

ПЛАНЕТАРНАЯ ЦЕНТРИФУГА: ОТ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ДО АНАЛИЗА АНТИЧНОГО СВИНЦА

Рассказывает заведующий лабораторией разделения и концентрирования в химической диагностике функциональных материалов и объектов окружающей среды, д.х.н. **Петр Сергеевич Федотов**



НИТУ "МИСиС" является одним из наиболее динамично развивающихся научно-образовательных центров России. По итогам 2014 года он вошел в сотню лучших университетов стран БРИКС и в число лучших учебных заведений мира по версии основного образовательного рейтинга QS. В рамках федерального проекта по повышению конкурентной позиции ведущих российских университетов на глобальном рынке образовательных услуг и исследовательских программ здесь два года назад была организована лаборатория разделения и концентрирования в химической диагностике функциональных материалов и объектов окружающей среды.

Одна из основных задач лаборатории – развитие методов анализа на основе разделения веществ во вращающейся спиральной колонке с помощью планетарной центрифуги. Об исследованиях, проводимых лабораторией, полученных результатах и дальнейших перспективах работы рассказывает заведующий лабораторией разделения и концентрирования в химической диагностике функциональных материалов и объектов окружающей среды, доктор химических наук Петр Сергеевич Федотов.

Петр Сергеевич, с какой целью в НИТУ "МИСиС" была создана лаборатория разделения и концентрирования в химической диагностике функциональных материалов и объектов окружающей среды?

Мы достаточно молоды – лаборатория была создана в НИТУ МИСиС всего два года назад. Она была организована благодаря программе "Проект 5-100", цель которой в том, чтобы не менее пяти ведущих российских университетов вошли в первую сотню мировых рейтингов вузов к 2020 году. Программа стартовала в 2013 году, сейчас она, к сожалению, заканчивается. Был объявлен конкурс на создание перспективных лабораторий для "повышения конкурентоспособности ведущих российских

университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров". Занимаясь развитием методов разделения веществ с использованием планетарных центрифуг в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), мы подали заявку и, к нашему удивлению, выиграли.

А ведь победа в таком конкурсе казалась почти невероятной. Но наш проект получил поддержку, очень весомый на тот момент грант, позволивший практически с нуля оснастить лабораторию для проведения исследований. МИСиС сделал нам подарок – полностью отремонтировал помещение, всего за несколько месяцев. Было приобретено необходимое оборудование: от лабораторной мебели и

химической посуды до аналитического оборудования, включая масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7900 для элементного анализа, спектрофотометр Thermo Scientific для детектирования частиц в элюате колонки в режиме онлайн, лазерный анализатор частиц Shimadzu, позволяющий определить их размер на основе метода статического светорассеяния. И, конечно, в лаборатории есть несколько планетарных центрифуг, изготовленных специально по нашим ТЗ Институтом аналитического приборостроения РАН.

Лаборатория работает в нескольких направлениях. Первая и самая важная задача, которая решается нашей научной командой, это создание новых методов разделения, исследова-

Доктор химических наук Петр Сергеевич Федотов, ведущий научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), ученый секретарь Национального комитета российских химиков, президент Отделения "Химия и окружающая среда" Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК).

Область научных интересов П.С.Федотова связана с созданием и развитием методов разделения, концентрирования и фракционирования нано- и микрочастиц функциональных материалов и объектов окружающей среды. Им развита теория жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой (ЖХСНФ), исследованы особенности массопереноса при концентрировании и разделении элементов в системах жидкость-жидкость. Цикл работ П.С.Федотова, посвященных ЖХСНФ редких и редкоземельных элементов, отмечен премией МАИК "Наука".

П.С.Федотов впервые предложил метод динамического фракционирования различных по физико-химической подвижности экологически опасных форм тяжелых металлов, мышьяка и

селена в почвах и донных отложениях, основанный на использовании вращающихся спиральных колонок (ВСК) оригинальной конструкции. Его работы в данном направлении отмечены Американским агентством по защите окружающей среды как важное достижение в области анализа почв и донных отложений.

П.С.Федотовым сформулированы основы нового метода проточного фракционирования нано- и микрочастиц в поперечном силовом поле в ВСК. Найдены и оптимизированы условия разделения природных частиц несферической формы, что использовано при фракционировании почв в соответствии с их гранулометрическим составом. Впервые выделены весовые (пригодные для дальнейшего количественного анализа) фракции нано-, субмикро- и микрочастиц из образцов уличной пыли – аналогичных работ в мире пока нет.

В 2014 году П.С.Федотов, победив в международном открытом конкурсе на получение грантов НИТУ "МИСиС" в рамках программы "Проект 5-100", организовал лабораторию разделения и концентрирования в химической диагностике функциональных материалов и объектов окружающей среды.

ния и анализа нано- и микро- частиц. В ее решении в основном лежит использование процессов, протекающих во вращающейся спиральной колонке в планетарной центрифуге. Второе магистральное направление исследований – развитие комбинированных методов химической диагностики функциональных материалов и объектов окружающей среды.

В чем особенность использования планетарной центрифуги и какие методы могут быть реализованы на ее основе?

Планетарная центрифуга является основным инструментом в наших исследованиях. Собственно, сам метод хроматографии на основе планетарной центрифуги был впервые пред-

ложен американским ученым японского происхождения И.Ито (Dr. Yoichiro Ito) в 1966 году. Он назвал его противоточной хроматографией (countercurrent chromatography). В России она больше известна как жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой (ЖХСНФ). Это название более точно отражает процессы, происходящие в колонке, но отличается от оригинального названия тем, что приводит к терминологической путанице.

Как устроена планетарная центрифуга? Представьте барабан, на который спирально намотана трубка, служащая разделительной колонкой и сделанная чаще всего из тефлона (но она может быть и из других материалов, в том числе, металличе-

ской). Барабан вращается вокруг собственной оси, а та, в свою очередь, – вокруг оси центральной, то есть как планета вокруг Солнца. Особенность такой конструкции – в ней нет вращающихся соединений, подводящие капилляры висят свободной петлей и за счет планетарного движения последовательно сплетаются и расплетаются при каждом обороте, но не перекручиваются.

В результате вращения центрифуги внутри колонки возникает сложное симметричное силовое поле. Если пространство трубки заполнить некоторой жидкостью (например, водой) и при вращении начать подавать туда другую жидкость, несмешиваемую с первой (например, углеводороды – гексан, бензин), то часть первой жидкости, конечно,



Планетарная центрифуга с вращающейся спиральной колонкой (ИАП РАН)



Вращающаяся спиральная колонка

вытеснится, но то, что задержится, останется там на долгие часы, удерживаемое центробежными силами. Взаимодействие вводимых в колонку разделяемых веществ с такой двухфазной жидкостной системой превращается в основанный на экстракции хроматографический процесс, в котором неподвижная фаза находится в свободном состоянии – без носителя. Это, собственно, и отличает ЖХСНФ от традиционной экстракционной хроматографии.

По эффективности этот метод, конечно, уступает ВЭЖХ, но

зато обеспечивает уникальную емкость колонки, которая не забивается даже при удерживании внутри нее до 80% неподвижной фазы. Убить колонку какой-нибудь вытяжкой из растений, как это случается в высокоэффективной жидкостной хроматографии, практически невозможно. Поэтому ЖХСНФ чаще всего используется для полупрепаративного и препаративного выделения и очистки биологически активных веществ, лекарственных препаратов.

Этот метод очень интересный, он активно развивается, раз в два года проводится международная конференция The International Conference on Countercurrent Chromatography. Работы в этом направлении велись и в ряде российских академических институтов, прежде всего, в ГЕОХИ РАН.

Другой метод, реализуемый с помощью планетарных центрифуг, состоит в том, что под действием силового поля возможно удерживать внутри колонки не только жидкости, но и твердые образцы – порошок, почву, илы, донные отложения. А далее путем последовательного экстрагирования или

выщелачивания извлекать из них различные целевые вещества, фракционировать формы элементов*. Этот метод был предложен в ГЕОХИ РАН и развивался нами совместно с коллегами из лейпцигского Центра окружающей среды (Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ), что отражено в десятках публикаций. Особо отмечу, с начала 2000-х годов было предложено всего три новых метода динамического (проточного) выщелачивания-экстрагирования, и один из них – наш.

Однако мы не остановились и пошли дальше, предложив еще один метод. Если внутри колонки возможно удерживать образец с суспензией, то почему бы не попробовать его поделить на фракции по массе и размеру частиц, подобрав подходящие условия проведения эксперимента (скорость вращения ротора, скорость потока подвижной фазы)? Ведь условия удержания частиц в колонке зависят от их формы и массы, и подбирая, например, скорость вращения, можно фракционировать частицы. Этот подход относится уже совсем к другой группе методов – не экстракционным, а к проточному фракционированию частиц в поперечном силовом поле (ПФП). В классическом варианте метод ПФП (field flow fractionation – FFF) был разработан американским ученым Дж.Гиддингсом (J. Calvin Giddings). В последние годы предложенный им подход активно развивается в направлении создания гибридных систем разделения и анализа. Однако их ограничение состоит в том, что при всей высокой эффективности процесса разделения оно происходит в длин-

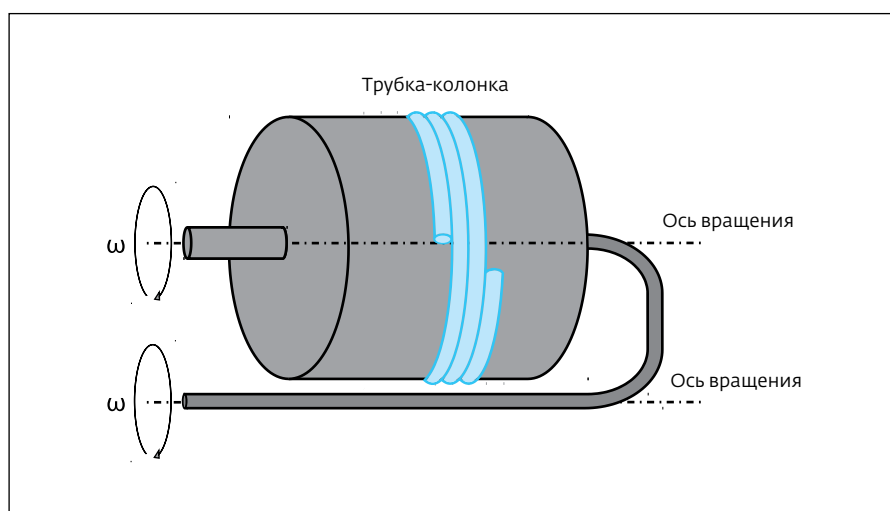
* Термин используется в соответствии с рекомендациями ИЮПАК.

ном узком щелевидном канале, и, соответственно, загрузка образца не может превышать миллиграмма. Это создает потенциальные проблемы с представительностью полученных таким образом результатов – может просто не хватить чувствительности последующих методов анализа. И уж, конечно, никакой речи не идет о применении этого метода для препаративного выделения.

В случае планетарной центрифуги такого ограничения нет. Ведь колонка в планетарной центрифуге – это не капилляр, а достаточно большая трубка. Мы используем колонки объемом 20 мл, но это вовсе не предел. Скажем, английские коллеги используют для очистки и препаративного выделения веществ центрифуги с колонками общим объемом до 10 л (две многослойные колонки по 5 л). Поэтому, несколько потеряв по сравнению с классическим ПФП в эффективности фракционирования, наш подход позволяет повысить представительность пробы и нарабатывать в нужном нам количестве фракции пыли, почвы, геологических образцов, функциональных материалов и т.п. для их последующего анализа. Тем самым расширяется горизонт практического применения метода. И это является его главным преимуществом.

Какие задачи решает лаборатория с помощью этих методов?

Как я уже отметил, первая задача – это создание новых методов разделения, исследования и анализа нано- и микрочастиц. Надо сказать, что хотя приставка нано- стала чрезвычайно модной в последние годы, наночастицы появились не вчера и не позавчера. Они являются составной частью глинистых минералов, пепла,



Принципиальная схема вращающейся спиральной колонки

пыли и всегда были частью среды, окружающей человека. В последнее время производятся тонны синтетических частиц. Соответственно, значительно возросла важность изучения наночастиц: в окружающей среде – для оценки их экологической безопасности, в промышленности – для изучения и прогнозирования свойств новых функциональных материалов. Казалось бы, методов анализа наночастиц должно быть много. На самом деле все обстоит не так, здесь много нерешенных задач, поэтому мы и занимаемся данной проблемой как одной из основных.

Почему важно уметь изучать наночастицы? Возьмем, к примеру, Москву. В ней, как в большом мегаполисе, пыль в воздухе содержится в весьма высокой концентрации и имеет как естественное происхождение (например, фрагменты почвы), так и искусственное, антропогенное. При этом она состоит из нано- (10^{-9} – 10^{-7} м), субмикро- (10^{-7} – 10^{-6} м) и микрочастиц (10^{-6} – 10^{-4} м). Чем меньше размер, тем выше их летучесть и проникающая способность, тем более развитой является поверхность и выше способность сорбировать

на себе химические элементы и их соединения, включая токсичные. И если микрочастицы, как наиболее крупные из перечисленных, оседают и лежат достаточно спокойно, то наночастицы при малейшем движении воздуха поднимаются, летят и попадают в органы дыхания человека, в том числе в нижние доли легких. Иначе говоря, по сути, они могут выполнять роль транспорта опасных веществ в человеческий организм. Поэтому для оценки экологического состояния современного мегаполиса важно уметь такие частицы извлекать и исследовать.

Но как ни удивительно, до сих пор этим никто не занимался. Микрочастицы – да, выделяли: существует множество публикаций на эту тему. Но в них все, что менее 2 мкм, рассматривается как объединенная фракция, потому что для ее разделения традиционные седиментационные методы анализа практически бессильны. Однако используемый нами метод проточного фракционирования частиц во вращающейся спиральной колонке в поперечном поле сил позволил решить данную задачу.

В частности, нам впервые в мире удалось выделить весовые (т.е. пригодные для дальнейшего количественного анализа) фракции нано-, субмикро- и микро-частиц из образцов уличной пыли, изучить их, сделать количественный элементный анализ. И оказалось, что хотя доля таких частиц мала – 0,01-0,02% от общего количества – однако концентрация, например, токсичных металлов на них может быть на порядок, а то и на два выше, чем в целом в образце. К примеру, если в общем анализе пыли обнаруживается содержание кадмия 10 мг/кг, то во фракции наночастиц его концентрация может достигать до 100 и даже 500 мг/кг.

В целом, тема нанобезопасности сегодня, можно сказать, модная. Тем не менее изучена эта область явно недостаточно. Даже

тывать и определять элементный состав монодисперсных стандартных образцов частиц. В перспективе – масштабирование процесса фракционирования полидисперсных смесей частиц, что чрезвычайно важно для получения узкодисперсных фракций порошковых материалов. Например, недавно к нам обратились коллеги из Нижнего Новгорода, которым нужно разделять по размеру производимые ими порошки карбида вольфрама. Метод вполне подходит для этой задачи.

Кроме того, метод ПФП был использован для подбора и оптимизации условий разделения природных частиц несферической формы. Это позволило, в частности, фракционировать образцы почв в соответствии с их гранулометрическим составом. Ведь поведение частиц вну-

ных ресурсов сегодня все чаще говорят об извлечении полезных компонентов, в том числе драгоценных, редких металлов из вторичного сырья и отходов техногенного происхождения. Проблема в том, что отходы, вторичное сырье – это, как правило, многокомпонентные системы, часто неизвестного состава, со сложной матрицей и крайне низким содержанием целевых веществ. И даже самые современные инструментальные аналитические методы далеко не всегда позволяют определять малые количества интересующих нас компонентов, как токсичных, так и полезных. Поэтому кардинальным решением для повышения надежности анализа, его статистических характеристик является предварительное извлечение определяемых веществ из образца. Поэтому мы и говорим о сочетании методов разделения и концентрирования с методами дальнейшего инструментального определения, то есть о комбинированных методах анализа.

Это очень сложная задача, но наша научная команда объединяет специалистов из разных областей и даже разных институтов. Так, совершенствованием сорбционных методов для селективного извлечения целевых веществ из сложных многокомпонентных матриц занимаются работающие у нас сотрудники "Гиредмет" ГНЦ РФ. Это тематика традиционна для "Гиредмет", там накоплен бесценный опыт по синтезу сорбентов для избирательного выделения высокоочищенных редкоземельных элементов из отходов и функциональных материалов. Большую помощь в работе оказывают такие известные химики-аналитики, как член-корр. РАН

Наша первая задача – создание новых методов разделения, исследования и анализа нано- и микрочастиц

в толстых зарубежных книгах по нанобезопасности не содержится однозначных выводов: насколько опасны наночастицы, можно ли с ними спокойно жить? И ответ на этот вопрос начинается с того, что должен быть надежный и достоверный метод их выделения и количественного анализа. Поэтому наши исследования столь важны, и мы надеемся, что предложенный нами метод будет иметь не только научный отклик, но и войдет в аналитическую практику.

Мы также показали принципиальную возможность нараба-

три трубки в потоке жидкости под действием сложного силового поля зависит не только от их размера, но также от плотности и формы. И именно поэтому, варьируя скорости элюирования и вращения ротора центрифуги, возможно подобрать и оптимизировать условия, позволяющие получать узкоразмерные фракции по всем трем названным параметрам.

Наше второе магистральное направление исследований – развитие комбинированных методов химической диагностики. В связи с истощением естествен-

Ю.А.Карпов и Б.Я.Спиваков. Мы активно участвуем в международных проектах, в частности, по линии ИЮПАК*, где я являюсь президентом Отделения "Химия и окружающая среда". Наша лаборатория имеет тесные связи и ведет совместные исследования с коллегами из Университета Брюнеля (Brunel University) в Великобритании и французского Университета г. По (Université de Pau et des Pays de l'Adour).

Мы проводим ряд других интересных исследований. Помимо городской пыли, мы также исследовали вулканический пепел, который после извержения вулканов разносится по всему миру и при этом собирает на себе все промышленные выбросы, способствует их миграции. По этой теме у нас уже есть ряд интересных публикаций, но в целом к ней мы только приступаем.

Также мы активно и успешно сотрудничаем с коллегами из МИСиС, которые занимаются синтезом и исследованием наноматериалов для медицинских и биологических задач, в том числе для целевой доставки лекарств в организме. В данном случае мы решаем проблему разделения синтетических полидисперсных смесей на узкодисперсные фракции. В том же направлении мы ведем работы и по второй важнейшей тематике МИСиС – по фракционированию нано- и микрочастиц функциональных материалов, в том числе порошков, перспективных для использования в аддитивных технологиях. Это важно, поскольку конечные свойства продукции очень сильно зависят от разме-

ров частиц, из которых ее получают.

Развиваются у нас и комбинированные методы анализа различных элементов из сложных образцов. Мы уже получили один патент, поданы две заявки на изобретение, в основу

новок. Его добывают с затонувших кораблей, и ценится он на вес золота. Его главное достоинство – он не загрязнен радионуклидами после множества испытаний ядерного оружия в 20 веке. По техническим требованиям допустимое содержа-

К концу 2016 года мы надеемся предложить свою методику оценки ультраследовых количеств примесных элементов

которых положены новые способы сорбционного выделения. А в целом только за 2015 год сотрудниками лаборатории опубликовано 15 статей, сделано множество докладов на различных конференциях.

В каком направлении вы планируете дальнейшее развитие исследований?

Конечно, мы продолжим работы по совершенствованию методов разделения и концентрирования микроэлементов, микро- и наночастиц. Это касается, как применения ЖХСНФ и ПФП, так и разработки новых органических сорбентов для выделения благородных и редкоземельных дисперсных элементов-прекурсоров функциональных материалов. Кроме того, как ближайшая интересная перспектива просматриваются совместные работы с коллегами из Объединенного института ядерных исследований в Дубне по анализу античного свинца. Именно этот материал оказывается необходимым для создания ряда уста-

ние примесей в таком свинце (тех же тория, урана) не должно превышать ультраследовых количеств (на уровне $10^{-10}\%$). Это выходит за пределы чувствительности даже масс-спектрометрии и потому решается лишь путем применения комбинированных методов выделения и анализа. Мы предполагаем использовать жидкостную хроматографию со свободной неподвижной фазой в сочетании с атомно-эмиссионными, атомно-абсорбционными и масс-спектральными методами неорганического анализа с улучшенными метрологическими характеристиками. И уже к концу 2016 года надеемся предложить свою методику оценки исчезающе малых количеств примесных элементов, причем не только в свинце, но и в меди, германии.

Конечно, это только одно из возможных направлений. Не забывайте, лаборатории всего два года, у нас все еще впереди.

Спасибо за интересный рассказ.

С.П.С.Федотовым беседовали
К.Гордеев и О.Шахнович

* Международный союз теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC).