

НАУКА ДОЛЖНА РЕШАТЬ МАСШТАБНЫЕ ЗАДАЧИ

Рассказывает председатель симпозиума "Кинетика и динамика обменных процессов", заведующий лабораторией физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии Института физической химии и электрохимии РАН им. А.Н.Фrumкина д.х.н. **Алексей Константинович Буряк**



Ни для кого не секрет, что более 70% всех химических анализов проводятся при помощи хроматографических методов. Среди технологий разделения веществ, как в промышленных, так и в лабораторных масштабах, хроматография удерживает несомненную пальму первенства. Вместе с тем, быстро развивающаяся наука ставит перед хроматографистами все новые задачи. Можно ли разделить близкие по поведению ионы? Можно ли точно идентифицировать все составляющие многокомпонентной смеси, например человеческой крови? Насколько низкие концентрации нежелательных примесей можно обнаружить в фармакологических препаратах?

О возможностях и проблемах современных хроматографических методов нам рассказал один из лучших отечественных специалистов в этой области, заведующий лабораторией физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии Института физической химии и электрохимии РАН Алексей Константинович Буряк.

Алексей Константинович, в чем практическое значение симпозиума "Кинетика и динамика обменных процессов" для современных фундаментальных исследований и прикладных работ?

Давайте вспомним историю. Изначально хроматография возникла как жидкостно-адсорб-

ционный процесс разделения при низком давлении, когда в начале XX века Михаил Семёнович Цвет проводил опыты по разделению растительных пигментов. Затем, в 1930-е годы, была открыта тонкослойная хроматография, а уже в 1950-е годы были присуждены первые Нобелевские премии за

разработки в области бумажной и газовой хроматографии. Разумеется, они достались не Михаилу Цвету, но были получены за достижения, основанные на его методе. В Советском Союзе широкое промышленное применение в первую очередь получила именно ионообменная хроматография. В то время

в стране массово развивалась атомная промышленность, для которой необходимо было разделение радиоактивных изотопов, близких друг к другу по составу. Ионнообменные процессы были одним из наиболее эффективных способов их разделения. Тогда в составе Академии наук СССР выделилась комиссия по хроматографии, которую возглавил Константин Васильевич Чмутов. Он был одним из пионеров применения полимерных сорбентов для разделения радиоактивных изотопов. Позднее комиссия была преобразована в Научный совет по хроматографии при Академии наук.

Одним из основных применений ионнообменной хроматографии стало разделение радиоактивных отходов, которые могли содержать огромное количество полезных продуктов – плутоний, америций, редкие изотопы урана и так далее. Этот вопрос неоднократно освещался и на данной конференции. В то время не умели получать стойкие полимерные сорбенты – при контакте с радиоактивными элементами они очень быстро теряли активность, утрачивали функциональные группы. К.В.Чмутов был одним из первых ученых, который давал химикам-синтетикам технические задания стабилизировать сорбенты путем введения необходимых функциональных групп.

Ионнообменные технологии получили широкое применение и в абсолютно мирных отраслях, таких как очистка воды. Для ряда процессов, в том числе в атомной промышленности, требуется абсолютно чистая вода, не содержащая даже примесей ионов. Такой

чистоты невозможно добиться простой перегонкой, даже двойной и тройной дистилляцией. Применяемые сейчас в современных лабораториях системы очистки воды содержат ионнообменные сорбенты. Раньше для очистки воды использовались технологии, где сорбент восстанавливали химическими реагентами – перед водоочистными станциями стояли огромные составы с хлоридом натрия, теперь этого нет. С моей точки зрения, это чудо,

доклады по тонкослойной хроматографии. Здесь встретились люди, работающие в разных направлениях, у которых появились общие темы для обсуждения – например, проблемы адсорбции. Удивляет, когда специалисты по ионнообменной хроматографии с особой осторожностью говорят, что у них сорбируется не эквивалентное количество, а большее. В то же время тем, кто использует элюентный режим, известно, что любой выход из равновес-

Совместное проведение двух научных форумов существенно расширило их научные рамки

когда можно разделить кислоту и соль или две соли, причем не мембранами, а именно за счет хроматографического процесса. Эти технологии реализуются на специальных сорбентах, где разделение достигается за счет правильного, продуманного ионнообменного процесса. В частности, широко используются сверхсшитые полистиролы, разработанные Вадимом Александровичем Даванковым, профессором Института элементоорганических соединений РАН.

Наша конференция "Иониты" как раз и посвящена проблемам современной ионнообменной хроматографии. Значимо, что конференция проводится совместно с симпозиумом "Кинетика и динамика обменных процессов", и на ней были представлены практически все виды хроматографии, в том числе и те, которые уже ушли из аналитической химии, например, фронтальная и вытеснительная хроматография. Были

новых условий может приводить к полимолекулярной сорбции. В любом случае совместное проведение двух научных форумов позволило существенно расширить их научные рамки и, в конечном счете, решать гораздо более масштабные задачи – как в плане фундаментальных исследований, так и чисто прикладные.

Конференции "Иониты" традиционно проходят в Воронеже, где проводилась первая конференция этой серии. Это – отражение заслуг воронежских ученых в области ионного обмена. Сейчас воронежскую школу по праву возглавляет Владимир Федорович Селеменев – известный ученый и организатор науки, председатель научного и организационного комитетов конференции. Благодаря его усилиям и слаженной работе всего Оргкомитета конференция прошла весьма успешно. Хочу поздравить его с 75-летием, дата которого, 20 октября 2014 года, практически совпадает

со временем проведения конференции, и пожелать ему здоровья и творческих успехов в научной и педагогической деятельности.

Вы не находите, что ионообменные процессы больше используются в промышленности, чем в хроматографии?

Действительно, исторически так сложилось, что ионообменные процессы больше используются в промышленности. Но у ионообменной хроматографии большие перспективы, прежде всего для разделения ионов разной валентности. Когда-то люди смеялись над тем, что нужно разделять ионы натрия и калия – их различали с помощью реактива Несслера. Хотя ионов в природе гораздо больше, экспериментаторы-ионообменщики почему-то все равно скептически относятся к представленным на конференции докладам теоретиков.

По итогам этой конференции, какие представленные технологии и методы вы бы отметили как наиболее перспективные и значимые для научных исследований?

Если говорить непосредственно об ионной хроматографии, это, конечно же, безреагентные методы на основе новых сорбентов, где варьируются и сама пористая структура, и функциональные группы. Как часто говорят, функционализация должна быть одновременно и химическая, и геометрическая. К примеру, морская вода – мощнейший ресурс, из которого при наличии правильных ионообменных технологий можно получить множество необходимых человечеству компонентов. За рубежом уже ведутся активные разработки сорбентов и методик для переработки морской воды.

Что касается конференции и симпозиума в целом, наибо-

лее значимым из всего представленного я считаю новое программное обеспечение, математическую базу хроматографических процессов. Это, прежде всего, аддитивные методы расчета хроматографических индексов удерживания, которые очень эффективно развивает Игорь Георгиевич Зенкевич. Он ввел молекулярно-динамические расчеты некоторых сложных параметров, которые дополняют классические индексы. В обработке результатов хроматографии также используются полуэмпирические молекулярно-статистические расчеты, которые базируются на работах Андрея Владимировича Киселева. Наконец, хочу отметить работы Анатолия Михайловича Долгоногова, который представил серию программ. Поскольку он работал в ионной хроматографии, основные его программы предназначены именно для нее, но есть и интересные разработки для газовой и жидкостной хроматографии. Теперь в нашей стране представлены все варианты идентификации для газовой и в большинстве случаев – для жидкостной хроматографии. Анатолий Михайлович фактически создал квантовую механику для хроматографии. Как ни удивительно, но он начал буквально с аддитивных схем и активно развивал свою модель. Сейчас он создал очень интересные алгоритмы моделирования, которые пытается применить даже к слабополярным фазам.

То есть наиболее важным из представленного на этой конференции вы считаете именно программные средства и методы математического моделирования?

Думаю, именно это. Хочу заметить, что расчеты с использованием программных средств важны не только при обработке получаемых результатов, но и при оптимизации хроматографического эксперимента еще до его проведения. С помощью расчетов можно подобрать оптимальные параметры разделения на уже имеющемся оборудовании или же предсказать, какой узел системы нужно

Это чудо, когда можно разделить кислоту и соль или две соли за счет хроматографического процесса

Я их всегда спрашиваю – а как быть, если там радиоактивные элементы? Как вы их экспериментально определите? А как вы различите разные степени окисления? Конечно, в будущем должны появиться хроматографические методы определения и разделения близких по составу ионов, кроме того, можно будет математически предсказывать их поведение в тех или иных хроматографических системах.

более значимым из всего представленного я считаю новое программное обеспечение, математическую базу хроматографических процессов. Это, прежде всего, аддитивные методы расчета хроматографических индексов удерживания, которые очень эффективно развивает Игорь Георгиевич Зенкевич. Он ввел молекулярно-динамические расчеты некоторых сложных параметров, которые дополняют клас-

заменить – какую колонку или какой детектор лучше всего использовать именно для данного образца. Предварительная оптимизация очень важна, поскольку хроматографический эксперимент все-таки дорогой – используются чистые газы, дорогостоящие сорбенты, элюенты. В западных странах оптимизация режима для микропрепаративного или полупрепаративного эксперимента привлекает большее внимание, чем даже изготовление новых сорбентов для колонок. Мы же пока недостаточно полно используем наши знания. Для газовой хроматографии описано более тысячи неподвижных жидких фаз, а в современной ГХ-МС используется всего две или три. Как было сказано в докладе Владимира Николаевича Сидельникова, достаточно переместить метильную группу в имидазольном фрагменте из метав орто-положение, изменится не только термическая стабильность сорбента, но и его полярность и селективность. Синтезировать такой модифицированный сорбент так же просто. Поэтому представленные на конференции программы, а также аналогичные программные продукты наконец-то дополнили хроматографию мощной математической базой. Хорошо, что все эти программы доступны и могут быть установлены на любой компьютер. Они достаточно мобильные. По сути, программа становится партнером хроматографиста. Правда, пока еще не до такой степени, чтобы отправить всех исследователей на отдых... Задачу все равно ставит и будет ставить человек.

На этой конференции вы представили сложную многокомпонентную хроматографическую систему, которая включала многомерную хроматографию и сразу несколько типов детек-

Представленные на конференции программы дополнили хроматографию мощной математической базой

торов, даже на основе ЯМР. Это своеобразный "прибор будущего". Насколько обосновано и технически осуществимо его создание?

Действительно, такой прибор предоставил бы максимально полную и точную информацию за один анализ, что сильно облегчило бы решение исследовательских задач. К сожалению, использовать сразу несколько детекторов сейчас затруднительно, и часто даже сами производители систем не до конца понимают технологические проблемы. Так, очень сложно направить поток из газового или жидкостного хроматографа одновременно в два детектора. Если пропускать поток последовательно через два детектора, первый из которых неразрушающий, возникнут погрешности в определении времен удерживания. Комбинирование и модификация хроматографических систем в России осложняется еще и тем, что практически нет отечественных изготовителей оборудования, и трудно наладить обратную связь с зарубежными производителями. В европейских странах прибор ставится на апробацию в университет или научное учреж-

дение, и туда может в любое время приехать представитель фирмы. Мы же покупаем готовые приборы, и производители часто недоумевают, что нам еще может быть нужно, когда

уже уплачены такие колоссальные средства. К счастью, сейчас появляются российские фирмы, где работают очень талантливые специалисты, создающие действительно новое оборудование с учетом конкретных пожеланий заказчика.

Получается, что в Европе такие комплексные хроматографические системы уже сконструированы и работают? А в России мешают финансовые и организационные сложности?

Нет, все же основная проблема в технологической нестыковке жидкостного хроматографа и масс-спектрометра. Ограничено число доступных методик ионизации, спектры малоинформативны. Альтернативой является двумерная хроматография в сочетании с двумерной масс-спектрометрией, о которой было упомянуто на данной конференции. Но там пока что тоже недостаточна воспроизводимость и не очень информативные спектры. Сегодня известны пять вариантов стыковки хроматографа и масс-спектрометра, и все они имеют определенную задержку, вызывающую неточности в определении времен удерживания.

Стыковка с детектором ЯМР еще сложнее – требуется введение дейтерированных реагентов, часто даже полная замена растворителей, что занимает огромное время и может сильно исказить результаты онлайн-анализов. Кроме того, для анализа методом ЯМР тре-

руемые вещества. Необходим и масс-спектрометрист, понимающий все процессы, происходящие в масс-спектрометре, способный настраивать многочисленные параметры современных приборов. Специалисты, обслуживающие такой комплексный прибор, должны

венная смерть. По законодательству ряда европейских стран, такие новые наркотики можно в минимальные сроки вносить в списки запрещенных и конфисковывать. В России они продаются бесконтрольно, поскольку у наркоконтроля нет соответствующей законодательной базы. Наши специалисты могли бы мгновенно распознать и выделить изоструктурный токсичный фрагмент, после чего напрямую внести в законодательство фразу, что все соединения, имеющие такой фрагмент, относятся к запрещенным препаратам. Под страхом уголовной ответственности это отобьет охоту синтезировать подобные соединения.

Когда человек создает какое-то новое знание, лучше него никто не знает, где это может быть применено

буются гораздо большие количества веществ, чем для масс-спектрометра. Но все эти проблемы достойны того, чтобы посвятить им усилия мирового сообщества.

Если бы такие сложные системы были созданы, на них должен был бы работать очень квалифицированный персонал, владеющий сразу всеми методиками?

Это должен быть не один человек, а коллектив, совместно решающий единую задачу и способный обсуждать ее с заказчиком. Сейчас на наших приборах работает, как правило, один оператор – или хроматографист, или физик масс-спектрометрист, который зачастую не совсем правильно представляет себе химические задачи. Это должен быть коллектив, в котором работали бы и хроматографист, хорошо знающий газовую и жидкостную хроматографию, и просто химик-синтетик, который бы правильно понял, насколько полно будет протекать ионизация, не будут ли на какой-то стадии разрушены анализи-

уметь объяснить заказчику, как нужно правильно подготавливаться к решению задачи. Например, чтобы он самостоятельно не проводил дериватизацию, которая могла бы привести к разрушению каких-то важных примесей. Или что нелогично проводить обессоливание определенных образцов в дорогой колонке. Такой подход вписывается в современные концепции центров коллективного пользования. Квалификация наших специалистов позволяет создать десятки таких центров – там, где это востребовано для научных и практических результатов.

Здесь надо особо отметить задачи судебной экспертизы. К сожалению, гигантское количество синтетических наркотиков успешно обходит все законодательные кордоны. Как рассказывают специалисты, приезжающие на наши конференции, каждые две-три недели появляется слегка модифицированный наркотик, который еще ужаснее классических, потому что неизвестны симптомы отравления и способы борьбы с ними. Может наступить мгно-

Сейчас одной из наиболее быстро развивающихся областей аналитики является медицина. Могут ли в медицине, в частности для анализов крови, быть применены ионообменные технологии?

Вообще говоря, жидкостная хроматография в сочетании с масс-спектрометрией стала рутинным исследовательским методом только благодаря тому, что с ее помощью можно на принципиально новом качественном уровне обнаруживать вещества в крови, в биологических жидкостях, контролировать продукты питания и лекарственных препараты. То есть этот метод можно использовать во всех областях, которые объединяются термином "науки о жизни" (life sciences). В Европе давно поняли, насколько это важно. Такие биомедицинские исследования неизбежно придут и в нашу страну. Пока для нас это дорого, не хватает квалифицированных специалистов, но это необходимо.

В каких организациях в современной России проводится основная часть исследований по профилю конференции "Иониты" – в университетах и государственных исследовательских институтах или скорее в частных и коммерческих организациях?

С моей точки зрения, наука и в России и за рубежом уходит в крупные фирмы, которые имеют ресурсы и, что главное, ставят очень интересные и масштабные задачи, привлекающие для исследователей. Не говоря уже о больших зарплатах, о прекрасном приборном парке. Крупные компании создают целые институты, в которых решаются масштабные практические задачи, например, научиться связывать углекислый газ и превратить его в биоразлагаемые пластиковые пакеты. Или наладить экологически чистое производство 95-го бензина, чтобы вокруг нефтеперерабатывающего завода была чистая атмосфера. Таких задач очень много. И для любого специалиста привлекательна возможность сказать, что он лично участвовал в решении столь серьезной практической задачи. Когда-то советская хроматографическая наука была востребована и пользовалась популярностью, потому что решались задачи обороноспособности, и мы в этом опережали весь мир. Поэтому, конечно, приятно, что ионообменная хроматография и сейчас у нас имеет такой высокий уровень.

Научный коллектив Института физической химии и электрохимии РАН, в котором вы работаете, занимается фундаментальными исследованиями. А когда и как ваши

разработки могут быть применены на практике?

Теоретическая работа всегда сложна для понимания. Вы же обратили внимание: выступает теоретик – все пьют кофе в холле. Новые теории зачастую с трудом воспринимают даже близкие коллеги.

Но когда человек создает какое-то новое знание, лучше него никто не знает, где это может быть применено. Резерфорда спросили, когда его модель атома будет использована? Он ответил: "наверное, никогда, ну, может быть, лет через сто". Этот пример – исключение, которое подтверждает правило. На самом деле, человек, создавший что-то новое, очень хорошо представляет, для чего это можно использо-

вать аналитикам, работающим в отделах контроля, для проверки качества нейтрализации. Такие работы действительно выполнены в нашем институте и защищены патентами совместно с организациями, которые уполномочены решать эти задачи непосредственно на космодромах и полях падений.

Под вашим руководством работает множество молодых специалистов, аспирантов и студентов. Есть ли у них четкое представление, что именно они разрабатывают и как это может быть применено? Не возникает ли у них желание уйти в коммерческие организации?

Мы стараемся приглашать людей, которые занимаются хроматографией уже со вто-

Академия наук всегда активно сотрудничала с промышленностью

вать. Мы не оторваны от прикладных исследований. Академия наук всегда активно сотрудничала с промышленностью – и с гражданской, и с оборонной. В Институте физической химии и электрохимии РАН много прикладных работ, в том числе по специальным тематикам. Например, если научиться разделять продукты трансформации несимметричного диметилгидразина, токсичного компонента ракетного топлива, можно легко создавать методики для нейтрализации его утечек в различных средах. Можно научиться экологически безопасно утилизировать конструкционные материалы космических аппаратов и разработанные методики пере-

рого или третьего курса вузов, где есть хроматографические кафедры. Они уже работали в каких-то областях хроматографии, слушали спецкурсы преподавателей, которые всю жизнь посвятили хроматографии, четко представляют поставленные цели.

Конечно, молодые ученые находятся в достаточно тяжелом финансовом положении – ни достойной зарплаты, ни квартиры, ни определенного ответа, когда будет восстановлен престиж науки. К сожалению, наши научные институты не могут обеспечить финансирование на уровне коммерческих организаций. Тем не менее, даже в такой сложной ситуации есть молодые ребята,

которые действительно заинтересованы фундаментальными исследованиями, хотят заниматься академической наукой.

Насколько сильно ваши исследования зависят от государственного финансирования? Повлияла ли на них проведенная реформа РАН?

Нет уверенности, что даже при наличии больших денег теоретик сможет сделать значительное изобретение, строго уложившись в три года, на которые выделены деньги. Не знаю, как ФАНО будет решать проблему повышения финансирования. Идут разговоры, что к 2018 году этот вопрос как-то решится, но

настолько бурно, что общество не в состоянии это переварить. Наша конференция интересна тем, кто работает в ионном обмене, хроматографии, масс-спектрометрии, и наши специалисты способны оценить высокую степень научного прогресса за последние годы. Но обществу надо превратить наши разработки, грубо говоря, в общественно полезный продукт. Это сложно. Это специальная работа, которая когда-то выполнялась прикладными институтами, закрывшимися в стране в 1990-е годы. Сейчас эту роль на себя пытаются взять институты при крупных коммерческих фирмах, о которых я говорил. Но технологии должны быть доступны не только самим фирмам-разработчикам. С моей точки зрения, в этом процессе должна быть ведущая роль государства, нужна гибкая государственная политика, внедряющая разработки в промышленность, чтобы они могли как можно скорее и в полном объеме приносить пользу нашим согражданам.

Спасибо за интересный рассказ.

С А.К.Буряком беседовал С.С.Жохов

Наука развивается настолько бурно, что общество не в состоянии это переварить

Про реформу РАН пока говорить рано, потому что она только началась. В связи с тем, что был объявлен годичный мораторий, даже трудно сказать, началась ли она вообще. От этой неопределенности больше всего страдают администрации институтов – вводятся новые виды отчетности. В рамках реформы создан Российский научный фонд, который выделил относительно большие гранты, и, разумеется, не всем ученым. Хотя я думаю, что именно для фундаментальных исследований грантовый подход не совсем правильный.

здесь уместна цитата из классики: "жаль только – жить в эту пору прекрасную...". Это действительно сложная проблема, в том числе и для Правительства Российской Федерации.

Нет ли каких-либо возможностей привлечь финансирование со стороны европейских государств? Наладить международное сотрудничество?

Возможности есть, все это делается. Но во всем мире сейчас тенденция к снижению объема исследований, не только фундаментальных, но и прикладных. Наука развивается

XXXII Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике

17–20 ноября 2014 года в пансионате "Березки" (Московская обл.) состоится XXXII Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике. Он посвящен общим вопросам химической кинетики, химической динамики и реакционной способности. Этот симпозиум – для всех независимо от возраста, но в программе при-

оритет отдан молодым ученым, аспирантам и студентам всех научных центров и учреждений России.

В программу конференции включены пленарные и устные доклады, краткие устные сообщения. Для участия с пленарными докладами Оргкомитетом приглашены ведущие

российские ученые, работающие в области химической кинетики и катализа.

Председатель программного комитета – академик А.Л.Бучаченко, председатель Оргкомитета – д.х.н., профессор М.Я. Мельников

Источник: <http://www.chem.msu.ru/rus/ChemKin/2014/welcome.html>