

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И МЕТРОЛОГИЯ: АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

УДК 006.9  
БАК 02.00.02

**Волынский А.Б.**, д.х.н., ООО "Газпром ВНИИГАЗ", A\_Volynskiy@vniigaz.gazprom.ru

Метрология не одно столетие шла рука об руку с аналитической химией (АХ). Однако распространение последних "достижений" метрологической науки на область АХ и передача разработки нормативно-технических документов в руки метрологических организаций в корне меняют оценку вклада метрологов в решение задач химического анализа.

Аналитическая химия – наука об определении химического состава веществ и отчасти их химического строения [1]. Ее основной инструмент – методика анализа – регламентирует условия измерения некоторой характеристики анализируемой пробы, например массы, оптической плотности, теплопроводности и т.д., которая пропорциональна величине, характеризующей химический состав данной пробы (обычно – концентрации определяемого элемента/соединения), и способ перехода от результата измерения к определяемому составу. В свою очередь, метрология – это наука об измерениях, методах и средствах обеспечения их единства и способах достижения требуемой точности [2]. Из сопоставления этих определений видно, что аналитическая химия и метрология находятся в тесном взаимодействии. Возможно, со временем порядок этого взаимодействия будет четко сформулирован к обоюдной пользе. Но в настоящее время и аналитики, и метрологи стараются "перетянуть одеяло на себя", причем метрологи в этом деле явно преуспевают больше. Однако "беда, коль пироги начнет печь сапожник, а сапоги тачать пирожник"...

## НЕМНОГО ИСТОРИИ

Начальной точкой современной метрологии считается 8 мая 1790 года, когда Учредительное собрание Франции приняло декрет о реформе системы мер и поручило Парижской академии наук разработать соответствующие предложения. Комиссия академии, руководимая Лагранжем, рекомендовала десятичное подразделение кратных и дольных единиц, а другая комиссия, в состав которой входил Лаплас, предложила принять в качестве единицы длины одну сорок миллионную часть земного меридиана. На основе этой единицы – метра – строилась вся система, получившая название метрической. Метрическая система с самого начала была задумана как международная. Ее единицы не совпадали ни с какими националь-

ными единицами, а наименования единиц и десятичных приставок были произведены от слов "мертвых" языков – латинского и древнегреческого. Метрическая система как обязательная была введена во Франции с 1 января 1840 года. 20 мая 1875 года ученые разных стран подписали Метрическую конвенцию, ставшую основой для унификации мер и расширения метрологической деятельности в международном масштабе [3].

АХ в какой-то степени можно считать первоосновой всей химии. Например, метод определения золота с помощью так называемого пробного, или пробирного, камня, описанный древнегреческим философом и естествоиспытателем Теофрастом в его произведении "О камнях", применяется до сих пор. Многочисленные открытия новых элементов в XVIII–XIX вв. были бы невозможны без применения типовых подходов АХ. В настоящее время контроль химического состава является обязательным этапом производства любой изготавливаемой в промышленных масштабах продукции.

Несмотря на эту давнюю и славную историю, где-то в 1970-х годах активно обсуждался вопрос, является ли АХ фундаментальной наукой? Действительно, многие методики анализа основаны на реакциях, изучаемых неорганической и органической химией, все шире применяются методы анализа, основанные на сугубо физических и биологических явлениях, и при реализации всех этих подходов активно используют наработки физической химии... Итогом дискуссии явилось заключение, что АХ – фундаментальная наука, поскольку у нее, во-первых, имеется своя область исследований – химический анализ, во-вторых, – специфический понятийный аппарат, в частности, чувствительность и предел определения. При этом метрология, отчасти сформированная на базе прикладных аспектов математической статистики, также является одной из составных частей АХ (рис.1).

## МЕТРОЛОГИЯ В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ

С тех пор многое изменилось. На смену "железному занавесу" советских времен пришло интегрирование российской экономики в мировую экономическую систему. При этом выяснилось, что за рубежом метрологии уделялось намного больше внимания, чем в СССР. В России появились и стали практически обязательными системы менеджмента качества, регламентируемые нормативными документами серии ISO 9000, аккредитация испытательных лабораторий и метрологическая аттестация методик анализа. Вместо привычных погрешностей появилось и стало обязательным для применения понятие "неопределенность" [4]. В конечном счете роль метрологии и метрологов в России существенно выросла. При этом, как всегда, не обошлось без поиска своих путей на проторенных в мире дорогах...

Лет 15 тому назад мне некоторое время довелось поработать в одном из многочисленных институтов Германской академии наук (в последнее время как-то позабылось, что структура российской науки в свое время была скопирована именно с передовой Германии). В соседней лаборатории работал штатный сотрудник института – метролог, чьи представленные на конференциях постеры украшали собой коридоры института. Это была чистая математика, из которой я смог уловить только направление исследований. В частности, он занимался оптимизацией алгоритмов обработки данных химического анализа. Конечная цель – минимизировать попадание на рынок продукции, чьи свойства не соответствуют необходимым требованиям, а также исключить отбраковку продукции, чьи свойства в пределах допустимых погрешностей этим требованиям соответствуют. Практическая ценность таких работ высока и достаточно очевидна – например, корректное определение сортности и, соответственно, стоимости крупной партии стали.

Возможно, что и в России проводят аналогичные исследования. Но некоторые из отечественных разработок в области метрологии вряд ли бы могли состояться в других странах. Один пример. В 2011–2012 годах в нашей лаборатории разрабатывали ГОСТ 33012 [5], посвященный методам анализа сжиженных углеводородных газов. Неудивительно, что наше внимание привлекла докторская диссертация [6] по близкой тематике, защищавшаяся по специальности 05.11.15 "Метрология и метрологическое обеспечение". Чистой математики в автореферате было немного, и изложенный материал оказался вполне доступным для понимания. Детальный анализ диссертации выходит за рамки данной статьи, поэтому остановимся только на некото-



Рис.1. Классический взгляд на аналитическую химию

рых аспектах ее научной ценности и практической значимости. Итак, научная ценность:

"10. Показано, что основной компонент ПГ (природного газа, здесь далее в цитате. – Прим. автора) – метан, являясь ценным УВ (углеводородным) топливом, одновременно является и основой для новых газохимических процессов, обеспечивая в перспективе неуклонный рост номенклатуры УВ продукции газовой отрасли, к которой относят не только УВГП (углеводородную газовую продукцию), но и метанол, уксусную кислоту, формальдегид, олефины, этилен и пропилен, метилтретбутиловый эфир, карбамид, аммиак, аммиачную селитру и многие другие продукты".

Практическая значимость: "9. Показано, что наиболее радикальным методом борьбы с  $H_2S$ -коррозией является удаление из УВ газа сероводорода и влаги..."

Хотя приведенные утверждения автора диссертации [6] представляются бесспорными, их новизна вызывает большие сомнения, так же как и принадлежность этих научных достижений к собственно метрологии.

## МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТЬ

Впрочем, отдельные неудачи случаются у представителей любых наук. Поэтому лучше остановимся на достижениях метрологической науки в целом. Одно из последних – концепция прослеживаемости [7] (см. врезку).

### МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТЬ СОГЛАСНО РМГ 29-2013

"9.2. Метрологическая прослеживаемость (metrological traceability): свойство результата измерения, в соответствии с которым результат может быть соотнесен с основой для сравнения через документированную непрерывную цепь калибровок, каждая из которых вносит вклад в неопределенность измерений".

Из примечаний: "Для подтверждения метрологической прослеживаемости ILAC (the International

Laboratory Accreditation Cooperation – Международное сотрудничество по аккредитации лабораторий. – Прим. автора) рассматривает следующие элементы: непрерывная цепь метрологической прослеживаемости к международным эталонам или национальным эталонам, документированная неопределенность измерений, документированная методика измерений, аккредитация на техническую компетентность, метрологическая прослеживаемость к СИ (средствам измерений. – Прим. автора) и интервалы между калибровками".

С точки зрения АХ и логики приведенные в [7] определения означают следующее. После приготовления любого стандартного образца (СО) его концентрацию необходимо определять (проверять) по градуировке на основе СО, концентрация которого в свое время была определена по градуировке на основе национального стандарта. Последний, в свою очередь, должен был проводиться через аналогичную процедуру с международным стандартом.

Как эту последовательность операций можно реализовать на практике? Для примера рассмотрим в качестве СО раствор, полученный переводением точной навески меди "особой чистоты" в фиксированный объем разбавленной азотной кислоты "особой чистоты" на предприятии фирмы Merck (США). Величина погрешности концентрации меди в данном растворе определяется главным образом точностью определения навески меди и конечного объема полученного раствора и находится в пределах сотых или тысячных долей процента. Согласно [7], предполагается определение этой концентрации с использованием градуировки, т.е. каким-либо относительным методом анализа (об абсолютных методах анализа, обладающих минимальными погрешностями определения, таких как гравиметрия и кулонометрия, речь не идет в принципе). Естественно, что каждое такое определение приведет к существенному увеличению величины погрешности концентрации стандартного образца, а также его стоимости. А можно еще задаться вопросом о стабильности концентрации растворов стандартных образцов при их хранении, неважно, национальные они или международные... Поэтому описанную процедуру на практике никто не реализует – это не то чтобы невыгодно, а просто невозможно.

Четко прописанной процедуры доказательства соблюдения метрологической прослеживаемости

в конкретной лаборатории я не нашел. Можно предположить, что таким доказательством являются протоколы проверок очередной представительной комиссией, которая засвидетельствует, что в паспорте лаборатории правильно прописаны процедуры взвешивания и определения точных объемов, а ответственные за выполнение этих операций сотрудники их знают и соблюдают...

Наконец, самое главное заключается в том, что концепция метрологической прослеживаемости концентраций не нужна в принципе. Предыдущими поколениями метрологов во всем цивилизованном мире отработана прослеживаемость единиц масс и объемов. Поэтому введение этого же понятия для концентраций базируется на предположении, что при переводе, например, 1,0000 г меди в 1,0000 дм<sup>3</sup> раствора в принципе возможно получение раствора с концентрацией, отличной от 1,0000 г/дм<sup>3</sup>.

Лет пять назад мне довелось на одной из конференций прослушать доклад о концепции метрологической прослеживаемости. Докладчик был в очевидном восторге от последних достижений своей науки. Я поинтересовался, как же мне теперь быть с моими результатами, при получении которых я широко применял различные СО, которые, увы, прослеживались только до их паспортов, – получается, они все неправильные? Полученный ответ меня восхитил: "Нет, они правильные. Но не совсем". Почему-то сразу вспомнились дела судейские: "Да, господа присяжные! Подсудимый крал! Но посмотрите, какой у него честный и открытый взгляд!"

Мне представляется, что разработка и введение в практику концепции метрологической прослеживаемости – яркая иллюстрация ухода, по меньшей мере частичного, современной метрологии со строго научных позиций. Данная концепция успешно

решила задачу, которой в действительности не было. Другое дело, если бы в высокорейтинговых научных журналах появились публикации о серьезных проблемах при аттестации СО в процессе межлабораторных исследований. Например, результаты анализов одних и тех же проб, выполненные с применением СО разных фирм, не сходились бы между собой. Тогда такая концепция стала бы реальным шагом вперед. А так – это в лучшем случае шаг вбок. Неудивительно, что аналитики часто без энтузиазма относятся к призывам метрологов активнее внедрять придуманные ими инновации...

### МЕТРОЛОГИЯ И РАЗРАБОТКА МЕТОДИК АНАЛИЗА

Основное направление работ химико-аналитической лаборатории ООО "Газпром ВНИИГАЗ" – разработка оригинальных методик анализа сырья и продукции газовой отрасли [8]. На их базе создано более 20 нормативно-технических документов (НТД) различного уровня, в том числе ГОСТ и ГОСТ Р. Почти все наши методики прошли метрологическую аттестацию в отделе известного российского метролога Ш.Р.Фаткудиновой (ФГУП "ВНИИМС"). Она и ее сотрудники хорошо знают аналитическую химию, что позволяло нам легко находить общий язык. Хотя некоторые требования метрологов представлялись нам чрезмерными и необоснованными, особенно когда поджимали сроки, в большинстве случаев изменения и дополнения, на которых настаивали коллеги, способствовали повышению качества НТД. Поэтому по прошествии времени это сотрудничество мы вспоминаем с уважением и благодарностью.

К сожалению, ситуация, когда при работе над общим проектом обязанности аналитиков и метрологов четко разделены, встречается далеко не всегда. Тем более что при желании границы между собственно метрологией и метрологическими аспектами АХ можно не разглядеть. Например, в учебнике [1], в разделе 1.2.1 "Структура современной аналитической химии", сказано: "Можно выделить три функции АХ как области знания: 1) решение общих вопросов анализа (например, развитие его метрологии); 2) разработка аналитических методов; 3) решение конкретных задач анализа..." С другой стороны, "измерение – получение количественной информации о мерах свойств объектов и явлений окружающего мира опытным путем (т. е. экспериментально)" [9]. С этой точки зрения проведение химического анализа также является измерением, а это уже область действия метрологии. В результате, в XXI веке метрологи

начали самостоятельно разрабатывать методики анализа, причем активной саморекламой достигли таких высот, что зачастую про АХ никто уже и не вспоминает.

Отличительной особенностью НТД, разработанных метрологами (либо при их активном участии), является повышенное внимание к процедуре математической обработки результатов химического анализа. При этом собственно методике проведения определения отводится второстепенное место. Лет десять тому назад мне довелось держать в руках НТД, описывающий методику определения тяжелых металлов в различных объектах методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии. Он содержал обширный перечень цитируемой нормативной литературы, описание необходимого оборудования и реактивов, а также большой раздел, посвященный метрологической обработке полученных результатов. А собственно методика анализа была изложена одной фразой: "Провести определение в соответствии с инструкцией к прибору". В лаборатории, аккредитованной на выполнение измерений в соответствии с данным НТД, при определении примесей в хлориде натрия получали заниженные на порядок результаты. Что поделаешь, в инструкции к прибору описаны общие приемы работы с чистыми растворами аналитов, а негативное влияние хлоридной матрицы в этом методе надо уметь устранять...

### ГОСТ Р 53367

Для большей конкретики рассмотрим ГОСТ Р 53367 [10], разработанный ФГУП "ВНИИМ им. Д.И.Менделеева". В значительной степени он основан на ISO 19739 [11]. Например, в обоих НТД имеется приложение с кратким описанием характеристик детекторов, которые могут быть использованы для определения серосодержащих соединений (ССС) в природном газе. В обоих НТД для выполнения этой задачи допускается применение самых разных хроматографических колонок и другого оборудования, причем условия определения могут варьироваться в широких пределах.

Любопытно, что, согласно приведенным в [10, 11] данным, метрологические характеристики определения примесей СССР в природном газе не зависят от конфигурации хроматографа и условий определения. Однако по другим показателям ГОСТ Р 53376 существенно уступает своему международному аналогу (табл.1). Например, неясно, почему диапазон определяемых концентраций СССР в [10] уменьшен более чем на порядок по сравнению с [11]. Тем более что для решения поставленной задачи допускается использовать десять (!) хро-

**Табл.1. Некоторые характеристики ГОСТ Р 53376 [10] и ISO 19739 [11]**

Характеристика	ISO 19739 [11]	ГОСТ Р 53376 [10]
Диапазон определяемых содержаний ССС	Различные значения для разных детекторов (0,5–600 мг ССС/м <sup>3</sup> ; 0,1–100 мг S/м <sup>3</sup> )	Для всех детекторов 1,0–50 мг ССС/м <sup>3</sup>
Расчет массовой концентрации общей серы	Нет	Да
Предел обнаружения	Не приведен	Не более 0,3 мг/м <sup>3</sup> при использовании любых детекторов
Метрологические характеристики	Повторяемость (в относительных и абсолютных единицах); относительная расширенная неопределенность	Относительная расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата, равном 2)
Правила округления результата	Нет	Да

матричных детекторов, в принципе позволяющих определять ССС в диапазоне от 10<sup>-5</sup>% (атомно-эмиссионный, хемилюминесцентный) до 100% (детектор по теплопроводности, ДТП).

Приводимый в [10] расчет суммарного содержания серы в природном газе подразумевает, что предложенная методика анализа позволяет определять в нем все ССС, что не соответствует действительности [12]. Предел обнаружения для ДТП (порядка 2 мг/м<sup>3</sup> [13]) намного хуже значения 0,3 мг/м<sup>3</sup>, указанного в [10] для всех детекторов. Мне довелось обсуждать ГОСТ Р 53376 с его авторами. На вопрос, каким образом ДТП сможет соответствовать заявленным характеристикам, было отвечено, что имелись в виду не серийные, а только находящиеся в разработке в настоящее время ДТП, которые будут характеризоваться очень высокой чувствительностью.

Наконец, в [10], в нарушение всех действующих нормативных документов по метрологии, например, ГОСТ Р ИСО 5725-1 [14], вместо общепринятого термина "параллельные измерения" применяют термин "последовательные измерения". Конечно, смысл документа от этого не меняется, но игнорирование действующих НТД не повышает доверия к [10] и уважения к его авторам... Подробное обсуждение недостатков ГОСТ Р 53376 можно найти в [12]. Некоторые другие нетривиальные подходы, которые ФГУП "ВНИИМ" развивает в своих нормативных документах, относящихся к методам анализа, рассмотрены нами в [15].

## АНАЛИЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Итак, все же, почему метрология – наука, которая сделала очень много для развития человечества, вдруг увлеклась сомнительными концепциями? Причин этому

несколько. Одна из них – финансирование современной науки, в котором большая роль отведена грантам на проведение исследований по конкретным темам. Хотя в развитых европейских странах в принципе можно обойтись и без них, поскольку имеется вполне достойное бюджетное финансирование, но это, скорее, исключение из правил. Для получения грантов при отсутствии перед наукой актуальных задач таковые приходится выдумывать. Если добавить к этому перспективу защиты диссертации и успешной карьеры в случае, если твоя придумка станет популярной, а также огромный арсенал рекламных средств для раскрутки чего угодно, в том числе и в науке, появление фейковых научных концепций становится просто неизбежным.

К тому же в современном мире значительная часть ученых превратилась из участников элитарного клуба, обеспечивающего прогрессивное развитие общества, в рядовых членов последнего. Справедливости ради надо отметить, что такие "ученые" были всегда, достаточно вспомнить тупоконечников и остроконечников Джонатана Свифта, "народного" академика Лысенко сотоварищи и т.д. И для них познание тайн природы является не жизненной целью, а средством обеспечения себе достойного уровня существования. При этом доля конъюнктурщиков в области катализа или органического синтеза относительно невелика – там сложно даже сделать вид, что ты в теме. Да и пахнет нехорошо. Другое дело – современная метрология. Достаточно выучить десяток модных определений и пяток несложных математических формул, и можно с гордым видом проводить обучение тех же аналитиков, сокрушаясь при этом их ограниченными интеллектуальными способностями...



Важным фактором является и неизбежный в современных условиях рост числа контролирующих и проверяющих организаций. Так что появление хоть каких-то оснований для расширения их числа будет поддержано. Коллега рассказывал о полностью автоматизированном заводе по производству промышленной взрывчатки, который строили при его участии лет десять назад. Персонал завода – два (!) человека: один контролирует подачу сырья, второй – включает/выключает технологические линии, а также вызывает ремонтников в случае необходимости. Так что автоматизация и компьютеризация приводят к высвобождению огромного числа людей, которых просто необходимо чем-то занять. А особую компетентность и значимость проверяющие придумают себе сами...

В заключение, конечно, хотелось бы найти и какие-либо предпосылки для позитивных сдвигов во взаимодействии между аналитиками и метрологами. Но уж слишком настораживают актуальные тренды. Недавно в одной из статей я встретил следующее выражение: "Проверка правильности аналитической схемы проведена с использованием стандартных образцов..." На

мой недоуменный вопрос, что такое "аналитическая схема", я получил следующий ответ: "Мы выбрали такой термин, так как не проводили комплексной метрологической оценки. Только тогда можно говорить о методике определения..." Если эта идея овладеет массами, в недалеком будущем нас ждут жестокие псевдонаучные дискуссии на тему: "Можно ли назвать это методикой определения или это только аналитическая схема? Была ли применена именно комплексная метрологическая оценка или все-таки не комплексная?" И, так как комплексная метрологическая оценка является прерогативой метрологов, именно они и станут разрабатывать "методики определения" на полностью законных основаниях. Содержащиеся в этих методиках методологические ошибки и просчеты можно будет не исправлять или затушевывать с помощью утонченной метрологической обработки полученных результатов – их попросту не заметят. Ну, а аналитическая химия со своими "аналитическими схемами" станет сугубо камерной наукой, решающей свои никому неизвестные и неинтересные задачи...

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Золотов Ю.А.** и др. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения. М.: Высшая школа, 1996. 383 с.
2. **Назаров В.Н., Карабегов М.А., Мамедов Р.К.** Основы метрологии и технического регулирования. Учебное пособие. СПб: СПбГУ ИТМО, 2008. 110 с.
3. **Мищенко С.В., Пономарев С.В., Пономарева Е.С., Евлахин Р.Н., Мозгова Г.В.** История метрологии, стандартизации, сертификации и управления качеством. Тамбов: ТГТУ, 2004. 112 с.
4. Guide to the expression of uncertainty in measurement. 2<sup>nd</sup> ed. Geneva: ISO, 1995. 101 p.
5. ГОСТ 33012-2014 (ISO 7941:1988). Пропан и бутан товарные. Определение углеводородного состава методом газовой хроматографии. М.: Стандартинформ, 2016. 58 с.
6. **Окрепилов М.В.** Разработка системы метрологического обеспечения оценки соответствия качества углеводородной продукции газовой отрасли современным требованиям. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. СПб: ВНИИМ, 2011. 39 с.
7. РМГ 29-2013. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения. М.: Стандартинформ, 2014. 60 с.
8. **Арыстанбекова С.А., Лапина М.С., Волынский А.Б.** Разработка нормативно-технической документации для газовой отрасли в химико-аналитической лаборатории "Газпром ВНИИГАЗ" // Лаборатория и производство. 2018. № 3. С. 116–121.
9. **Шишкин И.Ф.** Теоретическая метрология. Ч. 1. Общая теория измерений: учеб.-метод. комплекс. СПб: Изд-во СЗТУ, 2008. 189 с.
10. ГОСТ Р 53367-2009. Газ горючий природный. Определение серосодержащих компонентов хроматографическим методом. М.: Стандартинформ, 2010. 28 с.
11. ISO 19739:2004. Natural gas – Determination of sulfur compounds using gas chromatography. Geneva: ISO, 2005. 63 p.
12. Форум ANCHEM.RU [Электронный ресурс]. URL: <http://www.anchem.ru/forum/read.asp?id=10742> (дата обращения: 28.05.2019).
13. ЗАО СКБ "Хроматэк". Детекторы [Электронный ресурс]. URL: <http://chromatec.ru/products/main/units/detektors> (дата обращения: 30.09.2014).
14. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения. М.: Стандартинформ, 2002. 43 с.
15. **Арыстанбекова С.А., Волынский А.Б.** Сравнительная характеристика единиц концентрации применительно к стандартным образцам для газохроматографического анализа углеводородных проб // Стандартные образцы. 2014. № 4. С. 5–9.