяется не только изменением проблематики исследований, но и сменой концепций и методологии этих исследований (цит. по [24]).

Взаимосвязь и возможность объединения двух периодизаций. Описанные выше схемы исторического развития химического анализа как вида профессиональной деятельности (объектная периодизация) и аналитической химии как науки (субъектная периодизация) во многом близки. Несмотря на иные критерии, хронологические границы периодов в этих схемах примерно совпадают (ср. табл. 1 и табл. 4). Небольшое расхождение наблюдается лишь для границы между 2-м и 3-м периодами. Третий период в истории химического анализа начался в 1860–1870-х годах; в это время классические методы были уже созданы, систематизированы и широко применялись в лабораториях, возникли и первые «инструментальные» методы (Бунзен, Фирордт и другие). А третий этап в развитии нашей науки начался значительно позднее! Кажется, что знаменитая книга Оствальда «Научные основания аналитической химии» (1893), ознаменовавшая начало нового периода в истории АХ, запоздала примерно на 30 лет.