



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Объединенная комиссия по хроматографии
Научных советов по аналитической и физической химии
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

ОТЕЧЕСТВЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ОТ ОТКРЫТИЯ ДО НАШИХ ДНЕЙ

(К 150-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ М.С. ЦВЕТА)

Ответственные редакторы:

д.х.н. В.А. Даванков

чл.-корр. РАН А.К. Буряк

чл.-корр. РАН О.А. Шпигун

МОСКВА
2025

УДК 543.544
ББК 24.5
О 82

Ответственные редакторы:

д.х.н. В.А. Даванков,

чл.-корр. РАН А.К. Буряк и О.А. Шпигун

Редакторы-составители, авторы статей:

Я.И. Яшин, Л.Н. Коломиец, Е.В. Рыбакова

Научный редактор:

д.х.н., профессор О.П. Паренаго

Отечественная хроматография от открытия до наших дней. М.: ИФХЭ
РАН, 2025. 576 с.

Настоящее издание включает в себя оригинальные научные и научно-популярные статьи, написанные для данного сборника, а также публикации разных лет, посвященные истории открытия хроматографии выдающимся русским ученым Михаилом Семеновичем Цветом, развитию различных направлений метода, научным школам и выдающимся отечественным ученым, внесшим существенный вклад в хроматографию. Сборник содержит разделы: У истоков метода, Достижения отечественной хроматографии, Научные центры и лаборатории, Лица российской хроматографии и Методы и технологии.

Это уникальное издание рассчитано на широкий круг читателей, интересующихся историей замечательного открытия XX века – хроматографии, биографиями и научными достижениями крупнейших советских и российских хроматографистов, а также научных школ СССР и России, историей химических наук в целом.

Editors-in-Chief:

Dr.Sc. V.A. Davankov,

Corr.members of RAS A.K. Buryak. O.A. Shpigun

Compiler-editors:

Y.I. Yashin, L.N. Kolomiets, E.V. Rybakova

Scientific editor:

O.P. Parenago

Russian chromatography from discovery to the present day. Moscow: IPCE
RAS, 2025. 576 p.

This edition includes original scientific and popular science articles, both specially written for this collection, and publications of different years, devoted to the history of discovery of the chromatography by the outstanding Russian scientist Mikhail Tsvet and to the development of different directions of the method, scientific schools and prominent Russian chromatographers who made significant contributions to chromatography. The collection contains three sections: At the origins of the method, Achievements of the Russian chromatography, Scientific centers and laboratories, Faces of Russian Chromatography and Methods and Technologies.

This unique publication is designed for a wide range of readers interested in the history of the outstanding discovery of the 20th century - chromatography, biographies and scientific contribution of the main scientists and scientific schools of the USSR and Russia, the history of chemical sciences in general.

ISBN 978-5-907645-68-4

© Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, 2024
© Коллектив авторов, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие авторов.....	7
Что такое ХРОМАТОГРАФИЯ?.....	10
Перспективы хроматографии в Российской Федерации в 21 веке...	14
Высказывания о хроматографии.....	19
Глава I. У истоков метода.....	20
Основные даты жизни и деятельности М.С. Цвета.....	21
Список публикаций М.С.Цвета (M.Tswett).....	25
Судьба открытия и научных предвидений М.С.Цвета.....	32
150 лет со дня рождения основателя хроматографии М. С. Цвета	39
Творчество М. С. Цвета в жизни историка науки: опыт мемуарной историографии (к 100-летию со дня кончины ученого).....	52
Глава II. Достижения отечественной хроматографии.....	58
Деятельность Научного совета АН СССР по хроматографии и проводимые им мероприятия.....	58
Диссертационный совет по специальности «хроматография».....	71
Паспорт специальности «ХРОМАТОГРАФИЯ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ».....	75
Перечень диссертаций по хроматографии.....	76
Хроматография. Основные понятия. Терминология.....	85
Основные труды по хроматографии.....	101
Перечень госпремий по хроматографии.....	110
Перечень мероприятий.....	110
К истории обучения хроматографии в России.....	126
Глава III. Научные центры и лаборатории.....	131
3.1. Первая лаборатория хроматографии в СССР. История создания, основные достижения лаборатории и ее роль в деятельности Научного совета АН СССР по хроматографии.....	131

3.2. История лаборатории хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН.....	140
3.3. Развитие хроматографии в Нижнем Новгороде.....	147
3.4. Научные школы Санкт-Петербурга.....	158
3.5. Лаборатория хроматографии кафедры аналитической химии химического факультета МГУ от основания до наших дней.....	175
3.6. Лаборатория хроматографии ИНХС РАН.....	179
3.7. Лаборатория сорбционных методов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.....	184
3.8. Хроматография в ИНЭОС РАН.....	194
3.9. Хроматография в Уфе.....	214
3.10. Очерки о воронежских хроматографистах.....	218
3.11. Развитие хроматографии в Самаре.....	236
3.12. Как российская жидкостная хроматография прирастала Сибирью.....	251
3.13. Развитие прикладной газовой хроматографии в ООО «Газпром ВНИГАЗ».....	271
3.14. Лаборатория хроматографии Всероссийского научно-исследовательского института по переработке нефти.....	279
3.15. Зарождение, становление и развитие эстонской хроматографической школы в СССР.....	287
Глава IV. Лица российской хроматографии.....	301
4.1. Они были первыми в отечественной хроматографии.....	301
4.2. Профессор А.А. Жуховицкий и отечественная хроматография..	328
4.3. Константин Васильевич Чмутов.....	341
4.4. Мария Семеновна Шрайбер и Татьяна Борисовна Гапон – первые женщины-хроматографисты.....	346
4.5. Олег Георгиевич Ларионов.....	351
4.6. Карл Иванович Сакодынский.....	353
4.7. Виктор Григорьевич Берёзкин и его вклад в развитие хроматографии.....	362

4.8. Андрей Владимирович Киселев – ученый и общественный деятель.....	374
4.9. Ксения Дмитриевна Щербакова. Жизнь, посвященная науке и Химическому факультету МГУ.....	382
4.10. Борис Григорьевич Беленький.....	388
4.11. Марк Соломонович Вигдергауз.....	393
4.12. Вадим Александрович Даванков.....	395
4.13. Яков Иванович Яшин - 64 года служения на благо отечественной хроматографии.....	398
Глава V. Методы и технологии.....	407
5.1. История газохроматографического приборостроения в СССР и России (1958–2003 гг.).....	407
5.2. 50 лет хиральной хроматографии.....	417
5.3. Сверхсшитому полистиролу полвека: от нетривиальной идеи до промышленной реализации.....	429
5.4. Вклад российских специалистов в развитие ВЭЖХ.....	445
5.5. Вклад отечественных разработок в развитие ТСХ.....	467
5.6. Ионная хроматография в СССР.....	483
5.7. Поликапиллярные колонки. От первых опытов до наших дней	496
5.8. Портативная поликапиллярная газовая хроматография: история и реализация идей.....	510
5.9. Жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой в неорганическом анализе (памяти д.х.н., чл.-корр. РАН Бориса Яковлевича Спивакова).....	532
5.10. Промышленный газоаналитический контроль. От периодического отбора проб – к непрерывному мониторингу.....	544
5.11. Из истории развития промышленной хроматографии в СССР и России.....	554
О составителях.....	556
Буряк Алексей Константинович.....	556
Даванков Вадим Александрович.....	558

Отечественная хроматография от истоков до наших дней

Паренаго Олег Павлович.....	558
Коломиец Людмила Николаевна.....	559
Рыбакова Елена Вениаминовна.....	561
Шпигун Олег Алексеевич.....	562
Яшин Яков Иванович.....	563
ФОТОАЛЬБОМ.....	564

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

Эта книга приурочена к празднованию 120-летия со дня открытия хроматографии русским ученым Михаилом Семеновичем Цветом. Несмотря на свой солидный возраст, хроматография продолжает по-прежнему интенсивно развиваться как у нас в стране, так и во всем мире.

Поражает глобальная роль хроматографии в развитии науки, техники и промышленности, особенно масштабы ее применения — от космоса до исследования содержимого одной клетки. Хроматография обеспечивает высокое качество жизни в нашей стране и давно стала неотъемлемой частью контроля качества и безопасности пищевых продуктов, напитков, лекарств, объектов окружающей среды. Хроматография стоит на страже здоровья человека и играет важнейшую роль при диагностике и контроле лечения таких тяжелых заболеваний, как рак, хроматография используется при перинатальной диагностике. В настоящее время, по разным оценкам, от 60 до 80 % химических исследований во всем мире проводится с помощью различных видов хроматографии. Современные хроматографы способны разделить и идентифицировать несколько сотен соединений за один анализ. Некоторые хроматографические детекторы могут определять количество вещества в масштабе нанограмм в литре или кубическом метре. В области повышения чувствительности и селективности определения бурно развивается хромато-масс-спектрометрия.

Многофункциональный хроматографический метод стал неотъемлемой частью исследований не только в аналитической химии, но также в химической технологии, биохимии, биологии, геологии, медицине, атомной, пищевой и фармацевтической промышленности, в очистке воды, гидрометаллургии, теплоэнергетике, криминалистике, космических исследованиях и других областях человеческой деятельности. Препаративная хроматография — основной метод разделения и очистки компонентов при производстве лекарств, химических веществ, красителей, ароматизаторов и проч. Без хроматографии невозможно производить такие необходимые человечеству препараты, как высокочистые интерфероновые белки и инсулин. Последние годы в связи с эпидемиями гриппа и пандемией коронавируса хроматография востребована как метод выделения и очистки вирусов для целей производства вакцин.

По экспертным оценкам, хроматография относится к двадцати выдающимся открытиям прошедшего столетия, которые в наибольшей степени преобразовали науку, а через нее определили уровень развития техники и промышленности, цивилизации в целом.

При определении термина «хроматография», в связи с его многозначностью, Комитетом научной терминологии Российской академии наук решено зафиксировать все три его категориальные значения: как науки, как процесса и как метода разделения смесей.

В 1949 году в СССР вышло специальное Постановление Правительства о развитии хроматографии в нашей стране, давшее толчок всем последующим преобразованиям в области науки, технологии и образования. В советское время в Горьковском (ныне Нижегородском), Московском и Самарском университетах по направлению хроматографии готовили специалистов. Только Самар-

ский университет создал и до сих пор плодотворно развивает единственную в нашей стране кафедру по хроматографии.

Читателям будут интересны сведения о пионерах хроматографии, организационной роли Научного совета по хроматографии РАН, диссертационного совета по хроматографии. В области хроматографии защищено более сотни докторских диссертаций и более тысячи кандидатских диссертаций. Некоторые работы по хроматографии отмечены Государственными премиями СССР, РСФСР и РФ.

Наша страна всегда была и остается не только местом рождения хроматографии, но и важным мировым центром развития метода М.С. Цвета. 1972 год ознаменовался мероприятиями по празднованию 100-летия со дня рождения Михаила Семеновича Цвета. Была издана первая детальная биография М.С. Цвета, выпущен почтовый конверт с его портретом, проведены региональные конференции по хроматографии. Главным событием стала юбилейная конференция в Ленинграде, в Таврическом дворце, в мае 1972 г. По существу, это был всемирный съезд хроматографистов, в котором приняли участие 1200 человек, из них 150 иностранных участников из зарубежных социалистических и капиталистических стран.



Конференция в ознаменование 100-летия со дня рождения Михаила Семеновича Цвета.
Торжественное открытие. Таврический дворец. Ленинград. 1972г.

В том же 1972 г. был организован и проведен в Италии, в Милане Первый советско-итальянский симпозиум по хроматографии, посвященный 100-летию со дня рождения М.С. Цвета. После симпозиума была поездка в г. Асти (место рождения М.С. Цвета). Там на стене гостиницы, в которой родился Михаил Цвет, была установлена мемориальная мраморная доска, изготовленная и привезенная из Армении. Всего было проведено четыре советско-итальянских симпозиума. Ответные симпозиумы проходили в Тбилиси и Таллине. Международный симпозиум, посвященный 75-летию открытия хроматографии, был проведен в 1978 г. в Таллине на высоком организационном уровне. Были установлены тесные дружеские связи с хроматографистами, и впоследствии в Эстонии систематически проводились различные мероприятия. В ноябре 1985 г. в Ялте впервые в нашей стране проведен V Дунайский международный симпозиум по хроматографии, собравший более 600 участников, в том числе 280 иностранных ученых из 16 европейских стран, а также США и Австралии.

Огромный успех имел также Международный симпозиум, посвященный 100-летию открытия хроматографии М.С. Цветом (2003 г.), на который съехались ведущие хроматографисты со всего мира. На открытии с речью выступил мэр г. Москвы Ю.М. Лужков (в прошлом директор НПО «Химвавтоматика» - ведущего разработчика и производителя отечественных хроматографов), где,

в частности, отметил: «хроматография в конце своего 100-летия представляет собой: самостоятельное научное направление и один из наиболее эффективных физико-химических методов исследования и измерения; самый распространенный и совершенный метод разделения смесей атомов, изотопов, молекул, макромолекул, ионов и препаративного выделения их в чистом виде; универсальный метод качественного и количественного анализа сложных многокомпонентных смесей; мощную отрасль аналитического и научного приборостроения». К столетию хроматографии выпустили юбилейный почтовый конверт и значок с портретом ученого, а переведенную на английский язык книгу Е.М. Сенченковой «М.С. Цвет - создатель хроматографии» дарили зарубежным гостям симпозиума.

В 2010 г. Европейским научным сообществом Separation Science была учреждена Международная премия М. Цвета - В. Нернста, вручаемая ежегодно. Первым премию получил наш соотечественник - пионер хиральной жидкостной хроматографии д.х.н. В.А. Даванков. В настоящее время в разных городах нашей страны регулярно проводятся конференции и симпозиумы по хроматографии.

Хроматографическое сообщество включает в себя не только научные центры и лаборатории, но и обширную армию пользователей хроматографического метода и технологий, работающих в самых различных отраслях народного хозяйства. Эти специалисты непрерывно совершенствуют и разрабатывают новые методики и технологические процессы в области хроматографии, воплощая в полной мере хроматографию как науку, процесс и метод разделения веществ.

Впервые идея создания этой книги возникла в канун столетия хроматографии (2003 г). Однако работа оказалась такой объемной, что растянулась на 20 лет. Нужно было организовать подготовку материалов известными специалистами в хроматографических центрах (Москва, Санкт-Петербург, Самара, Воронеж, Нижний Новгород, Уфа, Новосибирск, Эстония). Они подготовили блестящие материалы, на основе которых была и создана эта книга. К сожалению, не все материалы вошли в данное издание. Тема развития и становления отечественного приборостроения, по нашему мнению, требует дополнительного внимания, и ей планируется посвятить отдельное издание. Кроме того, в историю хроматографии вошли: материалы о М.С. Цвете, истории зарождения и развития первых хроматографических лабораторий, некоторые достижения отечественного хроматографического приборостроения, вклад отечественных специалистов в развитие новых методов хроматографии, разработку новых сорбентов, приборов и новых разделов применения.

Настоящее издание включает в себя оригинальные научные и научно-популярные статьи, написанные для данного сборника, а также выдержки из публикаций разных лет, посвященные истории открытия хроматографии Михаилом Семеновичем Цветом, развитию различных направлений метода, научным школам и выдающимся отечественным ученым, внесшим существенный вклад в хроматографию. К подготовке издания были привлечены десятки специалистов, таким образом, эта книга - коллективный труд большого числа ученых, хроматографистов, работающих в разных направлениях. Книга содержит разделы: У истоков метода, Достижения в отечественной хроматографии, Научные центры и лаборатории, Лица российской хроматографии. Методы и технологии.

Это уникальное издание рассчитано на широкий круг читателей, интересующихся историей замечательного открытия XX века – хроматографии, биографиями

и научными достижениями крупнейших советских и российских хроматографистов, а также научных школ СССР и России, историей химической науки в целом.

Книга, безусловно, будет востребована как специалистами в области хроматографии, так и теми, кто только собирается погрузиться в эту науку, которая ввиду своей многозначности является одновременно и наукой, и методом, и явлением природы, и процессом.

Авторы выражают глубокую признательность всем участникам этого проекта, потратившим свое время и силы на подготовку материалов, а также персонально Григорию Викторовичу Березкину за помощь и поддержку, без которой издание этой книги не могло бы осуществиться.

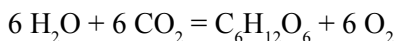
С уважением,

Буряк А.К., Коломиец Л.Н., Паренаго О.П., Рыбакова Е.В., Шпигун О.А., Яшин Я.И.

Что такое ХРОМАТОГРАФИЯ?

Даванков В.А.

На рубеже XIX и XX веков усилиями многих ученых было в основном закончено изучение явления фотосинтеза. Было установлено, что именно этот процесс связывает неживую и живую природу нашей планеты и обеспечивает ее органическим веществом. Зеленые растения, используя энергию солнечных лучей, превращают молекулы воды и атмосферного диоксида углерода в элементарные звенья углевода типа целлюлозы или крахмала.



Ключевую роль в этом фотосинтетическом процессе играет катализ растительными пигментами, в частности, зеленым хлорофиллом. С открытием явления фотосинтеза интерес к изучению растительных пигментов резко возрос.

Исходным материалом для химических и спектроскопических исследований хлорофилла и других растительных пигментов служили экстракты, извлекаемые различными растворителями из зеленого сырья. Продукты неоднократно пересаждали различными комбинациями растворителей и пытались очистить либо распределением между двумя несмешивающимися жидкостями, либо «селективной» адсорбцией на различных неорганических или органических сорбентах. Межфазное распределение и адсорбция-десорбция были основными экспериментальными методами в попытках получения индивидуальных пигментов.

Основные закономерности распределения веществ между двумя жидкими или жидкой и твердой фазами были уточнены и стало понятно, что все вещества в итоге распределяются между фазами в соответствии с равновесными значениями констант распределения. Так как абсолютно нерастворимых веществ нет, ни один из таких подходов не дает возможности получить абсолютно чистое вещество.

В интенсивное изучение растительных пигментов активно включился и молодой российский ботаник Михаил Семенович Цвет (1872—1919 гг.), кото-

рый вскоре внес существенное усовершенствование в технику сорбционно-десорбционного эксперимента. Он начинал с общепринятой методики встряхивания взвеси сорбента в растворе экстракта растительной массы до достижения сорбционного равновесия. Затем отфильтрованный сорбент обрабатывался порцией другого растворителя для полной или частичной десорбции поглощенных веществ. Но уже в 1903 г. вместо этих статических процедур Цвет перешел к динамическим условиям сорбционно-десорбционного эксперимента. Он помещал сорбент в стеклянную колонку, вносил в нее порцию хлорофилл-содержащего экстракта (например, в сероуглероде), а затем промывал колонку чистым растворителем. Наблюдаемую картину он описал в публикациях [1, 2]: «Как лучи света в спектре, в столбике углекислого кальция закономерно располагаются различные компоненты смеси пигментов, давая возможность своего качественного и количественного определения. Получаемый таким образом препарат я именую как *хроматограмма*, а предлагаемый метод – *хроматографическим*».

Казалось бы, Цвет лишь изменил методику эксперимента, усовершенствовал адсорбционно-десорбционный метод разделения веществ. Но на самом деле это усовершенствование оказалось колоссальным качественным скачком в научном исследовании, прорывом на новый уровень науки XX века – ОТКРЫТИЕМ ХРОМАТОГРАФИИ. Хроматография внесла громадный вклад в научную революцию второй половины XX века, самым радикальным образом изменила всю методологию научных исследований (наряду с компьютерами и копировальной техникой). Быстро развившись до уровня самостоятельной и стремительно прогрессирующей Науки, хроматография оплодотворила практически все смежные области человеческой деятельности, предложив не только новые и чрезвычайно эффективные методы исследования, но и стимулируя возникновение новых прорывных направлений развития многих наук. Не зря среди сотни выдающихся ученых химиков XX века в числе пятерых российских ученых названо имя М.С. Цвета. А ведь он не был химиком, а считал себя ботаником и физиологом растений. Действительно, в тесном взаимодействии с запросами хроматографической науки и предоставленными ею новыми экспериментальными подходами бурно развивался целый ряд разделов химии, в совокупности составивших значительную часть современной физической химии. Среди них можно упомянуть хотя бы такие разделы как:

- химия поверхности твердых тел;
- исследование пористой структуры твердых тел;
- кинетика диффузии в жидких, вязких и пористых твердых телах;
- диффузия через мембраны;
- термодинамика и кинетика процессов сорбции (адсорбции и абсорбции);
- изучение явления миграции адсорбатов по твердой поверхности;
- термодинамика и кинетика процессов обмена сорбатов на поверхности сорбента;
- исследование слабых межмолекулярных взаимодействий (дисперсионных, ионных, гидрофобных, водородных связей, взаимодействий с переносом заряда, дипольных взаимодействий);
- явления ассоциации в растворах и на твердой поверхности;
- конкурентная сорбция из многокомпонентных растворов в статических и динамических условиях;

- явления электроосмоса вдоль поверхности капилляров;
- изучение электроосмотической подвижности заряженных частиц.

А в аналитической химии в настоящее время 80% всех определений проводятся с использованием разнообразных хроматографических и электрофоретических методов. Каждый из этих методов теперь базируется на солидной теоретической платформе. Более того, в самой тесной связи с хроматографией получили мощный толчок и быстро развились такие самостоятельные разделы аналитической химии, как спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ, электрохимия и др. Без аналитической хроматографии было бы невозможно расшифровать геном человека, установить пространственную структуру феромонов насекомых, осуществлять экспресс-диагностику заболеваний в медицине, проводить поиск следов жизни на других планетах. В качестве высших достижений аналитической хроматографии можно привести следующие примеры: метод позволяет проводить скоростной анализ ряда смесей за доли секунды, достигать чувствительности определения компонентов до 10^{-18} г., изучать химический состав исключительно сложных смесей органических соединений, например, нефти или белков, пептидов и других соединений одной клетки.

Развитие научного и аналитического приборостроения – еще одной важнейшей области человеческой деятельности – также в значительной степени диктовалось нуждами и предложениями хроматографии.

Наконец, современная промышленность немыслима без хроматографических ионообменных подходов к водоподготовке, гидрометаллургии, борьбе с промышленными вредными выбросами, созданию новых сверхчистых и композитных материалов. Современная фармацевтическая промышленность столь же немыслима без хроматографии. Стоит лишь упомянуть, что некоторые лекарственные препараты стали доступными в виде отдельных стереоизомеров благодаря хиральной препаративной хроматографии в количествах ~100 тонн в год.

Вклад хроматографии в такие области науки как химия, биология, генетика, медицина, фармацевтика, ядерная химия, геология, археология, металлургия, экология, космонавтика, исследование ближнего и дальнего космоса и многие другие просто невозможно переоценить!

Как настоящая наука, хроматография имеет самостоятельную терминологию, обширнейшую научную литературу, многочисленные специализированные научные журналы; в различных разделах хроматографии выросла многочисленная международная школа научных кадров и энтузиастов, проводится масса научных конференций.

Возвращаясь к вопросу, поставленному в заглавии этой статьи, можно с уверенностью утверждать, что открытая 120 лет назад русским ученым М.С. Цветом Хроматография давно превратилась в мощную и бурно развивающуюся Науку. Однако понятие Хроматография настолько многогранно, что его определение столь же правомочно и в таких категориях как Процесс и Метод. По этой причине уже в 1997 году Научный Совет по хроматографии РАН совместно с Комитетом научной терминологии РАН, после длительного обсуждения с научной общественностью, предложили все три определения понятия хроматографии [3]:

— **НАУКА** о межмолекулярных взаимодействиях и переносе молекул или частиц в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз;

— **ПРОЦЕСС** дифференцированного многократного перераспределения веществ или частиц между несмешивающимися и движущимися относительно друг друга фазами, приводящий к обособлению концентрационных зон индивидуальных компонентов исходных смесей этих веществ или частиц;

— **МЕТОД** разделения смесей веществ или частиц, основанный на различии в скоростях их перемещения в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.

Общим и обязательным для всех трех определений является указание на двухфазность (многофазность) хроматографической системы (неподвижная и подвижная фазы) и на ее динамический характер (движение одной фазы относительно другой). Эти моменты красной нитью отличают и связывают между собой все разделы накопленных знаний в единое целое — науку Хроматография.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Tswett, Physikalisch-chemische Studien über das Chlorophyll. Die Adsorption, Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft, 24, 316-323 (1906)

2. M. Tswett, Adsorptionsanalyse und Chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls, Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft, 24, 384—393 (1906)

3. Хроматография. Основные понятия. Терминология: Под ред. В.А. Даванкова. Серия «Сборники научно-нормативной терминологии». Вып. 114. М.: Комитет научной терминологии РАН, 1997.

*Перспективы хроматографии
в Российской Федерации в 21 веке*

Яшин Я.И.

Доклад д.х.н. профессора Якова Ивановича Яшина "Перспективы хроматографии в Российской Федерации в 21 веке" на Торжественном заседании, посвященном 120-летию открытия хроматографии М.С. Цветом, состоялся в ИФХЭ РАН 24 марта 2023г. и был посвящен неотложным задачам отечественной хроматографии и перспективным направлениям ее развития. Автор сделал акцент на необходимости включения хроматографии в базовые программы обучения в ведущих университетах, поддержания научных исследований в хроматографии и развития отечественного хроматографического приборостроения.

21 марта 120 лет назад Михаил Семенович Цвет, в то время работавший в должности ассистента кафедры анатомии и физиологии растений Варшавского Императорского университета, прочитал доклад «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биологическому анализу». Так родилось одно из величайших открытий 20 века – хроматография.

Хотя по образованию и роду занятий Цвет был ботаником, результаты его открытия столь значимы для всех естественных наук, что Федерация европейских химических обществ внесла имя Цвета в число ста *выдающихся химиков* прошлого вместе с четырьмя другими русскими учеными – М.В. Ломоносовым, Д.И. Менделеевым, А.М. Бутлеровым и Н.Н. Семеновым.

В 2003 году широко праздновалось 100-летие со дня открытия хроматографии, в Москве был организован международный конгресс, посвященный этому событию. И тогда на его открытии выступил хроматографист, бывший директор НПО «Химавтоматика», а в то время мэр Москвы – Юрий Михайлович Лужков. Он сказал: «Хроматография относится к двадцати выдающимся открытиям прошедшего столетия, которые в наибольшей степени преобразовали науку, а через нее определили уровень развития техники и промышленности, цивилизации в целом».

Хроматография – самый востребованный метод во всех аналитических лабораториях мира, поскольку свыше 60% всех химических анализов выполняется методами хроматографии. В некоторых отраслях, например, атомная энергетика или нефтехимия, – и все 80%. По частоте применения в лабораториях хроматограф идет на третьем месте после весов и рН-метров. Чаще всего применяется ВЭЖХ.

Хроматография – это многогранное понятие, и, несмотря на 120 лет своего развития, в каждом из ее направлений есть множество перспектив.

Приведем определение хроматографии, сформулированное Комитетом научной терминологии в области фундаментальных наук РАН.

Хроматография – это:

- наука о межмолекулярных взаимодействиях и переносе молекул или частиц в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз;
- процесс дифференцированного многократного перераспределения веществ или частиц между несмешивающимися и движущимися относительно

друг друга фазами, приводящий к обособлению концентрационных зон индивидуальных компонентов смесей этих веществ или частиц;

— метод разделения смесей веществ или частиц, основанный на различии в скоростях их перемещения в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.

Особо отмечу проявление хроматографии как всемирно признанного научного направления.

Хроматография – это наука, с широко развитым теоретическим аппаратом, и именно глубокое понимание процессов взаимодействия молекул или частиц в системе несмешивающихся фаз позволяет продолжать делать открытия, как сделал открытие хиральной хроматографии наш выдающийся хроматографист – Вадим Александрович Даванков.

Хроматография – это наука, международное сообщество специалистов которой объединяет ученых и практиков на международных и региональных конференциях и симпозиумах. Всего более 30 крупных международных хроматографических конференций, форумов, симпозиумов создается ежегодно.

Хроматография — это наука, достижения которой поддерживаются большим числом международных и национальных научных журналов, всего насчитывается около пятидесяти международных хроматографических журналов и сотни изданных книг о хроматографии!

Если говорить о перспективах хроматографии у нас, то главный акцент необходимо сделать на обучении хроматографии и защите диссертаций в этой области. А для этого необходимо восстановить научную специальность «хроматография и хроматографические приборы».

Хроматография – это научная специальность, требующая:

- хорошо разработанных учебных программ, практикумов,
- современных учебных и методических пособий для студентов химических и химико-технологических вузов страны,
- специализированных кафедр хроматографии и наук о разделении в ведущих университетах страны,
- хотя бы одного диссертационного совета по специальности «хроматография и хроматографические приборы» в системе ВАК.

К примеру, в ведущих британских университетах на химических факультетах основному курсу Chromatography and separation science посвящен целый семестр!

Отмечу некоторые перспективные направления хроматографии, которые следует поддерживать и развивать в нашей стране:

1. Многомерные методы хроматографии – 2D ВЭЖХ, tandemная ВЭЖХ-ГХ, и гибридные хроматографические методы ВЭЖХ-ИКС, ВЭЖХ-МС, ВЭЖХ-ЯМР и другие.

2. Новые применения и развитие хиральной хроматографии:

- определение соотношения D/L-форм аминокислот в биологических жидкостях как маркеры болезней и старения;
- соотношение D/L-форм для определения срока давности в геохронологии. Этот подход точнее углеродного анализа (соотношения стабильных изотопов);

- определение оптических изомеров в продуктах питания для подтверждения подлинности;

- энантиомерная чистота лекарств. Вспомним пример с успокаивающим средством для беременных – талидомид. Оказалось, что два оптических изомера обладают разной биологической активностью. Незнание этого факта стало фатальным для многих семей;

- препаративная хиральная хроматография. На одной из последних международных конференций было доложено о достижениях в выделении до 50-100 тонн одного изомера в год;

- разработка новых сорбентов, в частности, новое направление исследования супрамолекулярных структур. Этим успешно занимается в Уфе научная группа под руководством В.Ю. Гуськова.

3. Развитие хроматографического приборостроения. Я считаю, что за портативной техникой – наше будущее! Сегодня наиболее актуальны разработки портативных, мобильных, микрохроматографов вплоть до хроматограф-на-чипе с разными детектирующими системами.

В речи, посвященной 100-летию хроматографии, Ю.М. Лужков сказал, что портативный хроматограф должен быть простым и удобным, как мобильный телефон, чтобы его можно было использовать для контроля загрязнений в любой момент и везде, например, в офисах и квартирах.

Необходимо привлечь российскую компанию-производителя хроматографов для разработки и выпуска портативных жидкостных, газовых, ионных хроматографов, а также ВЭЖХ-МС и ГХ-МС на площадке «Инновационный научно-технологический центр МГУ «Воробьевы горы»». Она будет освобождена от налогов при условии применения инновационных технологий в продукции.

Надо организовать целенаправленное внедрение портативных хроматографов в жизненно важных областях: медицине, производстве и контроле качества продуктов питания, фармацевтике, экологии и др.

Высока потребность в создании новых высокоэффективных сорбентов для высокоскоростной хроматографии.

Где важно развивать применение портативной хроматографии?

В медицине и фармацевтике для ранней диагностики опасных болезней (сердечно-сосудистых, онкологических, диабета, нейродегенеративных и др.; для определения маркеров этих болезней в биологических жидкостях, в том числе неинвазивных пробах (выдыхаемый воздух, конденсат выдыхаемого воздуха, слюна, моча, пот и др.); в контроле чистоты лекарственных препаратов.

В контроле качества и безопасности пищевых продуктов и напитков, особенно канцерогенных загрязнителей пищи: микотоксинов, нитрозоаминов, полиароматических соединений, гетероциклических аминов, акриламида и др.

При контроле загрязнителей окружающей среды: вода, воздух, почва, осадки, донные отложения и др.

Возможно, наибольшую практическую пользу в современной ситуации хроматография может принести в области медицины и фармацевтики, я перечислю ряд актуальных проблем в этой области.

Прямых лекарств от вирусов нет, многие специалисты считают, что на основе флавоноидов-антиоксидантов можно создать эффективное универсальное противовирусное лекарство, используя явление синергизма, так считает, в частности, известный академик А.Л. Бучаченко (мой однокурсник);

Где может себя проявить хроматография?

— в создании новых лекарств из природных соединений, в частности, на основе полифенолов-антиоксидантов, полисахаридов. Это касается противовирусных лекарств, поскольку по заявлениям многих врачей-вирусологов человечество ждет новые эпидемии с большой смертностью (типа «испанки»);

— в разработке хроматографических методик диагностики окислительного стресса – предшественника многих болезней, в т.ч. и самых опасных;

— в исследовании роли микробиоты в здоровье человека, механизмов управления ею без лекарств – это новое направление в медицине;

— в создании банка данных метаболитов в метаболомике отдельных сред для поиска новых маркеров болезней при ранней диагностике;

— в препаративном выделении особо чистых биологически активных соединений с помощью противоточной и препаративной хроматографии;

— в применении хроматографических методов для исследований функций отдельных органов организма человека;

— в создании смесей синергетических антиоксидантов для защиты от радиации, в т.ч. и для межпланетных перелетов;

— в разработке хроматографических методик определения лекарств и витаминов в биологических жидкостях и изучении их фармакокинетики;

— в исследовании возможности профилактики опасных болезней путем поиска маркеров, в частности, сердечно-сосудистых и онкологических, от которых наибольшая смертность. В нашей стране от них умирают ежегодно 1,5 млн человек.

Я предлагаю следующий стратегический организационный план развития хроматографии в РФ.

✓ — Восстановить научную специальность «хроматография и хроматографические приборы».

✓ — Открыть кафедры хроматографии и наук о разделении в ведущих университетах и химико-технологических вузах страны.

✓ — Разработать типовые программы обучения по хроматографии.

✓ — Воссоздать диссертационный совет по специальности «Хроматография и хроматографические приборы».

✓ — Учредить государственные премии молодым ученым за научные разработки в области перспективных направлений хроматографии.

✓ — Учредить премии (или оказать иную господдержку) отечественным компаниям за разработки портативных хроматографических систем и анализаторов, а также за разработки и внедрение промышленных хроматографических технологий в производство лекарств, продуктов питания, химическую и др. промышленность.

✓ — Журнал «Сорбционные и хроматографические процессы» необходимо включить в состав академических журналов как можно скорее! Если это невозможно сделать, тогда нам нужно создать новый академический журнал «Хроматография».

Предлагаю вашему вниманию наши обзоры по обсуждаемой тематике.

1. Яшин А.Я., Яшин Я.И. Эволюция жидкостной хроматографии 1903—2022 гг. *Сорбц. хромат. процессы*. 2022;22(3):228—234.

2. Яшин А.Я., Яшин Я.И., Даванков В.А. 50 лет хиральной жидкостной хроматографии: методы, сорбенты, применения. *АНАЛИТИКА*. 2022;12(2):150—160.

3. Яшин А.Я., Яшин Я.И. Профилактика и лечение больных коронавирусом COVID-19 природными антиоксидантами. *АНАЛИТИКА*. 2022;12(3):198—203.

4. Даванков В.А., Яшин А.Я., Яшин Я.И. Актуальные области применения методов высокоэффективной жидкостной хроматографии. *АНАЛИТИКА*. 2022;12(6):420—426.

5. Яшин А.Я., Веденин А.Н., Яшин Я.И. Определение маркеров онкологических заболеваний жидкостными хроматографами с разными детекторами. *Приборы*. 2022;8:19—25.

6. Яшин А.Я., Веденин А.Н., Яшин Я.И. Ранняя экспрессная и неинвазивная диагностика рака легких: анализ выдыхаемого воздуха методом ГХ/МС. *Лаб. про-во*. 2019;2:130—138.

7. Яшин А.Я., Веденин А.Н., Яшин Я.И. Определение витаминов методами ВЭЖХ в пищевых продуктах и биологических жидкостях. *Приборы*. 2023. В печати.

8. Яшин А.Я., Михайлова Т.А., Титов В.Н., Яшин Я.И. Прибор для определения антиоксидантного статуса. *Приборы*. 2015;6:32—39.

9. Яшин А.Я., Яшин Я.И. Профилактика рака молочной железы природными антиоксидантами. В книге «Природные антиоксиданты – защита человека от опасных болезней». Москва. Транслит. С.79—84.

10. Яшин А.Я., Яшин Я.И. Оздоровительное влияние пищевых полифенолов-антиоксидантов на микробиоту кишечника человека. В книге «Природные антиоксиданты – защита человека от опасных болезней». Москва. Транслит. С.70—74.

Высказывания о хроматографии

«Как лучи света в спектре, в столбике углекислого кальция закономерно располагаются различные компоненты смеси пигментов, давая возможность своего качественно-количественного определения. Получаемый таким образом препарат я именую как хроматограмма, а предлагаемый метод – хроматографическим» (М.С. Цвет, 1906 г.).

«Метод Цвета осуществил заветную мечту химика разделить до анализа смесь на ее компоненты» (Л. Цехмейстер, Л. Чолноки, 1938 г.).

«В 1906 году в Варшаве был предложен остроумный метод химического анализа, которому предназначено оказать влияние на жизнь человечества и всего живого мира. Он позволяет осветить сложнейшие процессы природы, как-то: процессы питания, влияния гормонов на вид и характер людей и животных. Благодаря ему, в сложном механизме живой клетки были обнаружены реакции, ранее не снившиеся и во сне» (Г. Стрэйч, 1942 г.).

«Открытие хроматографии можно сравнить с созданием микроскопа, благодаря которому открылся неведомый мир компонентов сложных природных и синтетических смесей» (А.А. Жуховицкий).

«Когда я работаю с методом хроматографии, то чувствую, что нахожусь в химическом раю. После проведения химической реакции я могу сразу видеть продукты реакции» (Г. Доринг).

«Я надеюсь, что в результате [издания книги по хроматографии] будет создано еще более сильное стремление к внедрению этой очаровательной техники, которая имеет неопределимые заслуги в различных областях органической и биологической химии» (Г. Гейльброн в предисловии к английскому изданию книги Л. Цехмейстера и Л. Чолноки).

«Ни одно другое открытие не оказало столь большого влияния на органическую химию и не расширило в такой мере ее области исследования как хроматографический адсорбционный анализ Цвета. Исследования в области витаминов, гормонов, каротиноидов и многочисленных других природных соединений никогда не смогли бы так быстро прогрессировать и достичь таких успехов, если бы не этот новый метод, который позволил обнаружить в природе наличие невероятного разнообразия близких по природе соединений» (Лауреат Нобелевской премии П. Каррер, 1997).

«Хроматография разделяет вещества, но соединяет людей» (А.А. Жуховицкий, Рудольф Кайзер, 15.10.1959г.).

«Разделяй и властвуй, но властвуй на благо и в интересах людей» - произнес Константин Васильевич Чмутов, обращаясь к хроматографистам на симпозиуме «75 лет хроматографии».

На территории женского Акатова монастыря установлена памятная стела Михаилу Семеновичу Цвету с надписью: «Ему дано открыть хроматографию, разъединяющую молекулы и объединяющую людей».

«Хроматография в конце своего 100-летия представляет собой: самостоятельное научное направление и один из наиболее эффективных физико-химических методов исследования и измерения; самый распространенный и совершенный метод разделения смесей атомов, изотопов, молекул, макромолекул, ионов и препаративного выделения их в чистом виде; универсальный метод качественного и количественного анализа сложных многокомпонентных смесей; мощную отрасль аналитического и научного приборостроения» (из выступления Ю.М. Лужкова на международном юбилейном симпозиуме к 100-летию хроматографии (2003 г.)).

ГЛАВА I

У ИСТОКОВ МЕТОДА



Рис.1.1. Михаил Семёнович Цвет (родился 14 мая 1872, г. Асти, Италия – умер 26 июня 1919, г. Воронеж, Россия) — один из крупнейших деятелей науки XX века, русский ботаник-физиолог и биохимик растений, создатель хроматографии.

Основные даты жизни и деятельности М.С. Цвета¹

Сенченкова Е.М.

1872 г., 14 мая – родился в североитальянском городе Асти.

1872 г., июнь – перевезен в Лозанну и передан на попечение кормилицы.

1881 г. – принят в ученики коллежа Гайар (Лозанна).

1885 г., июль – завершил занятия в коллеже Гайар и переехал в Женеву для проживания в семье отца, приехавшего из России.

1887 г., февраль – принят в старший класс реального отделения коллежа Сент-Антуан в Женеве.

1891 г., июнь – окончил гимназический курс коллежа в Женеве.

1891 г., сентябрь – принят студентом физико-математического факультета Женевского университета.

1893 г. – завершил прохождение основного студенческого курса, успешно выдержал экзамены, получил степень бакалавра физических и естественных наук и продолжил специализированные занятия по анатомии, физиологии и биохимии растений.

1894 г. – получил премию Г. Дэви за свою первую научную публикацию по анатомии растений.

1896 г., февраль – завершил дипломную работу (женевскую диссертацию) о физиологии растительной клетки и после ее обсуждения получил разрешение на ее публикацию

1896 г., апрель – окончил Женевский университет.

1896 г., май – выехал из Швейцарии в Италию; отказался от предложенной научной работы в Римском ботаническом институте.

1896, июнь – приехал в Россию через Одесский порт и поселился в г. Симферополе по месту службы отца.

1896 г., июль – завершил редактирование женевской диссертации и вернул ее для публикации в Женеву.

1896 г., октябрь – получил свидетельство Женевского университета о присвоении степени доктора естественных наук (docteur ès-sciences) в связи с выходом из печати диссертационной работы «Исследования физиологии клетки».

1896 г., декабрь – приезд в Петербург в поисках работы и возможности научных исследований.

1897 г., январь – начал вести исследования как частное лицо в лаборатории анатомии и физиологии растений Российской академии наук, находившейся в распоряжении академика А.С. Фаминцына.

1897 г., апрель – приступил к фитофизиологическим исследованиям в общедоступной Петербургской биологической лаборатории, руководимой профессором П.Ф.Лесгафтом.

¹ Даты событий в России до 1918 г. приведены по старому стилю в соответствии с документами тех лет, а с 1918 г. – по новому стилю.

1897 г., декабрь – впервые получил служебную должность преподавателя ботаники на Курсах воспитательниц и руководительниц физического образования при Петербургской биологической лаборатории.

1898 г., июнь–июль – для улучшения здоровья выезжал в Судак на южном берегу Крыма.

1898 г., август – отказался от предложения работать в Германии.

1898 г., ноябрь – издал первую публикацию на русском языке о химическом родстве хлорофилла и гемоглобина.

1900 г., 19 апреля – выступил с докладом «О природе хлороглобина» на заседании ботанического отделения Петербургского общества естествоиспытателей; принят в действительные члены этого общества.

1900 г., 29 апреля – умер в Ялте отец С.Н. Цвет, которому посвятил готовящуюся к печати магистерскую диссертацию.

1900 г., май – сдал магистерские экзамены в Казанском университете.

1901 г., 23 сентября – защитил в Казанском университете диссертацию «Физико-химическое строение хлорофильного зерна» на степень магистра ботаники.

1901 г., 15 октября – избран физико-математическим факультетом Казанского университета приват-доцентом с правом прочтения заявленного курса лекций.

1901 г., 26 ноября – избран по конкурсу физико-математическим факультетом Варшавского Императорского университета ассистентом кафедры физиологии растений.

1901 г., 30 декабря – на XI съезде русских естествоиспытателей и врачей в Петербурге сделал доклад «Методы и задачи физиологического исследования хлорофилла», в котором впервые сообщил о разработке метода адсорбционного анализа.

1902 г., январь – выехал из Петербурга в Варшаву.

1902 г., 31 января – утвержден Советом Варшавского Императорского университета в должности ассистента кафедры анатомии и физиологии растений.

1902 г., лето – командирован впервые в Германию для ознакомления с постановкой преподавания ботаники в ее университетах и избран действительным членом Немецкого ботанического общества.

1903 г., 8 марта – сделал доклад «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу» на заседании ботанического отделения Варшавского общества естествоиспытателей, где впервые обстоятельно изложил принцип своего метода адсорбционного анализа. С этой датой (21 марта по новому стилю) теперь связывается открытие хроматографии.

1903 г., лето – научная командировка в Германию.

1903 г., сентябрь – безуспешное участие в конкурсе на занятие кафедры физиологии растений в Ново-Александрийском институте сельского хозяйства и лесоводства (предместье Варшавы).

1905, 1906 гг., лето – выезжал в Германию для занятий в университетах Берлина и Кили.

1906 г., июнь–июль – опубликовал в «Докладах Немецкого ботанического общества» две статьи: «Физико-химические исследования хлорофилла. Адсорбции» и «Адсорбционный анализ и хроматографический метод. Примене-

ние к химии хлорофилла», где впервые ввел определение «хроматографический» и ознакомил зарубежных коллег с созданным им методом.

1907 г., март—июль – работал в библиотеках Берлина над подготовкой докторской диссертации и своих немецких публикаций.

1907 г. – награжден Орденом Святого Станислава третьей степени.

1907 г., 28 июня – выступил на заседании Немецкого ботанического общества с сообщением об открытии хроматографии, где демонстрировал первый хроматограф и принцип его действия.

1907 г., июль – посетил родных в Вальдеге (Швейцария).

1907 г., август – принят по совместительству преподавателем ботаники и сельского хозяйства в Варшавский ветеринарный институт.

1907 г., 16 сентября – женился на Елене Александровне Трусевич (1874–1922).

1908 г., март – зачислен преподавателем ботаники на химическом и горном отделениях Варшавского политехнического института.

1909 г., 31 декабря – на XII съезде русских естествоиспытателей и врачей в Москве сделал доклад «Новый физический метод анализа пигментных смесей и применение его к исследованиям хлорофилла» с демонстрацией хроматографической установки.

1910 г., март – издал монографию «Хромофиллы в растительном и животном мире».

1910 г., 28 ноября – защитил в Варшавском университете диссертацию «Хромофиллы в растительном и животном мире» на степень доктора ботаники.

1911 г., февраль—март – пытался занять в Московском университете место руководителя кафедры физиологии растений, освободившееся в связи с уходом из Университета К.А.Тимирязева.

1911 г., лето – посетил Берлин, Париж, Брюссель, Амстердам, Лейден и Дельфт для изучения постановки преподавания микробиологии в университетах.

1911 г., сентябрь – неудачно оперировался по удалению аденоидов.

1911 г., 22 декабря – сделал доклад «Современное состояние химии хлорофилла» на II Менделеевском съезде по общей и прикладной химии и физике в Санкт-Петербурге.

1911 г., 29 декабря – награжден Петербургской Академией наук Большой премией М.Н.Ахматова за книгу «Хромофиллы в растительном и животном мире» (1910).

1912 г., февраль—апрель – ухудшение состояния здоровья.

1912 г., апрель—июнь – лечился в приморских городках Адриатики Аббазия и Ловрана (ныне Хорватия).

1912 г., 11 июня – награжден Орденом Святой Анны третьей степени.

1913 г., 16—24 июня – участвовал в XIII съезде русских естествоиспытателей и врачей в Тифлисе.

1913 г., лето – награжден юбилейной медалью в честь 300-летия Дома Романовых.

1914 г., январь – безуспешно пытался получить кафедру ботаники в Самаре или Юрьеве через Министерство просвещения.

1914 г., июнь—начало августа – лечение в Австрии.

1914 г., август—начало ноября – продолжение лечения в Смоленске.

1914 г. – опубликовал последнюю исследовательскую работу «Об искусственном антоциане».

1915 г., 1 мая – награжден Орденом Святого Станислава второй степени.

1915 г., июнь – выехал с семьей из Варшавы на летний отпуск в поселок Тараща (Киевская губерния), а вскоре после извещения об эвакуации Варшавского политехнического института – в Москву.

1916 г., март – безуспешно участвовал в конкурсе на занятие кафедры физиологии растений Новороссийского (ныне – Одесского) университета.

1916 г., август – переехал в Нижний Новгород вместе с переведенным туда Варшавским политехническим институтом.

1916 г., 1 октября – открытие Политехникума в Нижнем Новгороде, начало занятий со студентами.

1916 г., 5 ноября – выступил в «Нижегородском листке» с последней публикацией о необходимости учреждения Нижегородского общества естествоиспытателей.

1916, ноябрь—февраль 1917 г. – в качестве члена Оргкомитета по созданию в Нижнем Новгороде Высших сельскохозяйственных курсов разработал учебный план и предварительную смету курсов, принял участие в составлении проекта их Устава.

1917 г., 24 марта – избран ординарным профессором кафедры ботаники Юрьевского университета и директором Ботанического сада этого университета.

1917 г., апрель—август – лечился на Северном Кавказе в Беслане.

1917 г., сентябрь – приехал в Юрьев и приступил к обязанностям руководителя кафедры ботаники и директора Ботанического сада Юрьевского университета.

1918 г., январь – представлен в качестве номинанта на Нобелевскую премию по химии.

1918 г., 1 апреля – отказ Комитета Нобелевских премий по химии в удовлетворении названного представления.

1918 г., 31 августа – эвакуирован с Университетом из Юрьева в Воронеж.

1918 г., 7 октября – представил докладную записку об организации ботанической кафедры в создаваемом Воронежском университете.

1919 г., 26 июня – умер и похоронен в Воронеже. Могила не сохранилась².

² По воспоминаниям племянницы Цвета Е.А. Лященко, жена Цвета, которая приехала к ним из Воронежа после его похорон, говорила, что похоронила мужа в отдельной могиле на Чугуновском кладбище, где тогда были массовые захоронения жертв Гражданской войны, а позже репрессий 1930-х годов. К сожалению, чтобы закрыть те мрачные страницы нашей истории и память о ее свидетелях, даже уже неживых, это место сравняли и организовали на нем стадион. А еще через 20-30 лет, когда память об усопших уже притупилась, там возвели жилой массив, который со временем слился с городом. В некрополе на территории Акатова монастыря установлен кенотаф с эпитафией «Ему дано открыть хроматографию, разделяющую молекулы, объединяющую людей». Для его установки К.И.Сакодынский как уч. секретарь Научного совета по хроматографии составлял письмо в Горсовет г. Воронежа о содействии, подписывал письмо К.В. Чмутов, помогали также и хроматографисты ВГУ, в частности, Р.Д. Колесникова. В результате деньги на установку выделило руководство Воронежа. (Комментарий Е.М. Сенченковой)

Список публикаций М.С.Цвета (M.Tswett)³

Прижизненные издания

1894

1 (1). Sur quelques cas tératologiques dans l'anatomie de *Lycium* // Bull. Herbar Boissier, t.2, № 3, pp.175–179.

1896

2 (2). Sur l'emploi des permanganates dans la microtechnique // Arch. des sc. phys. et natur., Genève, 1896, 101 année, 4 période, t.1, pp.481–483; то же [19 mars 1896] // C.r. séanc. soc. phys. et hist. natur. Genève, Lausanne, Paris, v.13, pp.31–33; то же [15 avril 1896] // Bull. Lab. bot. gén. Univ. Genève, t.1, №1, pp.13–15.

3. Idiomètre (appareil pour l'étude de la transpiration des plantes) // Bull. Lab. bot. gén. Univ. Genève, t.1, № 2, pp.210–211.

4. Etudes de physiologie cellulaire. I partie. Des membranes plasmiques et des mouvements du protoplasme // Arch. sci. phys. et natur. Genève, 101 année, 4 période, t.2, pp.228–260.

5. Etudes de physiologie cellulaire. II partie. Les chloroplastes // Arch. sci. phys. et natur. Genève, 101 année, 4 période, t.2, pp.339–348.

6. Etudes de physiologie cellulaire. II partie. Etude des chloroplaste par la méthode mérotomique. // Arch. sci. phys. et natur. Genève, 101 année, 4 période, t.2, pp.467–486.

7(3)*. Etudes de physiologie cellulaire. Contribution à la connaissance des mouvements du protoplasme, des membranes plasmiques et des chloroplastes. Dissertation présentée à la faculté des sciences de l'Université de Genève pour l'obtention du grade de docteur ès sciences // Bull. Lab. bot. gén. Univ. Genève, t.1, №1, pp.123–206.

1898

8 (4)*. Гемоглобин и хлорофилл. В каком направлении желательно изучение последнего тела // Известия СПб. биологии, лаборатории, т.2, вып.3, с.61–65.

1899

9.[Рецензия] M.Raciborski⁴. Ein Inhaltkörper des Leptoms. Weitere Mitteilungen über das Leptom. (Ber. d. Deutsch. bot. Ges., 1898, Bd.16, Tl.3, 5) // Известия СПб. биологич. лаборатории, т.3, вып.2, с.67–69.

10 (5). О новом физико-химическом свойстве протеиновых веществ // Известия СПб. биологич. лаборатории, т.3, вып.3, с.35–45.

11 (7). Sur la liquéfaction reversible des albuminoïdes // Compt. rend. Acad. sci. Paris, t.129, pp.551–552.

³ Основу данного списка составил перечень из 55 трудов, которые М.С. Цвет назвал в 1915 г. в *Curriculum vitae* и нумерация которых в том перечне обозначена в представленном списке в круглых скобках. Значком * отмечены те работы, которые полностью или фрагментарно включены в избранные труды, изданные в 2013 г.

⁴ Мариан Рациборский (1863-1917) – польский ботаник, профессор Люблинского ун-та.

12 (12). Sur la membrane périplasmique // J. botan. Dir. L. Morot. T.12, p.79–82.

13 (6). Über die Verknüpfung des äusseren und des inneren Leptoms der Solanaceen durch markständige Leptombündel // Ber. Dtsch. bot. Ges., Bd.17, S.231–235.

14 (8). Sur la constitution de la matière colorante des feuilles. La chloroglobine // Compt. rend. Acad. sci. Paris, t.129, pp.607–610.

1900

15 (9). Das Chloroglobin // Bot. Zblt., Bd.81, S.81–87.

16 (10)*. О хлороглобине // Труды СПб. об-ва естествоиспытателей. Протоколы заседаний за декабрь 1899 г., т.30, вып.1, № 8, с.346–353; там же в разделе *Resumé des notes et communications*: M.Tswett. Sur la chloroglobine, pp.364–365.

17 (13). О природе хлороглобина // Труды СПб. об-ва естествоиспытателей. Протоколы заседаний за апрель 1900 г., т.31, вып.1, №4, с. 159–163; там же в разделе *Resumes des notes et communications*: M.Tswett. Sur la constitution de la chloroglobine, pp.198–200.

18 (11). Sur la liquéfaction reversible. Nouvelle propriété physico-chimique des substances albuminoïdes // Bull. Soc. chim. Paris, sér.III, t.23, pp.309–319.

19 (14). Sur la chlorophylline bleue // Compt. rend. Acad. sci. Paris, t.131, pp.842–844.

1901

20 (15). Sur la pluralité des chlorophyllines et sur les métachlorophyllines // Compt. rend. Acad. sci. Paris, t.132, pp.149–150.

21 (16)*.⁵ Хлорофиллины и метакхлорофиллины // Труды СПб. об-ва естествоиспытателей. Протоколы заседаний за октябрь 1900 г., т.31, вып.1, №6, с.281–291.

22 (17). Vorrichtung zur Beobachtung von Fluorescenz und Opalescenzerscheinungen // Z. phys. Chemie, Bd.36, S.450–452.

23 (18)*.⁶ Физико-химическое строение хлорофильного зерна. Экспериментальное и критическое исследование [Магистерская диссертация] // Труды об-ва естествоиспытателей при Казанском ун-те, т.35, вып.3, с.1–268.

1902

24. [Автореферат магистерской диссертации] *Recherches sur la constitution physico-chimique du grain de chlorophylle* (Extrait des Trav. de la Soc. des Naturalistes pres l'Université de Kazan, t. XXXV, livr.3,8°, XII, 1. Tafel. Kazan. 1901) // Bot. Zblt., Bd.89, S.120–123.

25*. [«Положения» к магистерской диссертации под № 23] // Труды Ботанического сада Юрьевского ун-та, т.2, вып.4, с.267–268.

⁵ Анонимный реферат этой статьи см. в журнале «Естествознание и география», 1901, № 4, с.68–69.

⁶ Рецензию на эту работу см.: Н.В. Сорокин. М.С. Цвет. Физико-химическое строение хлорофильного зерна (Экспериментальное и критическое исследование). Казань, 1910 года (Отзыв в физико-математический факультет) // Ученые записки Казанского ун-та, 1901, т.68, кн.12, с.1–6.

26*. Методы и задачи физиологического исследования хлорофилла // Дневник XI съезда русских естествоиспытателей и врачей. СПб., с.523.

27 (20).⁷ Микротехнические заметки // Дневник XI съезда русских естествоиспытателей и врачей. СПб., с.523.

28 (19) *. Физиологическое расследование хлорофилла // Труды СПб. об-ва естествоиспытателей. Протоколы заседаний за февраль 1902 г., т.33, вып.1, № 2, с.51–60.

1905

29 (21)*.⁸ О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу // Труды и протоколы заседаний об-ва естествоиспытателей при Варшавском ун-те, отд. биологии, год 14 [1903], с.1–20.

30 (22). [Рецензия] Kritische Bemerkungen zu Molisch's⁹ Arbeit über die *Phaeophyceen*-Farbstoffe // Bot. Ztg., Bd.63, H.2, S.273–278.

1906

31(23). Zur Ultramikroskopie // Ber. Dtsch. bot. Ges., Bd.24, S.234.

32(24). Zur Kenntnis der *Phaeophyceen*-Farbstoffe // Ber. Dtsch. bot. Ges., Bd.24, S.235–244.

33(25)*.¹⁰Physikalisch-chemische Studien über das Chlorophyll. Die Adsorptionen // Ber. Dtsch. bot. Ges., Bd.24, S.316–323.

34(26)*.¹¹ Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls // Ber. Dtsch. bot. Ges., Bd.24, S.384–393.

1907

35(27).¹² Zur Geschichte der Chlorophyllforschung. Antwort an Herrn Marchlewsky¹³ // Ber. Dtsch. bot. Ges., Bd.25, S.71–74.

⁷ В списке трудов М.С. Цвета, опубликованном в издании его Избранных работ (1946), сообщение «Микротехнические заметки» ошибочно значатся как «Микрохимические заметки», а также неверно указано место их публикации в «Трудах СПб. об-ва естествоиспытателей».

⁸ Последующие русские публикации этой работы см. в №№ 70 и 78 (фрагменты), а на немецком и английском языках в №№ 72, 73 и 77.

⁹ Ганс Молиш (1856-1937) – австрийский физиолог растений, профессор Пражского ун-та (1894-1909). Обсуждалась работа: H.Molisch. Über den braunen Farbstoff der *Phaeophyceen* und *Diatomeen* (Bot. Ztg. 1905, Bd.63, H.1, S.131).

¹⁰ Реферат дан в Chem. Zblt. (1906, Bd.2, S.892); в переводе см.: на русский язык – №№ 70, 78 (фрагменты) и 83; на английский язык – №№ 71 (фрагменты) и 77.

¹¹ Реферат дан в Chem. Zblt. (1906, Bd.2, S.1286); в переводе см.: на русский язык – №№ 70, 78 (фрагменты) и 84; на английский язык – №№ 71 (фрагменты), 74 и 77.

¹² Данная публикация появилась в ответ на выступление Л. Мархлевского: L.Marchlewski. Zur Abwehr // Ber. Dtsch. bot. Ges. 1906. Bd.24, S.534–535. В свою очередь статья М.С. Цвета побудила его оппонента к очередному выступлению: L.Marchlewski. Über Herrn Tswett's historischen Chlorophyllforschungen und seine Chlorophylline // Ibid. 1907. Bd.25, S.225–228.

¹³ Л. Мархлевский (1869-1946) – польский биохимик.

36 (28). Spektralanalytische Untersuchungen über die Chlorophylline und deren nächste Säurederivate (Chlorophyllane) // Ber. Dtsch. bot. Ges., Bd.25, S.137–150.

37 (29). Zur Chemie des Chlorophylls. Über Phylloxantin, Phyllocyanin und die Chlorophyllane // Biochem. Z., Bd.5, S.6–32.

38 (30). Nochmals über das Phylloxantin // Biochem. Z., Bd.6, S.373–378.

39 (31). Recherches anatomiques sur les hydathodes des Lobeliacees. Nouveau type de stomates aquifères // Rev. gén. bot., t.19, pp.305–316.

40 (32). Über die Spektrophotometrie des Chlorophylline und die Energetik des Chlorophylls // Ber. Dtsch. bot. Ges., Bd.25, S.388–397.

1908

41 (33). Über die Verfärbung und Entleerung des absterbenden Laubes // Ber. Dtsch. bot. Ges., Bd.26a, S.88–93.

42 (34). Über das Pigment des herbatlich vergilbten Laubes // Ber. Dtsch. bot. Ges., Bd.26a, S.94–101.

43 (35).¹⁴ Ist der Phosphor an dem Aufbau der Chlorophylline beteiligt? (Bemerkungen zu Herrn Stoklasas Chlorolecithinhypothese) // Ber. Dtsch. bot. Ges., Bd.26a, S.214–220.

44 (36).¹⁵ Über die nächsten Säurederivate der Chlorophylline // Ber. Dtsch. chem. Ges., Bd.41, S.1352–1354.

45 (37). Über das Phaeophytin und die Chlorophyllane nebst Schlussbemerkungen über Phylloxantin // Biochem. Z., Bd.10, S.404–413.

46 (38). Über die Natur des sogenannten «krystallisierbaren Chlorophylls» (Metachlorophyllins) // Biochem. Z., Bd.10, S.414–425.

47 (39). Das neue System der sogenannten Chlorophyllderivate // Biochem. Z., Bd.10, S.426–429.

48 (40). La substance chimique verte nommée chlorophylle, existe t-elle? // Rev. gén. bot., t.20, pp.328–332.

1910

49*. [Тезисы доклада] Новый физический метод анализа пигментных смесей и применение его к исследованиям хлорофилла // Дневник XII съезда русских естествоиспытателей и врачей. М., с.271.

50 [Тезисы доклада] К познанию явлений адсорбции // там же, с.465–466.

51 (41)*.¹⁶ Хромофиллы в растительном и животном мире [Докторская диссертация]. Варшава. 380 стр.

¹⁴ Ю.Стоклаза (1858-1936) – чешский ботаник.

¹⁵ В том же номере журнала в статье М.С. Цвета была противопоставлена публикация Л. Мархлевского: *L.Marchlewaki*. Bemerkungen zu Hrn. Tawett's Mitteilung: über die nächsten Säurederivate der Chlorophylline // Ber. Dtsch. chem. Ges. 1908, Bd.41, S.1858–1860.

¹⁶ Рецензию на эту книгу см.: А.С. Фаминцын. Отзыв о работе М.С. Цвета «Хромофиллы в растительном и животном мире». Варшава, 1910 // Сборник отчетов о премиях и наградах, присуждаемых Академией наук за 1911 г., Пгр., 1916, вып.6, с.14–20. Предисловие диссертации, оглавление, введение и 1-я часть «Методология» (с.1-146), а также указатель литературы и объяснение таблиц (с.201–214) воспроизведены позже в № 70 (с.62–214) и 78 (фрагменты), а в английском переводе – № 77.

52 (42). Das sogenannte «krystallisierte Chlorophyll» – ein Gemisch // Ber. Dtsch. chem. Ges., Bd.43, S.3139–3141.

53 (43)*. Адсорбционный анализ так называемого «кристаллического хлорофилла» // Журн. Русск. физико-хим. об-ва, ч. хим., т.42, вып.8, с.1385–1387.

1911

54*. [«Положения» к докторской диссертации «Хромофиллы в растительном и животном мире» под № 51] // Труды Ботанического сада Юрьевского ун-та, т.12, вып.1, с.84–85.

55 (44). Über die Dualität der Chlorophyllane // Biochem. Z., Bd.31, S.505–506.

56 (45). Sur une nouvelle matière colorante végétale, la thuyorhodine // Compt. rend. Acad. sci Paris, t.152, pp.788–789.

57 (46). Eine Hypothese über den Mechanismus der photosynthetischen Energieübertragung // Z. phys. Chemie, Bd.76, S.413–419.

58 (47). Über die Löslichkeitsverhältnisse der Chlorophyllin und eine neue Methode zur Isolierung derselben // Ber. Dtsch. chem. Ges., Bd.44, S.1124–1127.

59 (50). Sur un nouveau réactif colorant de la callose // Compt. rend. Acad. sci. Paris, t.153, p.503–505.

60 (48)*. Über den makro- und mikrochemischen Nachweis des Carotins // Ber. Dtsch. bot. Ges., Bd.29, S.630–636.

61 (49). Über Reicherts Fluoreszenz-Mikroskop und einige damit angestellten Beobachtungen über Chlorophyll und Cyanophyll // Ber. Dtsch. bot. Ges., Bd.29, S.744–746.

62. [Рецензия]. Кононов В.Н.¹⁷ Краткий очерк анатомии растений в микроскопических препаратах. Составлен под ред. и с введением А.Генкеля. СПб., 1911. // Труды Ботанического сада Юрьевского ун-та, т.12, вып.1, с.74–76.

1912

63 (52)*.¹⁸ Современное состояние химии хлорофилла // Журн. Русск. физико-хим. об-ва, ч. хим., т.44, с.449–464.

64 (51).¹⁹ L'état actuel de nos connaissances sur la chimie de la chlorophylle // Rev. gén. sci. pures et appl., t.23, p.141–148.

1913 – 1916

65 (53). Beiträge zur Kenntnis der Anthocyane. Ueber künstliches Anthocyan // Biochem. Z., 1913, Bd.58, S.225–235.

66 (55). Об искусственном антоциане // Известия Имп. Академии наук, 6 серия, 1914, т.8, с.115–124.

¹⁷ В.Н. Кононов окончил Санкт-Петербургский ун-т (1906), ученик Х.Я. Гоби и А.Г. Генкеля. В начале своей деятельности – альголог и гидробиолог, а затем – педагог, химик (см.: Сост.: С.Ю. Липшиц. Русские ботаники. Словарь. М.: МОИП. 1952, т.4, с.324).

¹⁸ Реферат см.: В.Н. Любименко // Ж. опытной агрономии. 1912, кн.5, с.745–747.

¹⁹ Перевод на французский язык русской публикации Цвета под № 63.

67 (54). Zur Kenntnis des «vegetabilischen Chamäleons» // Ber. Dtsch. bot. Ges., **1915**, Bd 32, S.61–68.

68*. ²⁰ Curriculum vitae. Список печатных трудов [55 названий]. Краткое описание содержания трудов // В брошюре на правах рукописи: *А.С. Фаминцын*. В физико-математический факультет Новороссийского университета. Пгр., **1916**, с.3–14.

69*. К вопросу об учреждении Нижегородского общества естествоиспытателей // Газета «Нижегородский листок», 5 ноября **1916**, с.2.

Посмертные издания

70.²¹ Хроматографический адсорбционный анализ. Избранные работы. Ред.: *А.А. Рухтер* и *Т.А. Красносельская*. М.-Л.: Изд-во АН СССР, **1946**. – 274 стр. Список работ М.С.Цвета [62 названия].

71.²² The Work of Tswett // *O.C.Smith*. Inorganic chromatography. New York, Toronto, London: D. Van Nostrand Company, INC. **1952**, p.13–20; 2-d ed. – **1955**, p.13–20.

72.²³ Über eine neue Kategorie von Adsorptionerscheinungen und ihre Anwendung in der biochemischen Analyse. Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 21 März 1903 vor der Biologischen Section der Warschauer Naturforschenden Gesellschaft // *G.Hesse* und *H.Weil*. Michael Tswett's erste chromatographische Schrift. Eschwege, **1954**, S.7–22.

73.²⁴ On a New Category of Adsorption Phenomena and their Application to Biochemical Analysis // *G.Hesse* and *H.Weil*. Michael Tswett's first paper on Chromatography. Eschwege, **1954**, pp.7–21 ²⁵.

74.²⁶ Adsorption Analysis and Chromatographic Methods. Application to the Chemistry of the Chlorophylls // *J. Chem. Educ.*, **1967**, v.44, №4, p.238–242.

75.²⁷ Zur Chemie des Chlorophylls. Über Phylloxantin. Phyllocyanin und die Chlorophyllane // *R.J.Miege* (Ed.). Selected readings in Chromatography. Oxford: Pergamon press. **1970**, p.813.

²⁰ Это – единственная публикация М.С. Цвета, рукопись которой полностью сохранилась в бумагах А.С. Фаминцына. Фаминцын напечатал ее за подписью М.С. Цвета, лишь несколько изменив название последнего раздела, который в рукописи Цвета значился: «Краткий анализ содержания моих трудов» (АРАН ПО, ф.39, оп.1, д.63, л.231). Напечатанная на правах рукописи брошюра имеется в Российской государственной библиотеке.

²¹ В это издание включены работы Цвета, обозначенные в данном списке под №№ 29, 33, 34 и фрагмент № 51 (с.1–146). Рецензии на №70 см.: *Я.О. Парнас* (Вестник АН СССР, 1947, № 3, с.127–128) и *Ф.М. Шемякин* (Успехи химии, 1947, т.26, вып.5, с.645–647).

²² В переводе на английский язык даны развернутые фрагменты немецких публикаций под №№ 33 и 34.

²³ Перевод на немецкий язык русской публикации Цвета 1903 г. под № 29.

²⁴ Перевод на английский язык русской публикации Цвета. 1903 г. под № 29.

²⁵ [Рецензия] *J. Aaron, A. J. Ihde / Isis*. 1956, V.47, p.93–94.

²⁶ Перевод на английский язык немецкой публикации Цвета 1906 г. под № 34.

²⁷ Немецкая публикация Цвета 1907 г. под № 37, воспроизведенная не полностью, а лишь в первой ее части, где изложены основы адсорбционной хроматографии и результаты её использования при изучении химии хлорофилла. На издание № 75 см. рецензию: *К.М. Ольшианова*. Избранные статьи по хроматографии // Журнал аналит. химии, 1971, т.26, № 6, с.1236.

76*. Tswett's letters to Claparede²⁸ // J. Chromatogr., **1988**, v.440, p.512–525; v.452, p.7–10.

77.²⁹ Chromatographic adsorption analysis. Selected works. V.G. Berezkin, M.R. Masson [Eds.] London: Ellis Horwood. **1990**. 112 p.

78.³⁰ Выдержки из основных работ М.С.Цвета // Хроматографический журнал. М.: **1993**, № 1, С.26–37.

79. Письма М.С.Цвета [фрагменты писем к Дж. Брике, Э.Клапареду и Н.И.Кузнецову за 1896–1917 гг.] // там же, с.38–61.

80.³¹ Humour of M. Tswett // K.I. Sakodynskii (ed.) About chromatography seriously and with a smili. Moscou, **1996**, pp.67–72.

81*. M.S. Tswett's correspondence with John Briquet³². I. Review of Tswett's Ph.D. Thesis by Briquet, and Tswett's letters from Simferopol [фрагменты] // Chromatographia, **1997**, v.44, № 9–10, pp.552–556.

82*. M.S. Tswett's correspondence with John Briquet. II. Letters from St. Petersburg (1896-1898) // **1997**, v.44, № 11–12, p.653–660.

83*. M.S. Tswett's correspondence with John Briquet. III. The two late letters (1915–1917) // **1997**, v.44, № 11–12, p.665–666.

84*.³³ Физико-химические исследования хлорофилла. Адсорбция // Ред.: Б.А.Руденко. 100 лет хроматографии. М.: Наука. **2003**. С.7–12.

85*.³⁴ Адсорбционный анализ и хроматографический метод. Применение к химии хлорофилла // там же, **2003**. С.13–21.

86. Цвет М.С. Избранные труды. Серия Памятники отечественной науки. XXвек. Отв. ред. Ю.А. Золотов; сост., автор очерков и коммент. Е.М. Сенченкова. М.: Наука, 2013. 679 с.

²⁸ Фрагменты писем М.С. Цвета к Э. Клапареду за 1897–1917 гг. подготовил и прокомментировал там же *I.M.Hais*.

²⁹ Издание содержит в переводе на английский язык русскую публикацию Цвета 1903 г. под № 29, немецкие публикации под № 33 и 34 и обстоятельные фрагменты из докторской диссертации 1910 г. под № 51. Рецензию на данное издание см.: *I.Hais*. J.Pharm. Biomed. Anal. (1992, v.9, № 9, 785–786).

³⁰ Представлены краткие фрагменты из магистерской диссертации Цвета 1901 г. под № 23, его доклада 1903 г. под № 29, немецких статей 1906 г. под №№ 33 и 34 и докторской диссертации 1910 г. под № 51.

³¹ Публикация включает некоторые остроумные высказывания М.С. Цвета из его различных публикаций.

³² Фрагменты писем М.С. Цвета к Д. Брике за 1896–1917 гг. в публикациях №№ 81–83 подготовили и прокомментировали там же *I.M.Hais*, *M.Niang* и *L.S.Ettre*.

³³ Воспроизведен из издания трудов М.С. Цвета № 70 русский перевод его немецкой статьи № 33.

³⁴ Воспроизведен из издания трудов М.С. Цвета № 70 русский перевод его немецкой статьи № 34.

Судьба открытия и научных предвидений М.С. Цвета

Сенченкова Е.М.

Публикации Цвета и описываемый в них метод хроматографического адсорбционного анализа были хорошо известны в научных кругах как при жизни исследователя, так и после его смерти в 1920-е годы. Несмотря на многолетнюю дискредитацию этого метода Вильштеттером и другими химиками, о нем знали и им пользовались, обычно успешно, в Польше, Германии, Швейцарии, Франции, Америке, Чехословакии, России и Прибалтике еще до 1930-х годов. Поэтому неправильным было широко распространенное до недавнего времени суждение о том, что хроматографический метод при жизни его создателя почти не был известен, а после его кончины и вовсе забыт, как бы повторно родившись затем лишь в начале 1930-х годов. Знакомство с исследованиями, научными обзорами, справочными изданиями и учебными руководствами позволяют убедиться в несостоятельности такого мнения.

Обретение хроматографией должного места в науке и производстве началось после устранения препятствий, сдерживающих ее применение только в области изучения растительных пигментов, а также после преодоления сильного влияния лиц, заинтересованных в замалчивании возможностей этого метода. Развивающиеся биохимия и химия органических соединений, особенно биологически активных веществ (ферментов, витаминов, гормонов и др.) остро нуждались в таком методе, как хроматография, потому что упомянутые вещества существуют в природе как смесь близкородственных соединений. Необходимы были надежные способы разделения таких смесей с получением их компонентов в чистом, нативном состоянии для последующего изучения и использования в практических целях.

Особое внимание хроматографии уделили исследователи, которые испытывали трудности при извлечении таких веществ, как витамин D, различные половые гормоны, буфоталин (яд жабы) и др., содержащиеся в вытяжках в очень незначительных количествах. К началу 1940-х годов в этой области с использованием хроматографии работала целая армия химиков, в числе которых были А. Винтерштейн, П. Каррер, Г. Виланд, К. Кувада, Р. Хюттель, К. Ладенбург, Д. Друммонд, Л. Ружичка, В. Траппе, Г. Брокман, А. Бутенандт и многие другие. Начали свои работы по выделению аминокислот с помощью метода Г. Виланд и А. Тизелиус. Ставшие лауреатами Нобелевской премии в 1930-х годах П. Каррер (1937), Р. Кун (1938), А. Бутенандт и Л. Ружичка (1939) особо отмечали то большое значение, которое имел в их работе хроматографический метод для полной очистки исследуемых ими веществ. Так, Бутенандт, тогда директор Берлинского Института биохимии, писал в Женеву Ш. Дере: «Хроматография... широко используется в моем институте, и этот метод стал для нас совершенно необходим» [цит. по: *Ch.Dhéré*, 1943, p.63].

Тогда же высокую оценку хроматографии дали и нобелевские лауреаты 1920-х годов Г. Виланд, А. Виндаус, Г. Эйлер-Хелпин и Г. Фишер. Препятствие метода Цвета немецкими химиками исчезло. Уже в середи-

не 1930-х годов они полагали, что «этот метод скоро будет использоваться практически во всех исследованиях» [G.Hesse, 1936, S.315], а немецкая газета «Chemiker-Zeitung» от 27.02.1937 г. констатировала: «Адсорбционный анализ Цвета является сегодня неперменным средством наших исследовательских лабораторий». На немецком языке была издана первая монография «Хроматографический адсорбционный метод» [L.Zechmeister, L.Cholnoky, 1937; 2-е изд., 1938; английский перевод – 1943]. Вскоре появился ряд очерков и монографий о развитии этого метода и его применении в различных областях биохимии и органической химии: Л. Цехмейстера [L.Zechmeister, 1934, 1948], Г. Вильштедта [1936; H. Willstaedt, 1934 1938], Г. Хессе [G.Hesse, 1936, 1943], Г. Стрейна [H. H. Strain, 1938, 1942, 1944, 1958] и др.

Уже к началу 1940-х годов стало трудно ориентироваться в потоке публикаций с использованием хроматографии, что побудило Ф. Дейтца издать соответствующую библиографию за 1900–1942 гг., а затем за 1943–1953 гг. [6]. Книга Л. Цехмейстера «Прогресс хроматографии: 1938–1947» [L.Zechmeister, 1950] как продолжение названной выше монографии показала, что успехи в этой области только за десять лет с трудом можно осветить в одном издании. Книга знаменательна тем, что стала одной из последних публикаций, охватывающих в целом все области применения хроматографии, с библиографией сводок и обзоров за 1938–1947 гг. С 1950-х годов стали издаваться уже тематические обзоры и монографии, соответствующие различным видам хроматографии или элементам хроматографической системы. Лавину публикаций стало невозможно охватить единой библиографией: согласно Я.И. Яшину (1994), к началу 1990-х годов ежегодно стало появляться 12000 публикаций, а их общее число к тому времени насчитывало около 300 тысяч названий. Несмотря на наметившуюся затем тенденцию к небольшому снижению числа ежегодных публикаций, их суммарное количество неуклонно растёт.

Творческое наследие Цвета в современной хроматографии не сдало своих позиций, а в чем-то их еще более упрочило. Со временем степень ценности любых теорий и постулатов прошлых лет становится более очевидной. С позиций векового существования хроматографии также легче судить о значении различных предложений и точек зрения ее создателя. Некоторые из них опережали свое время и в начале XX в., как правило, не могли быть реализованы технически и обоснованы теоретически, затем они выпадали из поля зрения коллег, а некоторые позже утверждались в науке без связи с его именем. Примером тому могут служить попытки Цвета использовать хроматографический метод не только для качественного, но и количественного анализа; попытки, которые могли реализоваться лишь спустя многие десятки лет в результате научно-технического прогресса. Однако забвению предавались иногда даже достаточно обоснованные им идеи и методики.

Такое положение объясняется рядом причин. Во-первых, с годами уменьшалась библиографическая доступность работ Цвета; во-вторых, нарастающие потоки публикаций по хроматографии все более отесняли от современности предшествующие исследования; в-третьих, бурный рост научно-технической информации сопровождался изменением прежних определений и созданием но-

вой терминологии. Нередко уже не раз описанные Цветом приемы и суждения подаются неузнаваемо в новой терминологической упаковке. Кратко конкретизируем сказанное и с учетом современной классификации и терминологии определим значимость в наши дни наследия Цвета, связанного с изучением двух основных фаз хроматографической системы и различных видов хроматографии, а также с некоторыми идеями-предвидениями, которые он сам не мог реализовать.

В числе идей-предвидений Цвета, востребованных через десятки лет, были также такие значимые новации, как:

- перевод трудно разделяемых веществ в соединения с другими веществами, когда вновь полученные вещества разделяются более успешно;

- эффективное использование адсорбционных колонок диаметром 2–3 мм и длиной 20–30 мм;

- ускорение процесса хроматографического разделения действием высокого давления;

- применение в качестве реперных компонентов «вставочных» пигментов и «цветных индикаторов» при *хроматографировании бесцветных веществ*;

- некоторые параметры колонок и полос компонентов смеси на хроматограмме свидетельствуют о наличии *препаративной хроматографии* в работах Цвета;

- подача потока растворителя в обратном направлении и др.

Отечественная хроматография стала инициатором признания за хроматографией еще и такого понятия, как *наука*, а любая наука может существовать лишь при наличии у нее теоретического фундамента. Неправы те, кто в наши дни отрицают участие Цвета в становлении *теоретических основ хроматографии*. Конечно, научный уровень данной проблемы в начале XX в. несравним с современным, но тогда его формирование было неразрывно связано с трудами этого ученого, без чего его нельзя было бы именовать создателем хроматографии. До сих пор сохранил значение принцип Цвета, согласно которому любая хроматографическая новация, прежде всего, осмысливается с теоретических позиций. Сам он охотно учитывал таковые позиции предшественников, хотя иногда и обосновывал необходимость внесения в них поправок, как это было с формулой Мюллера-Эрцбаха для определения энергии притяжения сорбата на разных расстояниях от адсорбента. Вариант формулы Цвета был более точным.

Однако более существенны те закономерности, которые Цвет вскрыл в отношении динамической сорбции. Многие из своих предложений, в частности, такой важный прием, как «проявление» хроматограмм, он сопровождал математическими расчетами. Его расчеты и формулы помогали раскрыть механизм процесса миграции адсорбата в адсорбенте под влиянием тока растворителя и поясняли правомерность установленных им законов - адсорбционных рядов и адсорбционно-десорбционного обмена. Эти законы и формулы наглядно проявляются в изотермах процессов жидкостно-адсорбционной хроматографии. Многие годы химики не осознавали большого значения теории для развития хроматографии, но после работы А. Мартина и Р.Л.М. Синга [11] такое осознание пришло и обеспечило последующий небывалый прогресс этой области знаний.

Есть мнение, что хроматографическое разделение осуществляется благодаря наличию сорбционного поля, воздействующего на молекулы разделяемых

компонентов [В.Г. Березкин, 1999]. Такая позиция особо правомерна при *гидрофильной хроматографии*, однако она не раскрывает принципиальной стороны механизма хроматографического процесса. Сущность же данного процесса, на что в 1941 г. обратили внимание А.Д. Мартин и Р.Л.М. Синг [11], заключается не столько в сорбции компонентов из смеси на неподвижной фазе, сколько в их десорбции. По-существу, скорость десорбции и есть та величина, которая определяет почти все хроматографические характеристики.

Именно это осознал Цвет, когда установил закон адсорбционно-десорбционного обмена, при котором «адсорбируемые вещества способны вытеснять друг друга из своих адсорбционных соединений». Именно кинетические законы десорбции оказываются общими для всех видов хроматографии, и именно они создают ту общую основу, на которой строится хроматографическая наука. Что касается «полевой хроматографии», то Цвет не только знал о существовавших трактовках адсорбции из растворов как явлении, возникающем под воздействием молекулярных сил адсорбента, но и, как отмечалось выше, сам участвовал в обсуждении вопроса о «полярной адсорбции». Однако эти свои суждения он связывал лишь с возможностью ее использования в будущем для развития новых хроматографических приемов, а не с трактовкой основной сущности процесса хроматографии.

Данные факты свидетельствуют о справедливости мнения Р.Л.М. Синга [R. L. M. Synge, 1962, p.2] о незаурядных физико-химических знаниях Цвета и высокой оценке проведенных им исследований по выявлению природы веществ, находящихся в живой клетке. То же суждение Синг повторил и через восемь лет, заявив, что «Цвет был таким же хорошим физикохимиком, как и настоящим ботаником, когда он выдвинул очень ясные идеи о принципах и механизме хроматографии» [R. L. M. Synge, 1970, p.176].

Таким образом, на базе современного понимания именно Цвет является первооткрывателем метода хроматографии и основоположником науки о ней без всяких скидок на биологическое образование. Констатируя множественность понятий, объединяемых в настоящее время одним термином «хроматография», отметим попутно правомерность утверждений некоторых авторов о хроматографии как явлении природы. Одним из первых на этот феномен обратил внимание М.С. Вигдергауз [M. S. Vigdergaus, 1978] как на «природную хроматографию», а вскоре чешский хроматографист Я. Янак заметил, что «М.С. Цвет открыл общее явление природы, с которым мы неизбежно сталкиваемся там, где могут произойти процессы переноса и установления... равновесия веществ между двумя (или несколькими) гетерогенными ...фазами. Необходимо... использовать представления хроматографии для оценки явлений природы и происходящих в ней микро- и макропроцессов» [Я. Янак, 1984, с.287]. Аналогичные суждения затем появились в публикациях А.М. Цукермана (1998) и В.Г. Березкина (1999).

Есть все основания дополнить современную терминологию, которая различает под хроматографией три понятия – *наука, процесс и метод* [7, с.7], но теперь, по праву, должна включать в себя и такое четвертое понятие хроматографии, как явление природы, при котором наблюдается образование концен-

традиционных зон на неподвижной фазе при движении вдоль нее второй фазы со смесью веществ; наличие двух таких фаз и их движения относительно друг друга – неперемное условие отнесения наблюдаемого явления к числу хроматографических. По существу, все элементы четырех названных трактовок более широкого нынешнего толкования понятия хроматографии в разной мере имели место и в трудах Цвета.

Возможно, у кого-либо может возникнуть мысль о некоторой натяжке и преувеличенной оценке научного наследия создателя хроматографии, который усматривал в ней всего лишь аналитический *метод*, к чему изначально со всей очевидностью стремился в своих исследованиях. Однако и другие трактовки, соответствующие таким современным понятиям хроматографии как *явление, процесс и наука*, также имели место в трудах Цвета с разной степенью его проникновения в их суть. Чтобы устранить возможные подозрения в предвзятости оценки этих трудов и намерении придать им большую значимость, чем следует, развенчаем суждения, приписывающие нашему замечательному соотечественнику авторство самого понятия «*хроматография*».

Так, в 1870-е гг. английский физик Г. Сорби, изучавший растительные пигменты и их производные, зная, что термин «хроматография» был уже «занят» [15–16], для определения данной области исследований стал пользоваться понятием *хроматология* [17]. Цвет хорошо знал работы Сорби и в своей магистерской диссертации выделил специальную главу «Приоритет Сорби» [М.С. Цвет: 1901, № 23, С.104–105], где утверждал, что ни сам диссертант, ни кто другой, а именно Сорби установил существование двух форм хлорофилла (ныне хлорофиллы а и b). Позже с помощью своего метода Цвет впервые получил эти две формы в чистом виде.

Нормы этики по отношению к предшествующим исследователям не позволяли Цвету использовать в своих целях термин, уже существовавший в ином значении. Поэтому изначально в 1901–1903 гг. он называл разработанный им аналитический прием *адсорбционный метод* [М.С. Цвет, 1902, № 26] или *адсорбционный анализ* [М.С. Цвет, 1903, № 29, С.18].

Лишь после того, как немецкий химик Ф. Гоппельсрёдер, более сорока лет разрабатывавший метод капиллярного анализа, стал одновременно именовать его *методом адсорбционного анализа*, Цвет во избежание путаницы с этим новоявленным одноименным анализом ввел с июня 1906 г. дополнительное определение к своему методу – *хроматографический* [М. Tswett, 1906, № 33, S.322]. С тех пор он называл разработанный им метод по-разному: *метод хроматографического анализа* [М. Tswett, 1906, № 34, S.384], *хроматографический метод* [там же, S.392; М.С. Цвет, 1910, № 51, С.III, 84, 88], *хроматографический прием* [там же, С.144, но чаще все же пользовался названием адсорбционный анализ [М.С. Цвет, 1903, № 29, С.18; М. Tswett, 1906, № 34, S.384; М.С. Цвет, 1910, № 51, С.23, 47, 83 и др.]. В своей последней обстоятельной публикации с обзором исследований по химии хлорофилла Цвет назвал созданный им метод *хроматографическим адсорбционным анализом* [М.С.Цвет, 1912, № 63, С.450]. Под таким названием «Хроматографический адсорбционный анализ» и были изданы в 1946 г. Академией наук СССР его избранные работы [М.С. Цвет, 1946, № 70].

Существенно то, что ни в одной из своих работ Цвет не называл созданный им метод хроматографией. В одной из своих немецких публикаций он трижды пользуется этим словом [M. Tswett, 1906, № 34, S.387, 388, 391], но не для обозначения метода, а для определения процесса, который происходит в ходе анализа, наряду с такими же значениями, как *хроматографическая дифференцировка, хроматографическое испытание и хроматографирование*.

Однако этот термин прижился, и с середины 1930-х годов «хроматография» стала использоваться в двух различных значениях – для наименования аналитического метода и для обозначения *процесса*, лежащего в основе действия этого метода. Именно эти два значения и были закреплены за понятием «хроматографии» Международной терминологической комиссией ИЮПАК в 1993 г. [см. 20]. Однако отечественный комитет научной терминологии РАН расширил рамки этого понятия и в 1997 г. зафиксировал его использование также в третьем значении – как «*науки о межмолекулярных взаимодействиях и переносе молекул или частиц в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз*» [7, с.7].

Автор данной публикации уже давно убедился в необходимости использования термина «хроматография» еще и в четвертом значении – для обозначения явления хроматографии, которое возникает в результате хроматографического процесса и которое можно наблюдать как в лабораторных условиях при проведении хроматографического анализа или разделения смесей, так и в природе, например, при фиксировании образования фракций нефти разного состава в разных земных слоях в результате продолжительной динамической сорбции через эти слои ее древних залежей. В последнем случае М.С. Вигдергауз называл это явление «природной хроматографией» [M. S. Vigdergaus, 1978].

Выше уже отмечалось, что истоки всех четырех неоднозначных омонимов хроматографии следует искать в трудах Цвета. Этой теме посвящена специальная работа автора данного очерка [Е.М. Сенченкова, 2000]. Хотя Цвет и не является автором данного термина, однако мировое научное сообщество неслучайно до сих пор неразрывно связывает это понятие с именем создателя хроматографии во всех ее ипостасях, и мы свидетели тому, что эта связь с годами все более укрепляется.

Его плодотворные идеи, пережившие многие десятилетия, и теперь сохраняют должное место в науке, несмотря на существенные терминологические изменения и огромный прогресс хроматографии во всех ее проявлениях в начале второго века своего существования. Убедительным доказательством тому могут служить внесение созданной Цветом хроматографии в список выдающихся событий истории химии [21], а также включение имени Цвета в число десяти крупнейших химиков XX столетия [Ю.А. Золотов, 1995, 1996].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Willstätter R.* Die Blattfarbstoffe // Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Hrsg. E. Abderhalden. B., 1924. Abt.1, Tl.11, H.1. S.1—70.
2. *Grünacher Ch.* Die neueren Untersuchungen zur Konstitutionsaufklärung der Proteine // Ibid. 1929. Abt.1, T.11, H.4. S.873.
3. *Rheinboldt H.* Capillar- und Adsorptionsanalyse // Meth. organ. Chem. 1925. Bd.1. S.291—315.
4. *Lippmaa T.* Untersuchungen über Anthocyanine und Karotine // Sitzungsber. Naturf.-Ges. Univ. Dorpat. 1924. Bd.30, H.3—4. S.58—114.
5. *T.Lippmaa.* Über den vermuteten Rhodoxanthingehalt der Chloroplasten // Ber. Dtsch. bot. Ges. 1926. Bd.44. S.643—648.
6. *Deitz V.R.* Bibliography of solid adsorbents. 1900—1942. Wash. (D.C.), 1944. 877 p.; Idem. 1943—1953. Wash. (D.C.), 1956. 1528 p.
7. Хроматография: Основные понятия. Терминология. М.: Ком. науч. терминологии в обл. фундамент. наук РАН, 1997. 48 с. (Сборники научно-нормативной терминологии; Вып.114).
8. *Шай Г.* Форма газохроматографических фронтов и их движение в заполненных сорбентом колонках // Успехи хроматографии. М.: Наука, 1972. С.179—192.
9. *Блинов Н.О., Хохлов А.С.* Бумажная хроматография антибиотиков. М.: Наука, 1970. 364 с.
10. Измайлов Н.А., Шрайбер М.С. Капельно-хроматографический метод анализа и его применение в фармации // Фармация. 1938. № 3. С.1—7.
11. *Martin R., Synge R.L.M.* A new form of chromatogram employing two liquid phases // Biochem. J. 1941. Vol.35. P.1358-1369.
12. *Ostwald W.* Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Leipzig, 1891—1906. Bd.1—2.
13. *Goppelsröder F.* Capillaranalyse, beruhend auf Capillaritäts- und Adsorptionerscheinungen. Mit dem Schlusskapitel: das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen. Basel, 1901. 545 S.
14. A new english Dictionary of historical principles. Ed. *J.A.H. Murrau.* Oxford, 1893. Vol. 2. P.394.
15. *Bailey II.* Chromatography, a treatise of colours; also, the art painting in colours. 1731.
16. *Field G.* Chromatography; or A treatise on colours and pigments, and their powers in painting. London, 1835. — 276 p.; то же. New ed., improved. 1841. - 424 p.; то же. 1865. - 424 p.; То же. 1869. - 435 p.; то же. 1885. - 207p.
17. *Sorby H.C.* On comparative vegetable chromatology // Proc. Roy. Soc. London. 1873. Vol.21. P.442—483.
18. *Kisch B.* Fachausrücke der physikalischen Chemie: Ein Wörterbuch. 2. Aufl. B., 1923. 100 S.
19. *Куш Б.* Краткий словарь определений и понятий физической химии. Л.: Науч. хим.-техн. изд-во, 1930. 82 с.
20. *Ettre L.S.* Nomenclature for Chromatography // Pure and Appl. Chem. 1993. Vol. 65, № 4. P.819—872.
21. Chem. & Eng. News. 1976. Vol.54, № 15. P.91.

150 лет со дня рождения основателя хроматографии М.С. Цвета³⁵*Рыбакова Е.В.*

В данной статье представлен обзор научного наследия М.С. Цвета, отражены идеи создателя хроматографии, получившие развитие его последователями, представлены ключевые достижения хроматографии за почти 120 лет ее развития.

Михаил Семёнович Цвет — один из крупнейших деятелей науки XX века, русский ботаник-физиолог и биохимик растений, создатель многофункционального метода хроматографии.

Днем рождения хроматографии считается 21 марта 1903 года. Михаил Семёнович Цвет, в то время работавший в должности ассистента кафедры анатомии и физиологии растений Варшавского университета, прочитал свой знаменательный доклад «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биологическому анализу» (Труды Варшавского общества естествоиспытателей. Отд. биологии. 1903. Т. 14. С. 1—20). Эксперименты в области адсорбции, приведшие в итоге к открытию хроматографии, ученый начал двумя годами раньше - в возрасте 28 лет. Публикация, в которой Цвет подробно описал новый метод, вышла в 1906 г. «Как лучи света в спектре, в столбике углекислого кальция закономерно располагаются различные компоненты смеси пигментов, давая возможность своего качественного и количественного определения. Получаемый таким образом препарат я называю хроматограммой, а предлагаемую методику - хроматографической» [1, цитируется по 2].

Выдающееся открытие М.С. Цвета поначалу было замечено и получило заслуженную оценку только у ботаников, но было встречено скептически в среде химиков. Однако в 1918 году кандидатура М.С. Цвета рассматривалась Нобелевским комитетом на премию в области химии. Представил Цвета на премию профессор Гронингенского университета Корнелиус ван Висселинг: «Имею честь поставить Вас в известность, что из исследователей по фитохимии я отдаю предпочтение профессору Михаилу Цвету из Нижнего Новгорода, ранее из Варшавы, как достойному кандидату на присуждение Нобелевской премии по химии за его исследования по хлорофиллу и другим пигментам». Для аргументации своего предложения ван Висселинг назвал 12 публикаций Цвета в немецких журналах, а также диссертацию Цвета 1910 г., в заключительной части был упомянут и метод, посредством которого велись эти исследования. Согласно ван Висселингу, «разработанные Цветом методы адсорбционного анализа и хроматографический метод весьма остроумны и высоко оценены также Вильштеттером» [цитируется по 2].

³⁵ Статья подготовлена по трудам Е.М. Сенченковой, посвященным биографии и научному наследию великого русского ученого, чье имя, в ряду с Ломоносовым, Менделеевым, Бутлеровым и Семеновым - в числе ста выдающихся химиков мира, а созданный им метод относится к 20-ти выдающимся открытиям прошедшего столетия.

Спустя сто двадцать лет с момента открытия хроматографии легче судить о значимости трудов и предвидений ее создателя, особенно о тех, которые опередили свое время. Но в то время у открытия русского ученого М.С. Цвета практически не было шанса. Так как большинство нобелевских лауреатов по химии были из Германии, подавляющее число публикаций по химии также выходило на немецком языке. В среде немецких химиков у Цвета, по существу, не было единомышленников; если о нем вспоминали, то чаще всего критически, не допуская мысли о том, чтобы ботаник мог быть химиком-профессионалом. Много позднее пришло осознание уровня подготовки этого ученого. Эксперт нобелевского комитета Хаммарстен определил разработку метода М.С. Цветом как «самый оригинальный и самый значительный вклад» в науку его создателем. Эксперт правильно определил то место, которое было уготовано хроматографии, но Комитет не мог руководствоваться успехами в перспективе. Поэтому вполне логично звучало заключение: «... Исследования Цвета по хлорофиллу и другим пигментам не могут быть рассмотрены для награждения Нобелевской премией по химии». К тому же тремя годами ранее за успехи в изучении растительных пигментов уже была вручена премия более известному немецкому химику – Р.М. Вильштеттеру – яркому критику М.С. Цвета. Это обстоятельство, к слову, не мешало Вильштеттеру внимательно следить за всеми публикациями Цвета, перевести на немецкий и использовать докторскую диссертацию Цвета и даже передать эти труды своим ученикам, ставшим первыми продолжателями работ Цвета, некоторые из них стали нобелеатами [3].

Вернемся к работам Цвета, чтобы разобраться, что, собственно, сделал Михаил Семенович Цвет, помимо всем известного опыта по разделению хлорофилла.

Для разделений смесей пигментов Цвет, в зависимости от задачи – быстрый качественный анализ или разделение с целью количественного анализа, использовал аппараты 2-х типов. Хроматограф Цвета состоял из химической посуды и приспособлений, которые и сейчас есть в любой лаборатории – стеклянной трубки с зауженным концом или бюретки (колонка), наполненной сорбентом, пружинного зажима и приемной колбы. На колонку сверху устанавливали воронку с растворителем (элюентом). Приемную колбу с боковым отводом подключали к вакуумному насосу. «Для количественного же определения пигментов, или для получения последних в значительном количестве, приходится иметь дело с адсорбционными столбами больших размеров, причем фильтрацию удобнее тогда производить под отрицательным давлением, пользуясь воздушным водоструйным насосом» (прим.: все цитаты из трудов М.С. Цвета взяты из [2]). Использовались колонки до 30 мм диаметром. Однако разделение длилось долго и для микроколичеств такой аппарат был не удобен. Для автоматизации разделения микроколичеств пигментов он использовал более сложный аппарат со множеством колонок, который позволял осуществить быстрое разделение нескольких образцов окрашенных субстанций. Колонки при этом были амфороподобного вида сужающимися к концу и с удлиненным выходом в виде небольшой трубочки длиной 30–40 мм, диаметром 2–3 мм. Сорбент помещался в выходной трубке, а элюент наливался в широкую часть. Для вытеснения элюента через колонку к аппарату подсоединяли резиновый

насос-грушу, с помощью которого нагнетали давление в аппарат. Аппарат с такой колонкой позволял в течение нескольких минут произвести качественный анализ сложной смеси. Однако последователи Цвета чаще всего применяли простейший вариант из воронки, бюретки или стеклянной трубки длиной 15–20 см, диаметром 1–2 см, с зауженным выходом, заполненной сорбентом и колбы Бюхнера, подсоединённой к водоструйному насосу.

Для хроматографирования раствор исследуемой смеси пигментов фильтровался через колонку. М.С. Цвет так описывает процесс: «Пропустив через столб адсорбента желаемое количество раствора, полученную хроматограмму подвергали окончательному «проявлению» посредством пропускания через него тока чистого растворителя». «Когда при «проявлении» адсорбционные зоны достаточно разъединились, дальнейший приток растворителя прекращается; ... а затем прогоняется воздух, который вытесняет из капиллярных пространств столба адсорбента наполняющую их жидкость. Адсорбционный столб в силу этого приобретает некоторую связность, почему его возможно вытолкнуть из прибора в виде белоснежного расцвеченного разноцветными полосами цилиндра. Последний кладётся на глянцевитую бумагу, и отдельные зоны немедленно посредством скальпеля отрезаются, после чего пигменты извлекаются из них спиртом, эфиром или петролевым эфиром с примесью спирта». Выделенные таким образом чистые пигменты анализировали спектрофотометрически.

М.С. Цвет опробовал более 120 различных веществ в качестве сорбента, а также определил основные требования к адсорбентам – «адсорбент должен быть вполне нейтральным веществом по отношению к исследуемым пигментам ... Он должен быть достаточно мелкозернист, чтобы при небольшом объеме поглощать значительное количество пигментов».

Помимо отработки процедуры хроматографического анализа, Цвет на протяжении более десяти лет scrupulously изучал и пытался разобраться в природе открытого им явления. Наиболее подробно Цвет изложил свои умозаключения в докторской диссертации. Фильтруя через адсорбционную колонку смесь растительных пигментов вытяжки из листьев, Цвет отметил способность пигментов вытеснять друг друга из их адсорбционных соединений с адсорбатом в строгой последовательности. «Вещества, растворенные в определенной жидкости, – отмечал он, – образуют определенный адсорбционный ряд А, В, С..., выражающий относительное адсорбционное сродство его членов к адсорбенту». Цвет показал, что при пропускании раствора смеси веществ через адсорбционную колонку эти вещества образуют на адсорбенте последовательный ряд зон, в котором самое верхнее положение занимает вещество с наибольшей степенью сродства к адсорбенту, а ниже удерживаются на адсорбенте в виде последовательных зон вещества в порядке уменьшения их адсорбционного сродства. «Каждый из членов адсорбционного ряда, обладая большим адсорбционным сродством, чем последующий, вытесняет его из соединения и в свою очередь вытесняется предыдущим. ... Пропускание раствора $A + B + C + \dots$ через столб адсорбента равносильно... фракционированной адсорбции... Зональное распределение составных раствора выражает относительное положение последних в адсорбционном ряду».

Для того чтобы сделать адсорбционное разделение компонентов по зонам более полным, Цвет пропускал через колонку с нечеткой первичной хроматограммой чистый растворитель. После такой «промывки», иногда многократной, получившей в дальнейшем название «проявления» хроматограммы, примеси под действием растворителя «перемещались вниз в свои зоны, а на адсорбционном столбике появлялась четкая вторичная хроматограмма, иногда с большим числом зон или их расширением, очередность которых, как и в первом случае, определялась положением компонентов раствора в адсорбционном ряду».

Некоторые идеи М.С. Цвета не могли быть им реализованы технически, был ряд исследований, которые были забыты и даже позднее утверждались в науке без связи с именем Цвета.

Цвет хорошо понимал, что его метод применим к разделению не только растительных, но и самых различных других окрашенных и бесцветных веществ. Он писал: «Само собою, разумеется, описанные явления адсорбции присущи не только хлорофильным пигментам; ясно, что самые разнообразные окрашенные или бесцветные химические соединения подлежат тем же закономерностям» (1906), согласно Цвету, «с точки зрения объективной, все вещества «окрашены», белок, сахар и вода, так же, как антоциан и хлорофилл, только главные поглощения лучистой энергии падают на другие спектральные участки» (1914). Это потрясающая догадка Цвета была подтверждена его последователями уже в 1930 гг. Так наблюдение в ультрафиолетовом свете оказалось основным методом проявлений адсорбционных колонок с разделенными на них бесцветными полициклическими углеводородами.

Используя для хроматографического анализа адсорбционные колонки, Цвет обратил внимание также на возможность использования бумаги как адсорбента, т.е. фактически предложил метод бумажной хроматографии, появившийся позднее, авторство которого приписывают А. Мартину и Р. Сингу. «Нет повода сомневаться, – писал Цвет, – что мой закон адсорбционного замещения применим и для растворимых в воде веществ (поскольку они не реагируют друг на друга) и что вследствие этого полоса фильтровальной бумаги, применяемая для капилляризации растворов, является аналогом столба углекислокальциевого порошка или иного адсорбента, применяемого в хроматографическом анализе. В обоих случаях полное расслоение смеси может быть достигнуто, очевидно, только динамическим путем, т.е. на основании неравномерной миграции адсорбционных зон под влиянием тока чистого растворителя, заметно диссоциирующего наличные адсорбционные соединения» (1910).

На это же высказывание Цвета обратили внимание Н.А. Измайллов и М.С. Шрайбер, и написали в 1938 г.: «В продолжение идей М.С. Цвета было доказано, что плоский слой сорбента является аналогом хроматографической колонки. Результаты, полученные предложенным методом, совпадали с результатами, полученными при колоночной хроматографии» [4]. Так появилась тонкослойная хроматография.

Несмотря на то, что М.С. Цвет разрабатывал преимущественно вопросы теории молекулярной адсорбционной хроматографии, некоторые из установ-

ленных им закономерностей имеют значение также и для других видов хроматографического анализа. М.С. Цвет отмечал возможность существования полярной адсорбции: «Фактор, с которым нужно считаться в опытах капилляризации водных растворов, это явления диффузии и адсорбции коллоидально растворенных веществ (гидрозолей), частички которых (ультрамикроны), обладая электрическими зарядами... должны испытывать притяжение со стороны волокон, составляющих среду капилляризации, в случае если последние обладают противоположным зарядом». Цвет отмечал, что «при работе с водными растворами выбор адсорбента крайне ограничен, так как адсорбент должен быть практически нерастворим в среде адсорбции. При адсорбции из водных растворов должно проявляться зачастую то, что Михаэлис и Эренрейх называют электрохимической адсорбцией и что в сущности это не что иное, как химическое соединение» (Цит. по [2]). Немецкому физико-химику Г.-М. Швабу принадлежит первенство работ в конце 1930–1940 гг. по неорганической (ионной) хроматографии, впоследствии называемой ионообменной [5].

Занимаясь выяснением механизма сорбционных процессов, Цвет полагал, что на адсорбенте сорбируется и элюент. «Явлению конденсации на поверхности твердых тел, – писал он, – подлежат не только растворенные вещества, но и растворитель». По существу, Цвета интересовал механизм адсорбции в жидкостно-жидкостной системе – «особенный интерес представляют явления адсорбции хлорофилловых пигментов на границе жидкого адсорбента, воды». Здесь истоки идеи распределительной хроматографии, при этом мы не оспариваем авторство этого метода за А. Мартином и Р. Сингом.

Многие из наших современников, признавая большие заслуги ученого в открытии хроматографии, полагают, однако, что вклад его в развитие теоретических представлений о процессах, лежащих в основе этого метода, незначителен. Внимательное знакомство с положениями, которые были разработаны Цветом в области теории хроматографии, позволяет убедиться в несостоятельности такого мнения. О том же свидетельствуют те из немногих хроматографистов, которые изучили его труды и пришли к обоснованному заключению, что «Цвет был таким же хорошим физикохимиком, как и настоящим ботаником, и он выдвинул очень ясные идеи о принципах и механизме хроматографии» (цитата из речи нобелеата Р.Л.М.Синга [цитируется по 2]).

По существу, развитие М.С. Цветом идеи включали те теоретические основы, на которых строилось дальнейшее развитие хроматографии. Цвет выявил некоторые математически сформулированные зависимости в системе сорбат-сорбент-элюент, которых на тот момент было достаточно, чтобы научно обосновать хроматографический процесс, а также стимулировать дальнейшие исследования в этом направлении. Долгие годы хроматография совершенствовалась методом проб и ошибок, а теоретическое обоснование практически отсутствовало. Лишь с 1950-х годов ситуация с развитием теории метода стала меняться.

Таким образом, исследования М.С. Цвета, направленные на решение физиологических и физико-химических проблем, позволили ему вначале разработать один из наиболее эффективных методов разделения и анализа ор-

ганических природных веществ, а затем его последователям на теоретических обоснованиях создателя этого метода развить хроматографическую методику в такую широко объемлющую область научных и химико-технологических знаний, как современная хроматография.

Последние годы жизни выдающегося ученого были сопряжены с множеством бедствий и лишений, а также омрачены резко ухудшающимся физическим состоянием. 3 апреля 1917 г. нижегородский врач В.П. Вицинский свидетельствовал, что Цвет «страдает резкой формой малокровия и истощения на почве сердечной слабости». Цвет вместе с женой и её матерью выехал на юг, в Беслан близ Владикавказа. Тогда, летом 1917 г., так его описала племянница Елизавета Лященко: «Наружность дяди была очень запоминающаяся. Высокого роста, стройный, с темными, довольно длинными волосами, с небольшой, более светлой, чем волосы на голове, бородкой. Правильные черты лица, густые тёмные брови. Запомнился мне его взгляд (я могу назвать его усталым и немного грустным). Одет в черный сюртук. Общий облик его можно назвать аристократическим» (рис.1.2).

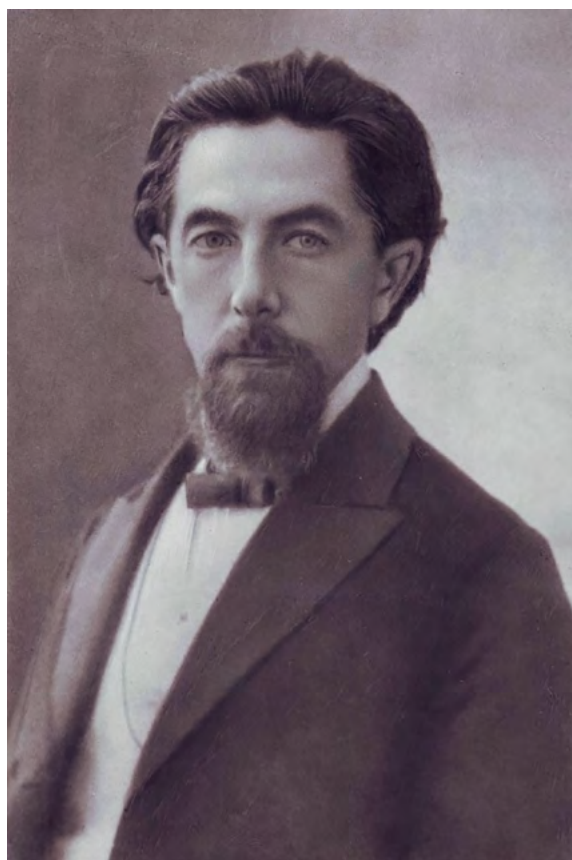


Рис.1.2. Михаил Семёнович Цвет (1905 г.)— один из крупнейших деятелей науки XX века, русский ботаник-физиолог и биохимик растений, создатель многофункционального метода хроматографии.

После потери всего имущества при эвакуации из Варшавы Цвет с супругой переехали в Юрьев, их единственным средством существования было жалование Цвета. Живший тогда в Юрьеве и не раз встречавший его Е.Штамм вспоминал, что «в начале 1918 г. Цвет выглядел очень исхудавшим, нервным и болезненным». После оккупации Юрьева немцами личное имущество Цветов, а также его приборы, были арестованы, вновь то немногое, чем располагала семья Цветов после приезда в Юрьев, было потеряно. Его коллега К. Реггель вспоминал: «Цвет выехал в Воронеж осенью 1918 г. с последним поездом, который перевозил в Россию русских чиновников и профессоров университета. Во время моего пребывания в Юрьеве я видел Цвета неоднократно, а последний раз на вокзале, когда он шел на поезд. У него была седеющая борода, он плохо выглядел, говорили, что он болен (чахоткой?)». По свидетельству профессора И.В. Георгиевского, Цвет страдал декомпенсированным пороком сердца. Ни постоянная забота супруги Елены Александровны, ни помощь врачей не могли предотвратить неумолимо надвигающийся исход болезни. Смерть наступила 26 июня 1919 г. вскоре после того, как учёному исполнилось 47 лет.

Ранняя кончина ученого не могла не сказаться на развитии метода. Однако в начале 1930 гг. метод получил второе рождение и на протяжении нескольких десятилетий после открытия Цвета другие ученые придумали новые виды хроматографии, различные сорбенты и хроматографическую технику. За научные исследования в области хроматографии или с применением хроматографического метода были присуждены несколько Нобелевских премий: П.Каррер (1937), Р.Кун (1938), А.Бутенандт и Л.Ружичка (1939) Дж. Мартин и Р. Синг (1952 г.), С.Мур, В.Штайн и К. Анфинсен (1972) и др.

В год 100-летия со дня рождения Цвета Американское сообщество хроматографистов учредило Международную медаль им. М.С. Цвета «За выдающиеся исследования в области хроматографии» (рис.1.3), первое награждение произошло в 1974 г. в Хьюстоне, среди пяти выдающихся ученых-лауреатов медали был А.В. Киселев. Впоследствии, кроме Киселева, этой награды удостоились К.И. Сакодынский и А.А. Жуховицкий. Однако последнее вручение медали произошло в 1988 г., после чего она прекратила свое существование.

В честь 75-летия открытия хроматографии Академия Наук СССР учредила Памятную медаль



Рис.1.3. Фото Международной медали М.С. Цвета Американского сообщества хроматографистов «За выдающиеся исследования в области хроматографии». 1974—1988 гг., США.

Отечественная хроматография от истоков до наших дней

М.С. Цвета (рис.1.4). В 1978 г. в Таллине на Международном симпозиуме, приуроченном к юбилею, Памятная медаль была вручена 135 выдающимся ученым «за заслуги в области хроматографии».



Рис. 1.4. Фото медали АН СССР в честь 75-летия открытия хроматографии «за заслуги в области хроматографии», 1978 г., СССР. D = 69 мм.

Наша страна и отечественная хроматографическая наука, безусловно, заслуживают учреждения Золотой медали Российской академии наук. Эта медаль могла бы присуждаться отечественным и иностранным ученым за выдающиеся работы в области хроматографии.



Рис 1.5. Значок М.С. Цвета, 1972 г., СССР. D=12 мм.

На международном юбилейном симпозиуме к 100-летию хроматографии (2003 г.) выступил с речью Ю.М. Лужков, где, в частности, отметил: «Хроматография в конце своего 100-летия представляет собой: самостоятельное науч-

ное направление и один из наиболее эффективных физико-химических методов исследования и измерения; самый распространенный и совершенный метод разделения смесей атомов, изотопов, молекул, макромолекул, ионов и препаративного выделения их в чистом виде; универсальный метод качественного и количественного анализа сложных многокомпонентных смесей; мощную отрасль аналитического и научного приборостроения». К столетию М.С. Цвета выпустили юбилейный почтовый конверт и значок с портретом ученого (рис. 1.5 и 1.6).



Рис. 1.6. Конверт М.С. Цвет к 100-летию ученого. Художник А. Соколов. Издание Министерства связи СССР, 1972 г.

В 2010 г. Европейским научным сообществом Separation Science была учреждена Международная премия М.Цвета- В.Нернста (рис.1.7), вручаемая ежегодно. Первым премию получил наш соотечественник - пионер хиральной жидкостной хроматографии д.х.н. В.А. Даванков.



Рис.1.7. Диплом о вручении Премии М. Цвета-В. Нернста Европейского научного сообщества Separation Science и именная награда. Премия №1 вручена в Валенсии (Испания) в сентябре 2010 г. В.А. Даванкову.

В настоящее время по разным оценкам от 60 до 80 процентов химических исследований во всем мире проводится с помощью различных видов хроматографии. Современные хроматографы способны разделить и идентифицировать несколько сотен соединений за один анализ. Некоторые хроматографические детекторы могут определять количество вещества в масштабе нанограмм в литре или кубическом метре.

Многофункциональный хроматографический метод стал неотъемлемой частью исследований не только в аналитической химии, но также в химической технологии, биохимии, биологии, геологии, медицине, атомной, пищевой и фармацевтической промышленности, в очистке воды, гидрометаллургии, теплоэнергетике, криминалистике, космических исследованиях и других областях человеческой деятельности. Препаративная хроматография – основная процедура разделения и очистки компонентов при производстве лекарств, химических веществ, красителей, ароматизаторов и пр. Без хроматографии невозможно производить такие необходимые человечеству препараты, как высокочистые интерфероновые белки и инсулин.

По экспертным оценкам, хроматография относится к двадцати выдающимся открытиям прошедшего столетия, которые в наибольшей степени преобразовали науку, а через нее определили уровень развития техники и промышленности, цивилизации в целом. Хотя М.С. Цвет был ботаником, результаты его открытия столь значимы для всех естественных наук, что Федерация европейских химических обществ, например, приводит имя Цвета наряду с четырьмя другими русскими именами - Ломоносова, Менделеева, Бутлерова и Семенова, - в числе ста выдающихся химиков прошлого [6].

Основные термины и понятия, относящиеся к хроматографии, а также области их применения были систематизированы и унифицированы специальной комиссией ИЮПАК. Согласно рекомендациям ИЮПАК, термин «хроматография» имеет три значения и используется для обозначения специального раздела химической науки, процесса и метода [7]. Комитет научной терминологии в области фундаментальных наук РАН утвердил и раскрыл эти три значения хроматографии [8].

О М.С. Цвете написано несколько трудов его биографом Евгенией Михайловной Сенченковой:

Сенченкова Е.М. Михаил Семёнович Цвет. 1872–1919. М.: Наука, 1973. 307 с.

Сенченкова Е.М. Рождение идеи и метода адсорбционной хроматографии. М.: Наука, 1991. 228 с.

Сенченкова Е.М. М.С. Цвет — создатель хроматографии. М.: Янус-К, 1997. 440 с.

Сенченкова Е.М. История создания хроматографии и её научных основ в трудах М.С. Цвета. Диссертация на соискание ст. д. х. н. в форме научного доклада. М.: ИФХЭ РАН, 2000. 55 с.

Наиболее полно научное наследие и биография выдающегося ученого представлены в фундаментальной работе 2013 г. [2].

В 2016 г. на телеканале «Культура» в документальной серии «Гении и злодеи» вышел фильм «Михаил Цвет» с участием Е.М. Сенченковой (реж. Л. Медов, 2016) [9].



Рис. 1.8. Кадр из фильма о М.С. Цвете. Реж. Л. Медов. Фильм на телеканале «Культура» «Михаил Цвет» (2016)

ЛИТЕРАТУРА

1. Tswett M. Physikalisch-chemische Studien über das Chlorophyll. Die Adsorptionen // Ber. Dtsch. bot. Ges., Bd.24, 1906. S.316–323.
2. Цвет М.С. Избранные труды. Серия Памятники отечественной науки. XX век. Отв. ред. Ю.А. Золотов; сост., автор очерков и коммент. Е.М. Сенченкова. М.: Наука, 2013. 679 с.
3. Рыбакова Е.В. История возрождения хроматографии. Работы Лазло Цехмейстера и его роль в развитии хроматографии//Журнал аналитической химии, М.: Наука. 2021. Т. 76, № 6, С. 561–572.
4. Измайлов Н.А., Шрайбер М.С. Капельно-хроматографический метод анализа и его применение в фармации//Фармация.1938, №3.С.1–7.
5. Рыбакова Е.В. История создания ионообменной хроматографии как метода аналитической химии //ЖАХ. 2019. Т.74, № 9, С. S48–S56.
6. Даванков В.А., Яшин Я.И. Сто лет хроматографии // Вестник РАН, 2003, Т. 73, № 7, С. 637–646.
7. Nomenclature for Chromatography // Pure and Appl. Chem. 1993.Т. 65, № 4. С. 819–872.
8. Хроматография. Основные понятия. Терминология. Ред. Даванков В.А. / «Сборники научно-нормативной терминологии». Вып. 114. М.: РАН, 1997. 48 с.
9. Реж. Л. Медов. Фильм на телеканале «Культура» «Михаил Цвет» (2016) [электронный ресурс] // URL: https://youtu.be/kR_Th6Zqlow (дата обращения 24.05.2022)

***Рачинский В.В. о книге Е.М. Сенченковой
«М.С. Цвет - создатель хроматографии»***

Рачинский В.В.

Уважаемый читатель, перед Вами третий фундаментальный историко-биографический труд замечательного исследователя Е.М. Сенченковой, посвященный истории хроматографии.

Е.М. Сенченкова впервые, в 1973 году, опубликовала наиболее полную биографию основателя хроматографии М.С. Цвета. Перед нами предстал неизбавленный судьбою выдающийся русский ученый, до конца отдавший свою жизнь научной идее—развитию метода разделения пигментов зеленого листа растений и названного им хроматографическим методом. Научное значение этого метода трудно переоценить. Без хроматографии сейчас немыслимо ни одно биохимическое или химическое исследование, связанное с необходимостью качественного и количественного анализа смеси веществ. Хроматография также глубоко революционизировала многие процессы химической технологии.



Рис.1.9. Обложка издания Сенченкова Е.М. М.С. Цвет — создатель хроматографии. М.: Янус-К, 1997. 440 с.

Если первая монография Е.М. Сенченковой была в основном посвящена исследованию жизни М.С. Цвета и, естественно, носила биографический характер, то ее вторая монография «Рождение идеи и метода адсорбционной хроматографии» (М., Наука, 1991) освещает в большей степени историю исследования сорбционных явлений и рождения на их основе хроматографического метода. Одновременно

продолжено исследование и уточнение биографических данных о М.С. Цвете.

Просматривая список научных трудов Е.М. Сенченковой, нетрудно заметить, что ею владела более широкая идея — изучение истории одного из загадочных явлений природы—изучение процесса фотосинтеза. Ведь недаром ее кандидатская диссертация (1960 год) была посвящена истории развития учения о фотосинтезе. Именно от фотосинтеза берет начало интерес Е.М. Сенченковой к работам М.С. Цвета как основателя наиболее прогрессивного метода разделения зеленых растительных пигментов, играющих ключевую роль в процессе фотосинтеза. Немного найдется в науке ученых, посвящающих свою деятельность глубокому исследованию жизни и творчества выдающихся ученых. Именно к такой когорте историков-биографов относится автор предлагаемой читателю книги Е.М. Сенченкова.

Публикуемая ею третья монография «М.С. Цвет—создатель хроматографии» подготовлена к 125-летию основателя хроматографии М.С. Цвета. В ней дано обобщение содержания первых двух монографий Е.М. Сенченковой. Сделаны интересные и существенные дополнения к биографии М.С. Цвета и оценке его трудов, а также к теоретическим и методическим основам хроматографического метода.

Монография написана Е.М. Сенченковой прекрасным литературным языком. В ней много захватывающих мест, мимо которых читатель не пройдет.

Жизненный путь М.С. Цвета действительно был оригинален и, можно сказать, драматичен. Получив за границей прекрасное образование, будучи высоко эрудированным человеком, М.С. Цвет все же не мог полностью реализовать свои интеллектуальные задатки и возможности. Постоянная борьба за жизнь, за свое достоинство, за условия работы и существования, плохое здоровье и постоянные скитания, высокая скромность и порядочность, некоторая неопределенность национального происхождения (отец русский, мать итальянка), людская зависть и неблагожелательность, и недооценка его научных трудов современниками, сложившиеся исторические условия (война, революция) - все это сыграло роковую роль в жизни М.С. Цвета.

Цвет умер в расцвете своих творческих сил, в возрасте 47 лет. Всю свою жизнь он мечтал о постоянном и достойном месте работы, создании кафедры и лаборатории, о создании своей научной школы. Как трудно этого добиться было в жизни и в то далекое время, и сейчас!

Жизнь и деятельность М.С. Цвета - создателя хроматографии - очень поучительна как для наших современников, так и потомков. Только благодаря своей целеустремленности и настойчивости он смог оставить потомкам бесценное научное наследство. Оно не было достойно оценено его современниками. Но объективно признание его исторических заслуг пришло в наше время. Особенно отраднo, что оно пришло и на родине его предков - в России, хотя и тоже не сразу.

Книга Е.М. Сенченковой будет способствовать упрочению славы выдающегося русского ученого Михаила Семеновича Цвета - создателя хроматографического метода разделения смесей веществ.

Автор книги Е.М. Сенченкова, несомненно, заслуживает большой благодарности от российской науки.

*Заслуженный деятель науки РФ,
профессор, доктор химических наук
В.В. Рачинский*

*Творчество М. С. Цвета в жизни историка науки:
опыт мемуарной историографии
(к 100-летию со дня кончины ученого)*

Сенченкова Е.М.

Мои первые шаги на поприще истории науки были связаны с изучением творчества известного физиолога и биохимика растений Климента Аркадиевича Тимирязева (1843–1920) и учения о фотосинтезе. Об этом была мемориальная публикация [1]. В данном сообщении мне хотелось бы продолжить рассказ в том же аспекте, но уже о моих работах, освещающих жизнь и творчество М.С. Цвета (1872–1919) и составивших основную часть моих последующих историко-научных изысканий.

Хотя оба названных исследователя были физиологами растений, жили одновременно и даже скончались в одно время, динамика появления материала для их историографии отличалась кардинально. Научные заслуги Тимирязева освещались в нашей стране еще при его жизни и весьма обильно после кончины до 1960-х годов, тогда как открытие Цвета получило должное признание лишь в начале 1930-х годов, т. е. спустя четверть века после его смерти, к тому же только за рубежом. Благодаря методу хроматографического анализа, созданного Цветом, тогда же появились лауреаты Нобелевской премии, и первая монография об этом методе и успехах его использования. Ее авторы с сожалением отмечали, что не могут ничего сообщить о самом создателе хроматографии, так как о нем нет никаких сведений [2, S. IV].

Начало жизнеописания Цвета связано с освещением в 1943 г. его детских и студенческих лет в Швейцарии коллегой по Женевскому университету Шарлем Дерем [3].

После использования в те годы хроматографии при создании атомной бомбы академик С. И. Вавилов инициировал издание в нашей стране избранных трудов Цвета с краткой справкой о нем [4], в основном по сведениям Дерем. К сожалению, эта тема по-прежнему оставалась в стороне от советских химиков, хотя в АН СССР была создана лаборатория хроматографии (1949), а в 1953 г. прошла Всесоюзная конференция, посвященная 50-летию этого метода.

Лучше знали и ценили работы Цвета о пигментах растений ботаники. Поэтому автором первого обстоятельного очерка о Цвете стала сотрудница сектора истории биологии ИИЕТ А.А. Щербакова в книге «Выдающиеся отечественные ботаники» (М.: Учпедгиз, 1957, С. 347–351). При отсутствии в печати полных сведений о его жизни в России с 1896 г. она смогла их восстановить, обнаружив личное дело Цвета в одном из ленинградских архивов.

Не будучи физиологом растений, Щербакова предложила мне продолжить этот поиск с учетом темы моей кандидатской диссертации по истории изучения фотосинтеза растений до начала XX в., в которой шла речь и об исследованиях Цвета по выяснению природы хлорофилла. К сожалению, диссертация не была напечатана, но еще до ее защиты я издала книгу «К.А. Тимирязев и учение о

фотосинтезе растений» (М., 1961. 182 с.), в которой впервые показала значение трудов Цвета в контексте истории этого учения и истории науки. Так, вместе с диссертацией родился мой интерес к загадочной судьбе создателя хроматографии. В течение следующих десяти лет я продолжала работать над историей фотосинтеза растений в XX в. и попутно искала неизвестные факты не только о самом Цвете, но и о его предках, родственниках и коллегах, часто по переписке.

Иногда поиск был бесплодным, но в 23 отечественных и зарубежных архивах и рукописных отделах библиотек, институтов и музеев, а также у частных лиц мне удалось найти ряд уникальных материалов. Порой выяснение даже не первостепенного факта становилось замысловатым и длительным. Так, работая в Рукописном отделе Института русской литературы (Пушкинском Доме) РАН, я обнаружила в картотеке Б.Л. Модзалевского карточку с упоминанием архимандрита Николая Цвета со ссылкой на книгу 1867 г. с непонятными сокращениями ее названия и неразборчивым указанием автора. Поиски книги в светских библиотеках не дали результата. Ее удалось найти лишь после обращения в библиотеку Московской духовной Академии (г. Сергиев Посад). Оттуда прислали и копию нужной мне страницы искомой книги С. Смирнова «История Троицкой Лаврской Семинарии» (1867, с. 347). Таким путем я пополнила родословное древо семьи Цветов старейшим из найденных мною ее представителей XVIII в. – Н. Цветом, братом прадеда М.С. Цвета – Михаила Цвета.

Значительную часть имен и дат жизни лиц этого большого древа дало посещение кладбища г. Чернигова – родового гнезда отца Цвета.

Самые ценные из всех находок я обнаружила у племянницы Цвета. Ее непростой полугодовой поиск начался после случайного разговора с историком химии Н.А. Фигуровским о его мимолетном знакомстве с женщиной, назвавшей себя родственницей Цвета, но связанной не с хроматографией, а с пчеловодством.

Об этом непростом поиске безымянного человека я рассказала в духе устных рассказов И.Л. Андроникова на заседании, посвященном памяти Фигуровского [5].

Воспоминания же найденной Елизаветы Алексеевны Лященко – дочери сестры Цвета – были мною записаны, доработаны и изданы в совместном очерке [6]. У Е.А. Лященко сохранились десятки фотографий Цвета с младенческих дней до кончины, а также близких ему людей. До того был известен лишь один найденный в 1945 г. в Архиве АН СССР портрет молодого Цвета в числе учеников академика А.С. Фаминцына, когда начинающий исследователь приехал в Россию. Этот единственный портрет затем более четверти века воспроизводился в публикациях о нем, пока не появилась моя монография «Михаил Семенович Цвет» (М.: Наука, 1973, 307 с.) к 100-летию со дня его рождения с рядом фотонаходок.

В историографии публикаций о Цвете эта книга всегда будет самой значимой, хотя издательство изъяло из нее уже набранные две главы о его исследованиях фотосинтеза растений, оправдывая это превышением объема, к тому же задержав ее выход в свет к юбилею. Книга впервые поведала о многих неизвестных сторонах жизни ученого, о его генеалогии и контактах с коллегами. Ее приветствовал ряд авторов в журналах «Природа» (1974, № 6, с. 110), «Photosynthetica» (1974, v. 8, № 3, p. 327), ВИЕТ (1975, вып. 4, с. 82–83), «Физиология растений» (1975, вып. 1, с. 214–215), «Биохимия» (1976, вып. 4, с. 749–750) и «Kwartalnik

historii nauki i techniki» (Warszawa, 1976, № 4, s. 790–792). На конкурсе МОИП она получила диплом 1-й степени. Лишь ИИЕТ отметил издание этой книги вынесением выговора ее автору якобы за невыполнение плановой работы, хотя незадолго до того Институт и редакции БСЭ премировали за эту мою работу как одного из ученых секретарей «Энциклопедии по истории науки».

Я заметила, что на протяжении более полувека работы в ИИЕТ, как только мне доводилось работать с материалами, связанными с Цветом, в моей производственной жизни начинали происходить какие-то неурядицы, которые, правда, после длительных передышек завершались более или менее благополучно. Так, после освещения научных заслуг Цвета в моей кандидатской диссертации вышел временный указ о проведении защит диссертаций не по месту их подготовки. С организационными и финансовыми осложнениями пришлось защищаться в Ученом совете, никогда не обсуждавшем работы по истории науки, но в итоге с единогласным голосованием «за». Та же ситуация сложилась и через 40 лет при защите моей докторской диссертации, посвященной полностью оценке научного творчества Цвета.

После защиты кандидатской диссертации я в течение десяти лет наряду с основной работой по истории учения о фотосинтезе растений в XX в. вела поиск архивных и других материалов к вышеназванной монографии о Цвете (1973). По мере их выявления меня все более посещали неприятности, которыми в еще большей мере была пронизана трагическая жизнь и научные изыскания этого ученого с первых дней его рождения при потере матери до кончины в 47 лет от болезни и голода с безвестным захоронением.

Есть мнение, что при тесном контакте с письмами, портретами и другими предметами уже ушедших от нас людей, особенно с тяжелой судьбой, и при сопереживании их проблемам часть отрицательной кармической энергии этих людей постепенно как бы адсорбируется на тех, кто контактирует с такими предметами. Возможно, я могу быть тому примером. Так, подготовленная мною рукопись как продолжение кандидатской диссертации получила высокую оценку и рекомендацию Института физиологии растений АН СССР для защиты ее в качестве докторской диссертации, но руководство ИИЕТ забирало у меня эту работу как собственность Института без права ее публикации. Ученый секретарь А.Б. Паплаускас пояснил, что в секторе истории биологии докторами наук еще не стали выпускники МГУ, а те, что из Пединститута, подождут. На мое замечание, что Менделеев и Курчатов тоже окончили Пединститут, последовал ответ о моей непричастности к ним.

Стало ясно, что мне следует переходить на историко-химическую проблематику, чтобы затем перейти в сектор истории химии. Поэтому темой моей работы стала история хроматографии и связанных с ней физико-химических процессов. Эта работа позволила мне проследить изучение и использование сорбционных процессов, лежащих в основе первоначальной адсорбционной хроматографии, с библейских времен до 1960-х годов. Существенное место в ней заняли и труды Цвета. Было показано, как исследования молодого биохимика растений начала XX в., третируемые передовой школой немецких химиков, затем позволили назвать его в числе десяти выдающихся химиков XX

столетия. Кроме книг, я скопировала и изучила 64 его статьи, в их числе зарубежные, труднодоступные и малоизвестные, чтобы изучить их досконально.

Подготовленную рукопись в объеме 25 авт. л. сектор рекомендовал к печати, но на протяжении нескольких лет в силу ряда препон ей не давали хода. В частности, зам. директора С.Г. Кара-Мурза заявил о необходимости привлечения ее автора к ответственности за приложенное к рукописи несанкционированное предисловие чехословацкого хроматографиста И.М. Хайса и вообще за контакты с иностранными коллегами вопреки какой-то закрытой инструкции. До сих пор сохранился донос того же содержания в иностранный отдел АН СССР от 13 декабря 1986 г. одной из сотрудниц сектора, который фигурировал при рассмотрении моего персонального дела парткомиссией ИИЕТ. Лишь после начавшейся перестройки и смены руководства Института работу разрешили публиковать, но опять же только в объеме 10 авт. л. Увидела свет только та часть работы, где прослеживалась история проблемы с древних времен до начала XX в., включая анализ трудов Цвета. Так в урезанном варианте вместо имевшейся рукописи об истории хроматографии до середины XX в. появилась монография «Рождение идеи и метода адсорбционной хроматографии» (1991, 228 с.).

Те материалы отторгнутой части рукописи, которые касались развития идей Цвета с начала 1930-х годов, в дальнейшем были освещены мною в некоторых статьях и в монографии «М.С. Цвет – создатель хроматографии» (1997, 440 с.). Позже все публикации с оценкой его творчества мною были обобщены и в форме научного доклада «История создания хроматографии и ее научных основ в трудах М.С. Цвета» (2000, 55 с.) и втайне от руководства ИИЕТ защищены как докторская диссертация в Институте физической химии РАН. Хотя защита проходила сложно в коллективе, впервые оценивавшем труд по истории науки, к тому же еще и по специальности «хроматография», но после шестичасового заседания с тем же единогласным одобрением, что и на предыдущей защите.



Рис. 1.10. О.Г. Ларионов и Е.М. Сенченкова на защите ее докторской диссертации в ИФХ РАН.

Успешными стали и все публикации, которые появились в связи с празднованием 100-летия хроматографии в 2003 г. Самой существенной из них стала переработанная и переведенная на английский язык книга о Цвете [7], которую дарили зарубежным гостям юбилейной Международной конференции, проходившей в Москве. На ней совместно с В.А. Даванковым мною были освещены основные этапы жизни и творчества Цвета, а на XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии в Казани прочитан доклад об истории открытия хроматографии. В других статьях освещались успехи хроматографистов, развивавших идеи Цвета.

Тогда же было предложено издать полнее труды Цвета, а мне их подготовить. Насколько сложной, объемной и уникальной была эта работа, я рассказывала на пленарном заседании нашей конференции в 2013 г. [8]. Трудно было выбрать из 69 публикаций 17 самых значимых, иногда в сокращении, перевести некоторые из них на русский язык иногда при изменившейся научной терминологии. Уникальным был не только большой объем, но и наличие в нем также архивных документов, воспоминаний и богатой иконотеки (более 60 иллюстраций). Кроме списка работ ученого с учетом посмертных изданий названо свыше двухсот публикаций о нем, включая и те, где есть лишь ссылки на его работы. Там значатся и более 40 моих работ. Все материалы издания прокомментированы и к ним дан развернутый именной указатель.

Как бы в силу роковой традиции, издания уже готовой рукописи пришлось добиваться четыре года после того, как оно было утверждено и оплачено по программе РАН. Книга вышла в 2013 г. в серии «Памятники отечественной науки. XX век» [9], став ее завершением и получив высокую оценку со стороны не только историков науки (ВИЕТ, 2014, вып. 2, С. 161–166), но и химиков (Журнал аналит. химии, 2015, т. 70, № 8, С. 893).



Рис.1.11. Обложка издания Цвет М.С. Избранные труды / Ред. Ю.А. Золотов, составитель и комментатор Е.М. Сенченкова. М.: Наука, 2013. 680 с.

Если историографу публикаций о К.А. Тимирязеве прежде всего потребуются выявить все эти публикации, а уже затем их характеризовать, то историографу цветовианы – намного проще. Почти все выступления в печати, посвященные Цвету или ссылающиеся на его работы, названы в последнем издании его трудов (2013). Конечно, представленный там список может быть пополнен и за счет последующих публикаций, но более существенно то, чтобы возможно большему их числу была дана непредвзятая оценка, в том числе и моим работам. О большинстве из них я не могла сказать или хотя бы назвать их в данном сообщении в силу ограниченности его объема.

И все же будущему историографу следует обратить особое внимание на публикации К.И. Сакодынского, его тайное использование в печати найденных мною фотографий Цвета как принадлежащих ему, и на его утверждение о «непрофессиональном освещении роли Цвета в открытии хроматографии» [10, р. 62] в моей монографии 1973 г. Стоит также оценить два отрицательных отзыва при защите моей докторской диссертации и десять положительных заключений, но такова карма Цвета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сенченкова Е.М. Творчество К.А. Тимирязева в жизни историка науки: опыт мемориальной историографии // Годичная научная конференция, посвящённая 85-летию ИИЕТ. М.: Янус-К, 2018. С. 56–60.
2. Zechmeister L., Cholnoky L. Die chromatographische Adsorptionsmethode. Wien; 1937; То же. 1938, 2 Aufl. 354 S.
3. Dhéré Ch. Michel Tswett. Le créateur de l'analyse chromatographique par adsorption. Sa vie, ses travaux sur les pigments chlorophylliens // Candollea. 1943. V. 10. P. 23–73.
4. Рихтер А. А., Красносельская Т.А. Краткая биография // М.С. Цвет. Хроматографический адсорбционный анализ: Избранные работы. Л.: Изд-во АН СССР, 1946. С. 229–231.
5. Сенченкова Е.М. Некоторые штрихи к портрету Н.А. Фигуровского // История химии: область науки и учебная дисциплина. К 100-летию профессора Н.А. Фигуровского. М.: Изд-во МГУ, 2001. С. 17–23.
6. Сенченкова Е.М., Лященко Е.А. Новые данные к биографии М. С. Цвета // ВИЕТ. 1973. Вып. 1 (42). С. 63–66.
7. Senchenkova E. M. Michael Tswett – the creator of chromatography. Moscow, 2003. 336 p. Ill.: Tabl. 3–23.
8. Сенченкова Е. М. Новое издание трудов М. С. Цвета // Годичная научная конференция ИИЕТ, 2014 г. М.: ЛЕНАНД, 2014. С. 91–99.
9. Цвет М.С. Избранные труды / Ред. Ю.А. Золотов, составитель и комментатор Е.М. Сенченкова. М.: Наука, 2013. 680 с.; 16 ч/б вкл., 1 цв. вкл.: табл., ил.
10. Sakodyskii K. I. Michael Tswett. Life and work. Milan. [undated, 1983?]. 62 p.

ГЛАВА II

ДОСТИЖЕНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Деятельность Научного совета АН СССР по хроматографии и проводимые им мероприятия

Коломиец Л.Н.

В 1964 г. Комиссия по хроматографии была преобразована в Научный совет по хроматографии АН СССР. Председателем совета был назначен чл.-корр. АН СССР Константин Васильевич Чмутов, возглавлявший его до 1979 г. В 1980 г. председателем Научного совета был назначен приемник К.В. Чмутова - д.х.н. Олег Георгиевич Ларионов.

Бюро Совета:

1. Ларионов Олег Георгиевич, председатель – д.х.н., Институт физической химии, Москва;
2. Даванков Вадим Александрович, заместитель председателя – д.х.н., Институт элементоорганических соединений, Москва;
3. Сакодынский Карл Иванович, заместитель председателя – д.х.н., Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва;
4. Коломиец Людмила Николаевна, ученый секретарь – м.н.с., Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва;
5. Беленький Борис Григорьевич – д.х.н., Институт высокомолекулярных соединений, Ленинград;
6. Березкин Виктор Григорьевич – д.х.н., Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва;
7. Жуховицкий Александр Абрамович – д.х.н., Московский институт стали и сплавов, Москва;
8. Золотарев Павел Петрович – д.х.н., Институт физической химии, Москва;
9. Киселев Андрей Владимирович – д.х.н., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва;
10. Литвин Евгений Федорович – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва;
11. Олышанова Калерия Максимовна – д.х.н., Московский технологический институт мясной и молочной промышленности, Москва;
12. Охотников Борис Павлович – НИИ Хроматографии, Москва;
13. Салдадзе Кирилл Максимович – д.х.н., Научно-производственное объединение «Пластмассы», Москва;

14. Самсонов Георгий Васильевич – д.х.н., Институт высокомолекулярных соединений, Ленинград;

15. Сенявин Марк Моисеевич – д.х.н., Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва;

16. Чикин Геннадий Афанасьевич – к.х.н., Воронежский государственный университет им. Ленинского комсомола, Воронеж;

Члены совета:

17. Андроникашвили Теймураз Георгиевич – чл.-корр. АН Грузинской ССР, Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили;

18. Ахрем Афанасий Андреевич – академик, Институт биоорганической химии, Минск;

19. Бескова Галина Сергеевна – к.х.н., Государственный институт азотной промышленности Минхимпрома, Москва;

20. Вигдергауз Марк Соломонович – д.х.н., Ин-т физической и органической химии им. А.Е. Арбузова Казанского филиала АН СССР, Казань;

21. Войтович Вадим Болеславович – к.х.н., Воронежский государственный университет им. Ленинского комсомола, Воронеж;

22. Головня Римма Владимировна – д.х.н., Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва;

23. Горшков Владимир Иванович – д.х.н., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва;

24. Дубинин Михаил Михайлович – академик, Институт физической химии, Москва;

25. Калинин Анатолий Иванович – к.ф.-м.н., Институт физической химии, Москва;

26. Калмановский Владимир Ильич – к.т.н., Дзержинское ОКБА НПО "Хи-мавтоматика" Минхимпрома, Дзержинск;

27. Кюлик Эндель Александрович – к.х.н., Институт химии АН Эстонской ССР, Таллин;

28. Ласкорин Борис Николаевич – академик, ВНИИ химической технологии Комитета по атомной технике, Москва;

29. Милли Вяйну Эвальд Вольдемарович – Специальное конструкторское бюро АН Эстонской ССР, Таллин;

30. Назаров Петр Павлович – д.х.н., Институт физической химии, Москва;

31. Никольский Борис Петрович – академик, Ленинградский государственный университет, Ленинград;

32. Новиков Дмитрий Донатович – к.х.н., Институт химической физики, Москва;

33. Пасечник Владимир Артемьевич – д.х.н., ВНИИ Особо чистых биопрепаратов Главмикробиопрома СМ СССР, Ленинград;

34. Помазанов Владимир Васильевич – к.х.н., ВНИИ биологического приборостроения Главмикробиопрома СМ СССР, Москва;

35. Рачинский Владимир Вацлавович – д.х.н., Московская сельскохозяйственная академия им. К.А. Тимирязева, Москва;

36. Руденко Борис Антонович – д.х.н., Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва;

37. Солдатов Владимир Сергеевич – чл.-корр. АН Белорусской ССР, Минск;

38. Тогузов Руслан Тимофеевич – к.х.н., 2-й Московский медицинский институт им. Н.И. Пирогова, Москва;

39. Чумаков Юрий Иванович – д.х.н., Московский институт народного хозяйства им. Г.В. Плеханова;

40. Яшин Яков Иванович – д.х.н., Дзержинское ОКБА НПО «Химавтоматика» Минхимпрома, Дзержинск.

Научный совет по хроматографии включал 40 ведущих ученых и специалистов. Совет состоял из девяти секций: тонкослойной хроматографии и электрофореза; теории хроматографии; газовой хроматографии; жидкостной молекулярной хроматографии; материалов для хроматографии; ионообменной технологии; ионообменной и биоспецифической хроматографии; ионообменных материалов и мембранных процессов; хроматографического приборостроения. Кроме секций было создано пять комиссий по актуальным проблемам хроматографии: применение хроматографии в биологии и медицине; применение хроматографии для анализа полимеров; подготовка кадров; новые виды хроматографии; применение хроматографии в анализе загрязнений окружающей среды.

Были организованы и работали региональные отделения совета — Поволжское, Прикамское и Закавказское. Кроме этого, совет координировал работу Научного совета по хроматографии при ГКНТ Грузинской ССР и Республиканского хроматографического центра Грузии.

Научный совет координировал научно-исследовательские работы в области хроматографии, ведущиеся более чем в 200 научных учреждениях страны. Проводились годовые сессии совета, расширенные заседания по актуальным вопросам развития и внедрения хроматографии в СССР. Было организовано очень много конференций по отдельным направлениям хроматографии: газовой, жидкостной, реакционной хроматографии, детекторам и приборам, методам анализа, по применению хроматографии в химической, пищевой промышленности, в медицине и т.д.

1972 год ознаменовался мероприятиями по празднованию 100-летия со дня рождения Михаила Семеновича Цвета. Была издана первая детальная биография М.С. Цвета, выпущен почтовый конверт с его портретом, проведены региональные конференции по хроматографии. Главным событием стала юбилейная конференция в Ленинграде, в Таврическом дворце, в мае 1972 г. (рис. 2.1)



Рис. 2.1. Торжественное заседание в Таврическом дворце, 1972 г.

По существу, это был всемирный съезд хроматографистов, в котором приняли участие 1200 человек, из них 150 иностранных участников из социалистических и капиталистических стран. Помимо интенсивной работы самой конференции было проведено немало других мероприятий: посещение Ленинградского университета, Института Лесгафта, Института высокомолекулярных соединений АН СССР и других хроматографических центров. На фасаде здания по улице Союза Печатников, в котором в Биологической лаборатории П.Ф. Лесгафта некоторое время жил и работал М.С. Цвет, была установлена мемориальная доска с барельефом. Это мероприятие было одним из самых грандиозных из всех проведенных советом хроматографических форумов. Председателем оргкомитета был ректор Технологического института В.Б. Алесковский. Очень активное участие в проведении конференции принял Б.Ф. Иоффе со своими близкими сотрудниками Б.В. Столяровым и А.Г. Витенбергом. Открывал и закрывал конференцию К.В. Чмутов. Тогда советские хроматографисты впервые познакомились с большой группой зарубежных ученых, полезные контакты с которыми были впоследствии продолжены и послужили основой для расширения международных связей, которые до этого у большинства ученых ограничивались лишь представителями социалистических стран, среди которых были известны проф. А. Кемуля (Польша) и проф. Я. Янак (Чехословакия). Среди новых были проф. А. Кейлеманс (Голландия), проф. А. Златкис и А. Эттре (США).

В том же 1972 г. был организован и проведен в Италии, в Милане Первый советско-итальянский симпозиум по хроматографии, посвященный 100-летию со дня рождения М.С. Цвета. После симпозиума была поездка в г. Асти (место рождения М.С. Цвета). Там на гостинице, в которой родился Михаил Цвет, была установлена мемориальная мраморная доска, изготовленная и привезенная из Армении.



Рис. 2.2. Миланский симпозиум.

Всего было проведено четыре советско-итальянских симпозиума. Ответные симпозиумы проходили в Тбилиси и Таллине. Международный симпозиум, посвященный 75-летию открытия хроматографии, был проведен в 1978 г. а Таллине на высоком организационном уровне. Были установлены тесные дружеские связи с эстонскими хроматографистами, и впоследствии в Эстонии систематиче-

ски проводились различные мероприятия Совета. Здесь были прекрасные организаторы, среди которых О.Г. Эйзен, затем более молодые Эндель Кюллик, Вайну Милли, Калле Ильмоа, которые ответственно и изобретательно подходили к проведению почти ежегодных мероприятий в Таллине или Тарту.

На симпозиуме «75 лет хроматографии» вручались юбилейные медали М.С. Цвета и Почетные грамоты. Именно здесь Константин Васильевич Чмутов произнес проникновенные слова, обращаясь к хроматографистам: «Разделяй и властвуй, но властвуй на благо и в интересах людей».

В ноябре 1985 г. в Ялте впервые в нашей стране проведен V Дунайский международный симпозиум по хроматографии, собравший более 600 участников, в том числе 280 иностранных ученых из 16 европейских стран, а также США и Австралии. Симпозиум, подготовленный и проведенный Научным советом по хроматографии, прошел на высоком научном уровне, в атмосфере доброжелательности и деловитости.

В 1981—1985 гг. проведено 15 всесоюзных конференций и симпозиумов по ионному обмену, жидкостной и газовой хроматографии, хроматографическому приборостроению, по применению хроматографии в химии, химической и нефтехимической промышленности, в биологии и медицине, по анализу неорганических газов, по сорбентам, селективным мембранам, по аналитической химии органических соединений, а также ряд всесоюзных и республиканских семинаров совместно с представителями зарубежных фирм.

В 1986—1990 гг. Научный совет по хроматографии координировал исследования по проблемам хроматографии и электрофореза, ведущиеся в 255 научных учреждениях и организациях страны. Намеченные в соответствии с Основными направлениями экономического и социального развития СССР на 1986—1990 гг. основные направления исследований в области хроматографии и электрофореза позволили развить новые методы изучения состава сложных смесей, особенно в биологии, медицине, сельском хозяйстве, в области анализа загрязнений окружающей среды, в пищевой промышленности, нефтехимии и на этой основе повысить качество соответствующей продукции.

В 1980 году в СССР вышла книга Х. Энгельгардта «Жидкостная хроматография при высоких давлениях» в переводе О.Г. Ларионова под редакцией чл.-корр. АН СССР К.В. Чмутова. Имя и научные работы профессора Хайнца Энгельгардта (ФРГ) хорошо известны в России, пользуются заслуженным авторитетом. Эта книга знакомит хроматографиста, начинающего работать в области скоростной жидкостной хроматографии, с аппаратурой, приемами разделения и возможностями метода. Для того, чтобы специалист мог выбрать нужные ему элементы прибора, в книге подробно обсуждены основные вопросы работы аппаратуры. Теория метода изложена очень коротко, упоминаются только важнейшие параметры хроматографии. В то же время факторы, влияющие на разделение, рассматриваются очень подробно и сравнительно большое внимание уделяется параметрам, которые приводят к ошибкам и плохой воспроизводимости. В этой книге приведены результаты и идеи длительной дискуссии в области прикладной физической химии, проходившие в Университете Саара (ФРГ). Автор рассматривает все виды классической колоночной хрома-

тографии (адсорбционную, распределительную, ионообменную и гель-филтрационную). Однако он постоянно возвращается к специфике исследований при высоких давлениях и дает весьма полезные указания об особенностях применения в каждом случае хроматографии при высоких давлениях, позволяющей ускорить процесс анализа. Данная книга насыщена экспериментальным материалом главным образом из области органической и биологической химии, отличается компактностью изложения и, несомненно, была полезна для дальнейшего развития метода. Х. Энгельгардт «Жидкостная хроматография при высоких давлениях». Издательство «Мир», Москва, 1980 (перевод).

В августе 1991 года в Иркутске на базе Лимнологического института СО РАН Научным советом РАН по хроматографии совместно с группой специалистов Университета Саара (ФРГ) под руководством Х. Энгельгардта была проведена школа по жидкостной хроматографии. Школа прошла с большим успехом и было решено аналогичную школу провести в следующем году в Новосибирске для специалистов и ученых Сибири.

В августе 1992 года группой сотрудников под руководством профессора Х. Энгельгардта была проведена школа по современной жидкостной хроматографии с демонстрацией оборудования ведущих западных фирм.

В июне 1993 года по инициативе и активном участии основателя количественной тонкослойной хроматографии (ТСХ) профессора Гельмута Йорка (ФРГ) Научный совет РАН по хроматографии совместно с Университетом Саарбрюкена (ФРГ) при поддержке фирм «Бекер», «Деага», «Камаг» и «Мерк» (ФРГ) организовали летнюю школу для молодых российских ученых по методам современной ТСХ, включая все стадии анализа от пробоподготовки до обработки полученных данных. Пионерские работы профессора Г. Йорка в области денситометрирования ТСХ – хроматограмм и работы профессора Рудольфа Кайзера (ФРГ) сделали ТСХ количественным методом, что было равносильно переходу от обычной жидкостной хроматографии (ЖХ) к высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). При этом сохранялись основные преимущества традиционной ТСХ.

В апреле 1996 года в Москве Научным советом по хроматографии была организована школа по капиллярному электрофорезу для российских ученых и специалистов совместно с сотрудниками Саарбрюкенского университета под руководством профессора Х. Энгельгардта (ФРГ). Программа школы включала лекции профессора Х. Энгельгардта и практические занятия на приборах зарубежных фирм.

Специально для участников школы была выпущена в качестве учебного пособия книга «Руководство по капиллярному электрофорезу» в русском переводе, в основу которой положены лекции проф. Х. Энгельгардта, предназначенные для специалистов, желающих овладеть капиллярным электрофорезом – новым современным методом анализа сложных смесей. В приложении к книге приведена информация о фирмах, специализирующихся в выпуске аппаратуры для капиллярного электрофореза: Beckman, BioRad, Chemist, Dionex, Gilson, HewlettPackard, Perkin-Elmer, Thermo Separation Products, Waters, Эко-техника. Издание данной книги на русском языке стало возможным благодаря финансовой поддержке фонда «Фольксваген» (ФРГ).

В 1999 году произошло объединение Научного совета до адсорбции РАН и Научного совета по хроматографии РАН под общим названием «Научный

совет по адсорбции и хроматографии РАН» (председатель д.х.н., профессор Н.С. Поляков, зам. председателя д.х.н., профессор В.А. Даванков и д.х.н., профессор О.Г. Ларионов, ученые секретари: д.х.н. А.А. Фомкин, к.х.н. Л.Н. Коломиец).

Основными научными задачами объединенного совета являлись: развитие общей теории адсорбции и хроматографии, изучение закономерностей адсорбционных и хроматографических процессов, разработка теории синтеза адсорбентов, получение и изучение свойств различных адсорбентов, разработка новых технологических адсорбционных процессов для разных областей промышленности, сельского хозяйства, медицины и экологии, разработка новых методов хроматографии и электрофореза. Решение этих задач потребовало эффективного проведения поисковых и фундаментальных исследований в институтах Российской академии наук, вузах, отраслевых институтах, а также организации обмена научной информацией с ведущими зарубежными учеными и организациями по следующим основным направлениям:

1. Изучение общих закономерностей и развитие теории адсорбции и хроматографии. Феноменологическое и численное моделирование адсорбционных и хроматографических процессов, кинетики и динамики адсорбции и хроматографии. Создание банка данных по свойствам адсорбционных и хроматографических систем и адсорбционным технологиям.

2. Разработка теоретических основ применения адсорбционных и хроматографических технологий и методов в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, решении экологических проблем.

3. Теоретические основы синтеза углеродных адсорбентов с широким спектром пористых структур и химии поверхности. Изучение их свойств, особенностей пористой структуры. Разработка теоретических основ технологии получения высокоспецифичных селективных углеродных сорбентов, регулирования пористой структуры и химии поверхности, создание новых процессов получения углеродных адсорбентов с заданными свойствами. Оптимизация схем технологических процессов получения углеродных адсорбентов. Изыскание новой сырьевой базы.

4. Разработка теоретических основ синтеза цеолитов и цеолитоподобных материалов. Изучение их пористой структуры, особенностей адсорбции, молекулярноситовых и ионообменных свойств, селективности, специфичности. Разработка теоретических основ применения цеолитов и цеолитоподобных материалов для очистки, разделения, концентрирования различных веществ и в качестве носителей катализаторов.

5. Исследование общих закономерностей синтеза минеральных и полимерных сорбентов и материалов. Изучение влияния химии поверхности, структуры и механических свойств на эффективность и селективность сорбционных и хроматографических процессов в жидких и газовых средах. Разработка технологических процессов модифицирования поверхности полимерных материалов.

6. Разработка высокоселективных адсорбентов, технологических адсорбционных и хроматографических процессов для различных областей применения: химии, металлургии и гидрометаллургии, газовой промышленности, нефтехимии, медицины, экологии, средств защиты человека, сельского хозяйства, промышленности строительных материалов, бытовой химии, текстильной промышленности, получения композиционных материалов и сверхчистых веществ.

7. Разработка новых высокоэффективных методов хроматографического и электрофоретического анализа сложных смесей природных и технических продуктов.

8. Разработка хроматографических методов исследования физико-химических свойств веществ.

9. Разработка основных направлений развития и совершенствования научных приборов и оборудования для исследования адсорбции и хроматографии. Сбор информации, сравнительный анализ, выдача заключений и рекомендаций по вопросам производства и закупки оборудования.

10. Создание физико-химических основ разработки и применения хромато-спектральных методов анализа. В первую очередь это относится к хромато-масс-спектрометрии, в частности, к вариантам газовая хроматография - масс-спектрометрия, жидкостная хроматография - масс-спектрометрия и ионная хроматография - масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

В 2003 году научным советом был организован Международный симпозиум, посвященный 100-летию открытия хроматографии М.С. Цветом, на который съехались ведущие хроматографисты со всего мира. Открывал симпозиум Ю.М. Лужков, в то время мэр г. Москвы. (рис. 2.3)



Рис. 2.3. Ю.М. Лужков, Я.И.Яшин на выставке в рамках Конференции «100 лет хроматографии».

В 2009 году Научный совет по адсорбции и хроматографии был преобразован в Секцию по адсорбции и Секцию физикохимии поверхности, кинетики и динамики обменных процессов Научного совета по физической химии РАН.

Деятельность Секции

«Физикохимия поверхности, кинетика и динамика обменных процессов» Научного совета РАН по физической химии

1. Председатель секции - доктор химических наук Буряк Алексей Константинович, ИФХЭ РАН.

2. Заместители председателя секции:

— доктор химических наук Даванков Вадим Александрович, ИНЭОС РАН;
— член-корреспондент РАН Шпигун Олег Алексеевич, Химический факультет МГУ.

— доктор химических наук, Хамизов Руслан Хажсетович, ГЕОХИ РАН

3. Ученый секретарь секции:

— кандидат химических наук Коломиец Людмила Николаевна, ИФХЭ РАН.

4. Комиссии секции:

4.1. Теория, синтез и применение сорбционных материалов.

Председатель комиссии - доктор химических наук Даванков Вадим Александрович, ИНЭОС РАН.

4.2. Ионообменные материалы и процессы.

Председатель комиссии - доктор химических наук Селеменев Владимир Федорович, Воронежский государственный университет, Воронеж.

4.3. Обменные процессы радиоактивных элементов.

Председатель комиссии - член-корреспондент РАН Тананаев Иван Гундарович, ВГУП ПО «Маяк», г. Озерск.

4.4. Хроматография в пробоподготовке.

Председатель комиссии—доктор химических наук Ревельский Александр Игоревич, Химический факультет МГУ.

4.5. Кинетика и динамика ионообменных явлений.

Председатель комиссии – член-корреспондент РАН Шпигун Олег Алексеевич, Химический факультет МГУ.

4.6. Хромато-масс-спектрометрия в исследовании химии поверхности.
Председатель комиссии - доктор химических наук Буряк Алексей Константинович, ИФХЭ РАН.

4.7 Хроматография в экологии.

Председатель комиссии – кандидат химических наук Хабаров Виктор Борисович, ИФХЭ РАН

4.8. Хроматография в биомедицине.

Председатель комиссии – доктор химических наук Савчук Сергей Александрович, Российский центр судебно-медицинской экспертизы Минздрава РФ, Москва

4.9. Комиссия по приборостроению.

Председатель комиссии – доктор химических наук Яшин Яков Иванович, ОАО «Интерлаб»

4.10. Комиссия по работе с молодыми учеными.

Председатель - кандидат химических наук Пыцкий Иван Сергеевич, ИФХЭ РАН.

4.11. Поволжское отделение секции.

Председатель - доктор химических наук Онучак Людмила Артемовна, Самарский университет, Самара.

4.12. Санкт-Петербургское отделение секции.

Председатель - доктор химических наук Красиков Валерий Дмитриевич, ИВС РАН, Санкт-Петербург.

4.13. Сибирское отделение секции.

Председатель - доктор химических наук Барам Григорий Иосифович, ЗАО Институт хроматографии «ЭкоНова», Новосибирск.

БЮРО СЕКЦИИ

1. Буряк Алексей Константинович, доктор химических наук, ИФХЭ РАН, председатель секции, председатель комиссии «Хромато-масс-спектрометрия в исследовании химии поверхности»

2. Даванков Вадим Александрович, доктор химических наук, ИНЭОС РАН, первый заместитель председателя секции, председатель комиссии «Теория, синтез и применение сорбционных материалов»

3. Хамизов Руслан Хажсетович, доктор химических наук, ГЕОХИ РАН, заместитель председателя секции

4. Шпигун Олег Алексеевич, член-корреспондент РАН, Химический факультет МГУ, заместитель председателя секции, председатель комиссии «Кинетика и динамика ионообменных явлений»

5. Коломиец Людмила Николаевна, кандидат химических наук, ИФХЭ РАН, ученый секретарь секции

6. Барам Григорий Иосифович, доктор химических наук, ЗАО Институт хроматографии «ЭкоНова», Новосибирск, председатель Сибирского отделения секции

7. Красиков Валерий Дмитриевич, доктор химических наук, ИВС РАН, председатель Санкт-Петербургского отделения секции

8. Онучак Людмила Артемовна, доктор химических наук, Самарский университет, председатель Поволжского отделения секции

9. Пыцкий Иван Сергеевич, кандидат химических наук, ИФХЭ РАН, председатель комиссии по работе с молодыми учеными

10. Ревельский Александр Игоревич, доктор химических наук, Химический факультет МГУ, председатель комиссии «Хроматография в разделении и концентрировании»

11. Савчук Сергей Александрович, доктор химических наук, председатель комиссии «Хроматография в биомедицине»

12. Селеменев Владимир Федорович, доктор химических наук, Воронежский государственный университет, председатель комиссии «Ионообменные материалы и процессы»

13. Тананаев Иван Гундарович, член-корреспондент РАН, ВГУП ПО «Маяк», г. Озерск, председатель комиссии «Обменные процессы радиоактивных элементов»

14. Хабаров Виктор Борисович, кандидат химических наук, ИФХЭ РАН, председатель комиссии «Хроматография в экологии»

15. Яшин Яков Иванович, доктор химических наук, ОАО «Интерлаб»

16. Милютин Виталий Витальевич, доктор химических наук, ИФХЭ РАН

ЧЛЕНЫ СЕКЦИИ (ПО СОСТОЯНИЮ НА 2022 Г.)

1. Апполонова Светлана Александровна

2. Буланова Анджела Владимировна

3. Борисов Роман Сергеевич

4. Боровикова Светлана Александровна
5. Бродский Ефим Соломонович
6. Бурмыкин Дмитрий Александрович
7. Бусев Сергей Алексеевич
8. Варламов Валерий Петрович
9. Варфоломеева Вера Васильевна
10. Волосовских Наталья Сергеевна
11. Воронюк Ираида Владимировна
12. Голева Елена Алексеевна
13. Гончарова Ирина Сергеевна
14. Груздева Александра Николаевна
15. Гуськов Владимир Юрьевич
16. Долгоносов Анатолий Михайлович
17. Дейнека Владимир Иванович
18. Егазарьянц Сергей Владимирович
19. Занозина Ирина Интерновна
20. Зенкевич Игорь Георгиевич
21. Иванов Владимир Александрович
22. Калинин Анатолий Иванович
23. Каламбет Юрий Анатольевич
24. Канатьева Анастасия Юрьевна
25. Карцова Людмила Алексеевна
26. Копытин Кирилл Александрович
27. Кураева Юлия Геннадьевна
28. Кузнецова Елена Сергеевна
29. Курбатова Светлана Викторовна
30. Курганов Александр Александрович
31. Ланин Сергей Николаевич
32. Ларин Александр Васильевич
33. Леонтьева Светлана Александровна
34. Лубяко Александр Анатольевич
35. Мазур Дмитрий Михайлович
36. Малахова Ирина Ивановна
37. Назимов Игорь Владимирович
38. Нефедова Татьяна Николаевна
39. Обрезков Олег Николаевич
40. Паренаго Лариса Афанасьевна
41. Паренаго Ольга Олеговна
42. Перельройзен Михаил Петрович
43. Платонов Владимир Игоревич
44. Платонов Игорь Артемьевич
42. Покровский Олег Игоревич
43. Полунина Ирина Александровна
44. Пономарев Кирилл Валерьевич
45. Ревельский Игорь Александрович

46. Рудаков Олег Борисович
47. Рудакова Людмила Васильевна
48. Рыбакова Елена Вениаминовна
49. Сайфутдинов Булат Ренатович
50. Самохин Андрей Сергеевич
51. Сердан Анхель Анхелевич
52. Сидельников Владимир Николаевич
53. Синяева Лилия Александровна
54. Снегур Любовь Владимировна
55. Староверов Сергей Михайлович
56. Тенникова Татьяна Борисовна
57. Туркельтауб Георгий Николаевич
58. Федорова Галина Афанасьевна
59. Фирсова Любовь Александровна
60. Харитонов Олег Викторович
61. Цюрупа Мария Петровна
62. Шапошник Владимир Алексеевич
63. Шафигулин Роман Владимирович
64. Шашков Михаил Вадимович
65. Шолохова Анастасия Юрьевна
66. Штыков Сергей Николаевич
67. Эллер Константин Исаакович
68. Яшин Александр Яковлевич

Научные направления и тематика работы Секции

1. Изучение общих закономерностей и развитие теории обменных и поверхностных процессов. Феноменологическое и численное моделирование таких процессов, их кинетики и динамики. Создание банка данных по свойствам материалов с различными поверхностными и обменными характеристиками и технологиями их применения.

2. Разработка теоретических основ применения обменных технологий и методов в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, решении экологических проблем.

3. Теоретические основы синтеза материалов с широким спектром обменных характеристик и химии поверхности, в том числе с оптически активными свойствами. Изучение их свойств, особенностей химии поверхности. Разработка теоретических основ технологии получения высокоспецифичных и селективных материалов, регулирования химии поверхности. Создание новых процессов получения материалов с заданными обменными и поверхностными свойствами. Оптимизация схем технологических процессов получения таких материалов. Изыскание новой сырьевой базы.

4. Исследование общих закономерностей синтеза минеральных и полимерных материалов с обменными свойствами. Изучение влияния химии поверхности, структуры и механических свойств на эффективность и селективность

обменных процессов в жидких и газовых средах. Разработка технологических процессов модифицирования поверхности полимерных материалов.

5. Исследование общих закономерностей формирования пористых полимерных и минеральных тел, факторов определяющих распределение пор по размерам. Совершенствование методов изучения пористой структуры сорбентов. Исследование влияния пористой структуры материала на кинетику и динамику межфазных обменных процессов.

6. Разработка высокоселективных обменных материалов и процессов для различных областей применения: химии, металлургии и гидрометаллургии, газовой промышленности, нефтехимии, медицины, экологии, средств защиты человека, сельского хозяйства, промышленности строительных материалов, бытовой химии, текстильной промышленности, получения композиционных материалов и сверхчистых веществ.

7. Разработка новых высокоэффективных методов хроматографического и хромато-масс-спектрометрического исследования химии поверхности.

8. Разработка основных направлений развития и совершенствования научных приборов и оборудования для исследования обменных процессов и химии поверхности. Сбор информации, сравнительный анализ, выдача заключений и рекомендаций по вопросам производства и закупки оборудования.

Серия Симпозиумов «Кинетика и динамика обменных процессов»

Ежегодный Всероссийский симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов» проводится в Краснодарском крае начиная с 2012 г. Симпозиум организует Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Научный совет по физической химии РАН, а именно, Секция совета «Физикохимия поверхности, кинетика и динамика обменных процессов». В работе Симпозиума принимают участие более 100 человек, ведущих и молодых учёных, представителей зарубежных и отечественных фирм по аналитическому приборостроению, а также научных и научно-технических журналов. Симпозиум проводился при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

На Симпозиуме обсуждаются вопросы современного состояния и перспективы развития хроматографии, а именно: роль хроматографии в решении фундаментальных и прикладных задач мировой науки; история открытия, становления и развития хроматографии в России; хроматографическое приборостроение в России; вклад хроматографии в Separation Science в мире и другие вопросы.

В Симпозиуме принимают участие известные в области хроматографии и хромато-масс-спектрометрии учёные из разных городов России. В.А. Даванков (ИНЭОС РАН, Москва), А.И. Ревельский (МГУ, Москва), А.А. Курганов (ИНХС РАН, Москва), А.К. Буряк (ИФХЭ РАН, Москва) Л.А. Карцова (СпбГУ), В.Д. Красиков (СпбГУ), И.Г. Зенкевич (СпбГУ), (В.Ф. Селеменев (ВГУ, Воронеж), А.В. Буланова, И.А. Платонов (Самарский национальный университет), В.Н. Сидельников (ИК СО РАН, Новосибирск), Г.И. Барам (ЗАО «Эконова»), Ю.А. Каламбет (ООО «Амперсенд»), С.М. Староверов

(ЗАО «БиоХимМакСт»). Ежегодно участвуют в Симпозиуме и представители зарубежных и отечественных компаний: «Bruker», «БиоХимМакСт», «Интераналит», «Абакус», «ГалаХим», ЗАО Амперсенд и др.

В рамках симпозиумов ежегодно проводятся школы-конференции молодых ученых по теме: «Кинетика и динамика обменных процессов» также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Доклады молодых учёных и устные, и стендовые всегда вызывают оживленные дискуссии и большой интерес у слушателей. Большое количество вопросов свидетельствуют о важности докладываемых результатов и об активном участии молодых ученых в работе конференции. Экспертная комиссия в составе профессоров оценивает качество докладов молодых ученых и по её результатам участники, продемонстрировавшие самые лучшие доклады, награждаются памятными призами и грамотами.

В рамках конференции проходят объединенные круглые столы по различным вопросам в области хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, волнующих учёных всего мира. Всегда на симпозиуме наблюдается заинтересованное участие в работе заседаний и стендовых сессий, активное обсуждение различных проблем и плодотворные дискуссии вне официальных заседаний. Особо острой остаются дискуссии по вопросам хроматографического приборостроения в России. Все участники дают высокую оценку уровню организации и проведения конференции, а также уровню представленных докладов, в особенности, устных и стендовых докладов молодых исследователей.

Диссертационный совет по специальности «хроматография»

Коломиец Л.Н.

Одной из главных задач Научного совета по хроматографии является развитие научного потенциала сообщества, а именно, подготовка высококвалифицированных научных кадров для хроматографии. В 1989 г. Научный совет по хроматографии обратился с ходатайством в АН СССР о включении в перечень специальностей - специальность «хроматография».

На основании приказа №32-в от 10.01.1990г. председателя Высшей аттестационной комиссии при Совете министров СССР Е.И. Шемякина был утвержден специализированный диссертационный совет в Институте физической химии Академии наук СССР (Д 002.95.02), которому разрешено принимать к защите диссертации и ходатайствовать о присуждении ученой степени доктора и кандидата наук по химическим и техническим наукам по специальности 02.00.20 «хроматография» в составе 18 человек.

Специализированный совет был создан на основе Научного совета по хроматографии из ведущих ученых в области хроматографии. Все члены специализированного совета имели одну специальность 02.00.20 «хроматография».

Состав совета:

1. Ларионов Олег Георгиевич (председатель) – д.х.н., профессор, зав. лаб. Института физической химии АН СССР, 02.00.20;

2. Даванков Вадим Александрович (заместитель председателя) – д.х.н., зам. директора Института элементоорганических соединений АН СССР, 02.00.20;

3. Калинин Анатолий Иванович (представитель партийной организации) – д.х.н., вед.н.с., зав. лаб. Института физической химии АН СССР, 02.00.20;

4. Чураев Николай Владимирович (представитель профсоюзной организации) – д.т.н., профессор, гл.н.с. Института физической химии АН СССР, 02.00.20;

5. Коломиец Людмила Николаевна (ученый секретарь) – к.х.н., с.н.с., Института физической химии АН СССР, 02.00.20;

6. Березкин Виктор Григорьевич – д.х.н., профессор, зав. лаб. Института нефтехимического синтеза АН СССР, 02.00.20;

7. Головня Римма Владимировна – д.х.н., профессор, зав. лаб. Института элементоорганических соединений АН СССР, 02.00.20;

8. Горшков Владимир Иванович – д.х.н., профессор, зав. лаб. Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 02.00.20;

9. Калмановский Владимир Ильич – к.т.н., доцент, главный конструктор проекта Дзержинское ОКБ НПО "Химвтоматика", 02.00.20;

10. Лашхи Владимир Леонович – д.т.н., профессор, нач.отд. государственного научно-исследовательского института химмотологии, 02.00.20;

11. Леонтьева Светлана Александровна д.х.н., с.н.с., зав. лаб. Всесоюзного научно-исследовательского института нефтяной промышленности, 02.00.20;

12. Ревельский Игорь Александрович – д.х.н., вед.н.с. Института химической физики АН СССР, 02.00.20;

13. Ротин Владимир Аронович – д.х.н., с.н.с., главный научный сотрудник Всесоюзного научно-исследовательского института хроматографии, 02.00.20;

14. Руденко Борис Антонович – д.х.н., с.н.с., директор Всесоюзного научно-исследовательского института синтетических душистых веществ, 02.00.20;

15. Сакодынский Карл Иванович – д.х.н., профессор, зав. отделом Всесоюзного научно-исследовательского института реактивов и особо чистых химических веществ, 02.00.20;

16. Фукс Игорь Григорьевич – д.т.н., профессор, зам.зав.каф. Московского института нефти и газа, 02.00.20;

17. Чижков Виталий Павлович – д.х.н., главный инженер СКБ Института органической химии АН СССР, 02.00.20;

18. Шумяцкий Юрий Исаакович – д.т.н., главный научный сотрудник Московского химико-технологического института, 02.00.20.

В период 1990–2000 г. было защищено 24 докторских и 28 кандидатских диссертаций по специальности 02.00.20 «хроматография».

Докторские диссертации защитили: Набивач В.М. (1990), Кальюранд М.Р. (1990), Бабский В.Г. (1991), Каменев А.С. (1991), Членов М.А. (1991), Кабулов Б.Д. (1992), Сердан А.А. (1992), Мchedlishvili Б.В. (1992), Панина Л.И. (1992), Мишарина Т.А. (1995), Полануэр Б.М. (1996), Буланова А.В. (1996), Лобачев А.Л. (1996), Онучак Л.А. (1997), Баскин З.А. (1997), Барам Г.И. (1997), Белякова Л.Д. (1997), Тенникова Т.Б. (1998), Мальцев В.В. (1998), Грузнов В.М. (1999), Буряк А.К. (2000), Курбатова С.В. (2000), Сенченкова Е.М. (2000).

Кандидатские диссертации защитили: Петренко В.В. (1992), Герасименко В.А. (1993), Митрошков А.В. (1993), Стоянов А.В. (1993), Дернов Л.И. (1995), Соболева Е.М. (1996), Викторова Е.Н. (1997), Лебедев Ю.Я. (1997), Сорокина Е.Ю. (1998), Малюкова И.В. (1998), Ревельский А.И. (1999), Ульянов А.В. (2000).

29 декабря 2000 года приказом № 1148-в Высшей аттестационной комиссии министерства образования РФ был утвержден диссертационный совет Д 002.246.03 при Институте физической химии РАН, которому было разрешено принимать к защите диссертации и ходатайствовать о присуждении ученой степени доктора и кандидата наук по химическим и техническим наукам по специальности 05.11.11 «хроматография и хроматографические приборы» в составе 18 человек.

Состав совета:

1. Ларионов Олег Георгиевич (председатель совета) – д.х.н., профессор, зав. лаб. Института физической химии РАН, 05.11.11 (техн. науки);
2. Даванков Вадим Александрович (заместитель председателя) – д.х.н., зав. лаб. Института элементоорганических соединений РАН, 05.11.11 (хим. науки);
3. Коломиец Людмила Николаевна (ученый секретарь) – к.х.н., с.н.с. Института физической химии РАН, 05.11.11 (техн. науки);
4. Белякова Любовь Дмитриевна – д.х.н, с.н.с., 05.11.11 (хим. науки);
5. Березин Георгий Иванович - д.х.н, проф., 05.11.11 (хим. науки);
6. Березкин Виктор Григорьевич – д.х.н., проф., 05.11.11 (хим. науки);
7. Буряк Алексей Константинович - д.х.н, с.н.с., 05.11.11 (хим. науки);
8. Волощук Альберт Михайлович - д.х.н, с.н.с., 05.11.11 (хим. науки);
9. Вартапетян Рубен Шаваршович - д.х.н, с.н.с., 05.11.11 (хим. науки);
10. Гелис Владимир Меерович - д.т.н, с.н.с., 05.11.11 (техн. науки);
11. Калинин Анатолий Иванович - д.х.н, с.н.с., 05.11.11 (хим. науки);
12. Калмановский Владимир Ильич – д.т.н., проф., 05.11.11 (техн. науки);
13. Липавский Виталий Наумович - д.т.н, 05.11.11 (техн. науки);
14. Поляков Николай Сергеевич - д.х.н., проф., 05.11.11 (техн. науки);
15. Ревельский Игорь Александрович – д.х.н., проф., 05.11.11 (хим. науки);
16. Чалых Анатолий Евгеньевич - д.х.н., проф., 05.11.11 (хим. науки);
17. Чижков Виталий Павлович – д.х.н, 05.11.11 (техн. науки);
18. Яшин Яков Иванович - д.х.н., проф., 05.11.11 (техн. науки).

В совете Д 002.246.03 прошли защиты 6 докторских и 16 кандидатских диссертаций:

Докторские диссертации защитили: Эллер К.И. (2002), Славинская Г.В. (2003), Бродский Е.С. (2004), Туркельгауб Г.Н. (2005), Красиков В.Д. (2006), Обрезков О.Н. (2006).

Кандидатские диссертации защитили: Науменко И.И. (2001), Нестерова Н.В. (2002), Коломиец Ю.Н. (2003), Малахова И.И. (2003), Полунин К.Е. (2003), Азарова И.Н. (2003), Кочетова М.В. (2003), Федорова Г.А. (2004), Фешин Д.Б. (2004), Соловова Н.В. (2004), Куликова Т.И. (2004), Колоткина Н.И. (2004), Сычев К.С. (2004), Балускин А.О. (2005), Воронков А.В. (2005), Исмагилов Д.Р. (2005).

12 октября 2007 г. приказом Федеральной службы по надзору в сфере образования и науки разрешена деятельность совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 002.259.04 при Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН по специальности 05.11.11 – хроматография и хроматографические приборы (технические науки, химические науки) в следующем составе:

1. Буряк Алексей Константинович (председатель) - д.х.н, с.н.с., 05.11.11 (хим. науки);
2. Даванков Вадим Александрович (зам. председателя) – д.х.н., проф., 05.11.11 (хим. науки);
3. Ларионов Олег Георгиевич (зам. председателя) – д.х.н., профессор, 05.11.11 (техн. науки);
4. Коломиец Людмила Николаевна (ученый секретарь) – к.х.н., 05.11.11 (техн. науки);
5. Белякова Любовь Дмитриевна – д.х.н, проф., 05.11.11 (хим. науки);
6. Березкин Виктор Григорьевич – д.х.н., проф., 05.11.11 (хим. науки);
7. Волощук Альберт Михайлович - д.х.н, с.н.с., 05.11.11 (техн. науки);
8. Гелис Владимир Меерович - д.т.н, 05.11.11 (техн. науки);
9. Калинин Анатолий Иванович - д.х.н, с.н.с., 05.11.11 (хим. науки);
10. Ланин Сергей Николаевич – д.х.н., проф., 05.11.11 (хим. науки);
11. Ларин Александр Васильевич – д.х.н., 05.11.11 (техн. науки);
12. Мchedlishvili Борис Викторович - д.х.н., проф., 05.11.11 (хим. науки);
13. Ревельский Игорь Александрович – д.х.н., проф., 05.11.11 (хим. науки);
14. Ревина Александра Анатольевна - д.х.н., проф., 05.11.11 (хим. науки);
15. Ролдугин Вячеслав Иванович - д.х.н., проф., 05.11.11 (хим. науки);
16. Чалых Анатолий Евгеньевич - д.х.н., проф., 05.11.11 (техн. науки);
17. Чижков Виталий Павлович – д.х.н, 05.11.11 (техн. науки);
18. Яшин Яков Иванович - д.х.н., проф., 05.11.11 (техн. науки).

В совете Д 002.246.04 прошли защиты две докторские и 14 кандидатских диссертаций:

Докторские диссертации защитили: Лебедев Ю.А. (2008), Дейнека В.И. (2008).

Кандидатские диссертации защитили: Голуб С.Л. (2007), Семенистая Е.Н. (2007), Корягина Н.Л. (2007), Новикова А.Е. (2008), Сапрыкин Л.В. (2008), Кузнецов М.П. (2008), Смирнов П.В. (2008), Козин А.В. (2008), Редькин Н.А. (2008), Лапин А.Б. (2009), Колотилов П.Н. (2009), Родина Т.А. (2009), Волков А.А. (2009), Лихеева А.Ю. (2009), Кузнецова Е.С. (2009), Антонова С.В. (2009), Блинные З.К. (2009), Майрле К.В. (2009), Романов А.В. (2009).

В конце 2009 г. деятельность диссертационного совета была прекращена в связи с реорганизацией советов по защите диссертаций.

В период 2001-2009 гг. было защищено 8 докторских, 38 кандидатских по специальности 05.11.11 «хроматография и хроматографические приборы».

Итого за 19 лет, благодаря существованию специальностей «хроматография» и «хроматография и хроматографические приборы» были защищены 32 докторских и 66 кандидатских диссертаций и не только в вышеупомянутых диссертационных советах. При этом в последние 2 года – защищали по 9 диссертаций в год.

Паспорт специальности
«ХРОМАТОГРАФИЯ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ»

**Шифр специальности: 05.11.11 Хроматография
и хроматографические приборы**

I. Формула специальности

Хроматография – 1) наука о межмолекулярных взаимодействиях и переносе молекул или частиц в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз; 2) процесс дифференцированного многократного перераспределения веществ или частиц между несмешивающимися и движущимися относительно друг друга фазами, приводящий к обособлению концентрационных зон индивидуальных компонентов исходных смесей этих веществ или частиц; 3) метод разделения смесей веществ или частиц, основанный на различии в скоростях их перемещения в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.

Хроматографические исследования и хроматографические процессы реализуются с помощью хроматографических приборов. Производство хроматографических приборов – это современная высокотехнологическая область приборостроения. Хроматографические приборы включают в себя устройства задания, поддержания, стабилизации и измерения потоков газов и жидкостей; дозирования микроколичеств газов, жидкостей и твердых тел; специальные колонки и высокочувствительные детектирующие системы, позволяющие детектировать все виды соединений с пределом детектирования до уровня ppb и даже ppt ; электронные усилители малых сигналов; системы термостатирования и программного обеспечения.

II. Области исследования

1. Теория хроматографических процессов.
2. Основные методы хроматографии: газовая, высокоэффективная жидкостная, ионная, тонкослойная, гель-фильтрационная, сверхкритическая, флюидная, капиллярный электрофорез и электромиграционные методы.
3. Физико-химические основы хроматографического разделения. Селективность и эффективность. Связь удерживания со структурой молекул, с равновесными и кинетическими характеристиками системы.
4. Структура и свойства хроматографических сорбентов, методы регулирования их свойств. Хроматографические методы исследования свойств адсорбентов. Обращенно-фазовая хроматография для исследования природы поверхности твердых тел и пленок.
5. Применение хроматографии для определения физико-химических параметров и процессов.
6. Основные жизненно важные области применения хроматографии: контроль загрязнений окружающей среды, контроль лекарств, диагностика заболеваний, фармако-кинетические исследования, контроль пищевых продуктов,

токсикологические анализы, технологический контроль геологоразведок и применение в космосе.

7. Применение хроматографии в современной биологии и биотехнологии в решении проблем генома человека.

8. Качественный и количественный хроматографический анализ. Идентификация разделяемых веществ.

9. Препаративные и промышленные хроматографические процессы.

10. Применение хроматографических приборов для контроля и регулирования производственных процессов.

11. Приборы и устройства для проведения хроматографических процессов.

12. Метрология хроматографических измерений.

III. Отрасли наук, по которым присуждаются ученые степени

Технические науки

Химические науки

Перечень диссертаций по хроматографии

Перечень докторских диссертаций, защищенных по хроматографии

№	Автор	Название докторской диссертации	Город, год
1.	Н.М. Туркельтауб	Газовая хроматография в геологоразведке	Москва, 1960
2.	Д.А. Вяхирев	Хроматография в газовой фазе	Горький, 1961
3.	К.Д. Щербакова	Химическое модифицирование поверхности твердых тел и его применение для газовой хроматографии	Москва, 1967
4.	В.Г. Березкин	Химические реакции и адсорбция в газожидкостной хроматографии	Москва, 1968
5.	И.Р. Клесмент	Хроматография кислородных соединений	Таллин, 1970
6.	К.И. Сакодынский	Исследования в области препаративной газовой хроматографии	Москва, 1971
7.	Д.П. Пошкус	Молекулярная теория адсорбции при небольших заполнениях поверхности	Москва, 1972
8.	Р.В. Головня	Исследование компонентов запаха некоторых пищевых продуктов	Москва, 1973
9.	М.С. Вигдергауз	Выбор сорбентов и многоступенчатых схем для хроматографического анализа многокомпонентных смесей	Москва, 1973
10.	Я.И. Яшин	Исследование в адсорбционной газовой и жидкостной хроматографии	Москва, 1975

Продолжение таблицы

№	Автор	Название докторской диссертации	Город, год
11.	Р.И. Сидоров	Принцип относительной полярности в газо-жидкостной хроматографии	Ангарск, 1975
12.	Ю.С. Никитин	Макропористые адсорбенты на основе кремнезема для газовой и жидкостной хроматографии молекул и полимеров	Москва, 1975
13.	В.А. Даванков	Лигандообменная хроматография рацематов	Москва, 1975
14.	Б.Г. Беленький	Жидкостная хроматография полимеров, биополимеров и их фрагментов	Москва, 1975
15.	И.А. Ревельский	Идентификация компонентов сложных смесей и количественный анализ без калибровки хроматографическими методами	Москва, 1975
16.	О.Г. Ларионов	Адсорбция индивидуальных паров и растворов неэлектролитов	Москва, 1976
17.	Б.А. Руденко	Газовая хроматография в синтетической органической химии	Москва, 1976
18.	М.И. Яновский	Методы газовой хроматографии в гетерогенном анализе. Теоретические и экспериментальные исследования	Москва, 1979
19.	Г.В. Лисичкин	Синтез и свойства кремнезёмов, химически модифицированных органическими и металлоорганическими соединениями, и их применение в сорбции и катализе	Москва, 1982
20.	Я.И. Коренман	Новые экстракционно-хромато-фотометрические методы определения микроконцентраций ароматических оксисоединений в водных средах	Ленинград, 1983
21.	В.А. Ротин	Физико-химические основы и кинетический анализ процессов радиоионизационного детектирования в газовой хроматографии	Москва, 1984
22.	В.И. Калмановский	Общеметодическое и аппаратное обеспечение газохроматографического определения примесей	Москва, 1985
23.	В.Я. Давыдов	Физико-химические закономерности в жидкостной хроматографии неионогенных соединений	Москва, 1985
24.	В.В. Помазанов	Разработка хроматографических способов и технических средств классификации микроорганизмов по их химическому составу	Москва, 1985
25.	А.Г. Витенберг	Газовая экстракция в парофазном хроматографическом анализе	Ленинград, 1987

№	Автор	Название докторской диссертации	Город, год
26.	Г.В. Кудрявцев	Физикохимия комплексобразования на поверхности модифицированных минеральных носителей	Москва, 1987
27.	Ю.С. Другов	Реакционно-сорбционное концентрирование в газовой хроматографии и его применение для определения примесей вредных веществ в воздухе	Москва, 1987
28.	С.А. Леонтьева	Научные основы и методология определения физико-химических и эксплуатационных свойств нефтепродуктов на основе хроматографической информации	Москва, 1987
29.	А.А. Андерсон	Закономерности поведения аминов в условиях газожидкостной хроматографии	Рига, 1988
30.	С.М. Староверов	Физико-химические основы синтеза химически модифицированных пористых кремнезёмов и их применение в жидкостной хроматографии и катализе	Москва, 1989
31.	Н.Т. Карабанов	Физико-химические основы применения бинарных систем в газовой хроматографии	Нижний Новгород, 1988
32.	И.Г. Зенкевич	Новые методы интерпретации хромо-масс-спектрометрических данных при определении строения органических соединений	Ленинград, 1989
33.	Э.А. Кюллик	Импульсная термохроматография – новый метод физико-химических исследований сложных композиционных систем	Москва, 1989
34.	О.А. Шпигун	Новые способы повышения чувствительности, избирательности и экспрессности двухколоночной ионной хроматографии	Москва, 1989
35.	В.Д. Шатц	Закономерности сорбции органических соединений - основа выбора условий разделения в высокоэффективной жидкостной хроматографии	Рига, 1989
36.	И.П. Карлин	Методология применения хроматографии в криминалистической экспертизе, (с грифом «для служебного пользования»)	Москва, 1990 *
37.	М.Р. Кальюранд	Газохроматографический анализ нестационарных потоков вещества, (в виде научного доклада)	Москва, 1990 *

Продолжение таблицы

№	Автор	Название докторской диссертации	Город, год
38.	В.М. Набивач	Физико-химические закономерности удерживания ароматических и гетероциклических соединений в газовой хроматографии	Москва, 1990 *
39.	А.Р. Тимербаев	Жидкостная хроматография хелатов: химические аспекты теории и применение в неорганическом анализе	Москва, 1991
40.	В.А. Крылов	Газохроматографический анализ высоко-чистых летучих хлоридов	Нижний Новгород, 1991
41.	А.С. Каменев	Фронтальная динамика сорбции одно-компонентных и многокомпонентных систем в квазистационарном режиме при совместном учете различных факторов размытия	Москва, 1991 *
42.	М.А. Членов	Высокоэффективная жидкостная хроматография в разработке медицинских препаратов на основе биополимеров	Москва, 1991 *
43.	В.Г. Бабский	Теория массопереноса в электрофоретических процессах	Москва, 1991 *
44.	В.Г. Гугля	Пирозлектрические хроматографические детекторы	Москва, 1991 *
45.	А.М. Долгоносов	Анализ смесей электролитов с учетом кинетики и динамики многокомпонентного ионного обмена	Москва, 1991
46.	А.А. Сердан	Направленное химическое модифицирование внешней и внутренней поверхности пористого кремнезема	Москва, 1992 *
47.	В.Н. Липавский	Газохроматографические методы и аппаратура для аналитического контроля технологических потоков химических производств в режиме «on-line»	Москва, 1992 *
48.	Б.Д. Кабулов	Хроматография азотсодержащих синтетических и природных соединений	Москва, 1992 *
49.	Б.В. Мчедlishvili	Эксклюзионная хроматография вирусов	Москва, 1992 *

№	Автор	Название докторской диссертации	Город, год
50.	Э.Г. Назаров	Диссоциативная поверхностная ионизация молекул в стационарных и нестационарных условиях	С.-Петербург, 1992
51.	Л.И. Панина	Пористые полимерные сорбенты в газовой хроматографии	Москва, 1992 *
52.	В.Ф. Селеменев	Обменные процессы и межмолекулярные взаимодействия в системе ионит - вода - аминокислота	Воронеж, 1993
53.	Т.А. Мишарина	Закономерности сорбции серо- и кислородосодержащих соединений в хроматографии и их применение для идентификации летучих органических веществ	Москва, 1995 *
54.	А.Л. Лобачев	Получение и представление многомерной хроматографической информации	Москва, 1996 *
55.	А.В. Буланова	Влияние давления на процессы распределения в газовой хроматографии. Метод градиентной барохроматографии	Москва, 1996 *
56.	Б.М. Полануер	Хроматографические методы экспресс-анализа. Применение в анализе ферментационных растворов штаммов – продуцентов низкомолекулярных биологически активных веществ	Москва, 1996 *
57.	Л.А. Онучак	Поверхностные и объемные явления в хроматографических процессах с изотропными и жидкокристаллическими неподвижными фазами	Москва, 1997 *
58.	Л.Д. Белякова	Физико-химические принципы подбора адсорбентов для концентрирования хроматографического разделения полярных и неполярных веществ	Москва, 1997 *
59.	В.Д. Новиков	Элементоорганические неподвижные фазы для газовой хроматографии, их свойства, аналитическое и физико-химическое применение	Саратов, 1997
60.	З.Л. Баскин	Хроматографические методы и метрологическое обеспечение измерений в непрерывном эколого-аналитическом контроле	Москва, 1997 *
61.	С.Н. Ланин	Физико-химические закономерности адсорбции ароматических соединений и их проявление в высокоэффективной жидкостной	Москва, 1998

Продолжение таблицы

№	Автор	Название докторской диссертации	Город, год
		хроматографии	
62.	Т.Б. Тенникова	Высокоэффективная мембранная хроматография: формирование структуры порового пространства полимерных носителей для межфазного распределения белков	Москва, 1998 *
63.	В.В. Мальцев	Хроматографический анализ летучих выделений из полимерных материалов и прогнозирование их санитарно-химических свойств	Москва, 1998 *
64.	Г.И. Барам	Развитие метода микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии и его применения для решения комплексных аналитических задач	Москва, 1999 *
65.	В.М. Грузнов	Экспрессная газовая хроматография для обнаружения и определения органических веществ	Москва, 1999 *
66.	П.Н. Нестеренко	Высокоэффективная комплексообразовательная хроматография ионов металлов	Москва, 1999
67.	А.К. Буряк	Идентификация изомеров хромато-масс-спектрометрическим и молекулярно-статистическим методами	Москва, 2000 *
68.	Е.М. Сенченкова	История создания хроматографии и ее научных основ в трудах М.С. Цвета	Москва, 2000 *
69.	Г.И. Цизин	Динамическое сорбционное концентрирование микроэлементов в неорганическом анализе	Москва, 2000
70.	Б.В. Столяров	Газохроматографический парофазный анализ реакционных систем	С.-Петербург, 2000
71.	А.Л. Перцовский	Газохроматографическое обеспечение мониторинга вредных веществ в окружающей среде и хемотоксикологических исследований	Минск, 2000
72.	С.В. Курбатова	Газовая хроматография производных адмантана	Москва, 2000 *
73.	Т.М. Рощина	Термодинамика адсорбции закономерности удерживания в газовой хроматографии на химических модифицированных кремнеземах	Москва, 2001
74.	Т.Д. Хохлова	Адсорбция дифильных ионогенных ве-	Москва,

№	Автор	Название докторской диссертации	Город, год
		ществ из воды и природа поверхности	2001
75.	Л.А. Карцова	Микроциклы как модификаторы хроматографических фаз в газовой и жидкостной хроматографии	С.-Петербург, 2002
76.	К.И. Эллер	Разработка хроматографических методов определения приоритетных контаминантов пищевых продуктов: Микотоксины, биогенные амины, пестициды и полихлорированные бифенилы	Москва, 2002 *
77.	Г.В. Славинская	Физико-химическое обоснование и реализация процессов удаления гумусовых кислот из водных растворов методом препаративной хроматографии	Москва, 2003 *
78.	Т.А. Марютина	Жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой как метод разделения и концентрирования неорганических веществ	Москва, 2003
79.	Е.С. Бродский	Системный подход в хромато-масс-спектрометрическом анализе сложных смесей органических соединений в объектах окружающей среды	Москва, 2004 *
80.	О.Б. Рудаков	Экспертная система для жидкостной хроматографии: принципы построения и применения в химическом анализе	Воронеж, 2004
81.	О.В. Родинков	Жидкостно-газовая хроматография и хроматомембранный массообменный процесс в системе жидкость-газ	С.-Петербург, 2004
82.	Е.Г. Сумина	Гидрофобные и солевые эффекты в растворах ПАВ в спектрофотометрическом анализе и жидкостной хроматографии	Саратов, 2004
83.	Г.Н. Туркельтауб	Хроматография кремнийорганических (элементоорганических) соединений	Москва, 2005 *
84.	С.Н. Сычев	Разработка методов и средств контроля состава смесей органических соединений на основе диполь-полевой теории удерживания нормальной и обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии	Орел, 2005
85.	О.Н. Обрезков	Закономерности удерживания и оптимизация ионохроматографического определения катионов и анионов	Москва, 2006 *

Продолжение таблицы

№	Автор	Название докторской диссертации	Город, год
86.	В.Д. Красилов	Аппаратно-методологические аспекты анализа сложных полимерных объектов и их фрагментов комплексными хроматографическими методами	Москва, 2006 *
87.	Б.Л. Мильман	Развитие новых подходов к масс-спектрометрической и хромато-масс-спектрометрической идентификации органических соединений	С.-Петербург, 2006
88.	Е.А. Хацкевич	Государственная система метрологического обеспечения хроматографических средств измерений для контроля качества природных газов	С. Петербург, 2007
89.	А.В. Пирогов	Полиэлектролитные комплексы в ионной хроматографии и капиллярном электрофорезе	Москва, 2007
90.	С.Е. Бастырбеков	Экологическое состояние территорий, подверженных негативному воздействию ракетно-космической деятельности космодрома «Буран»	Алматы, 2007
91.	Е.М. Басова	ВЭЖХ комплексных соединений: закономерности удерживания и аналитические применения	Москва, 2007
92.	В.И. Дейнека	Хроматографические методы в исследовании биологически активных веществ растительных материалов	Москва, 2008*
93.	Ю.Я. Лебедев	Теория неравновесной проявительной жидкостной хроматографии	Москва, 2008*
94.	И.А. Платонов	Новые инструментальные и методологические решения в технике газохроматографического анализа	С.-Петербург, 2008
95.	С.В. Егазьянц	Хроматографическое определение на катионированных силикагелях группового и компонентного состава углеводородов нефтяных фракций и продуктов их переработки	Москва, 2009
96.	Г.Б. Голубицкий	Хроматографический анализ многокомпонентных полифункциональных лекарственных препаратов	Курск, 2011
97.	В.Н. Бехтерев	Экстракционное вымораживание и парофазная экстракция - новые методы извлечения гидрофильных органических веществ из водных сред	Москва, 2011

№	Автор	Название докторской диссертации	Город, год
98.	А.В. Иванов	Хроматофокусирование: новые подходы в концентрировании и разделении ионов металлов и биологически важных макромолекул	Москва, 2011
99.	И.И. Занозина	Научно-методические основы исследования нефтей, нефтяных дистиллятов, масел, рабочих жидкостей	Москва, 2011
100.	Т.И. Тихомирова	Неорганические оксиды, модифицированные органическими реагентами, для концентрирования и разделения ионов элементов и органических соединений	Москва, 2011
101.	А.И. Ревельский	Методология анализа объектов различного происхождения методами газовой хроматографии – масс-спектрометрии и элементного анализа на содержание следов среднетлетучих органических веществ	Москва, 2012
102.	С.А. Савчук	Новые методические подходы к контролю качества алкогольной продукции и к выявлению наркотических веществ в биологических средах хроматографическими и хромато-масс-спектрометрическими методами	Санкт-Петербург, 2012
103.	Е.Я. Гурковская	Научные и практические аспекты товароведной оценки качества растительных белков с применением гель-хроматографии в тонком слое	Москва, 2013
104.	В.А. Гаврилина	Методология контроля вина распознаванием	Орел, 2013
105.	В.С. Гурский	Новые методические подходы и инструментальные решения для обеспечения ионохроматографического анализа водных сред в ядерной энергетике	С.-Петербург, 2013
106.	С.А. Арыстанбекова	Высокоэффективные методы химического анализа как элементы технологии переработки углеводородного сырья	Москва, 2013
107.	Е.А. Подолина	Определение фенолов в конденсированных средах с применением гидрофобных и гидрофильных экстракционных систем	Воронеж, 2013
108.	А.Д. Смоленков	Новые подходы к хроматографическому определению гидразинов и их производных в объектах окружающей среды	Москва, 2014
109.	С.Н. Яшкин	Хроматографическое разделение и термодинамика сорбции производных адаман-	Самара, 2014

Окончание таблицы

№	Автор	Название докторской диссертации	Город, год
		тана в условиях газовой и жидкостной хроматографии	
110.	О.В. Харитонов	Физико-химические закономерности процессов разделения радионуклидов	Москва, 2017

Хроматография. Основные понятия. Терминология

Хроматография. Основные понятия.: Терминология. - М.: 1996 /Сборники научно-нормативной терминологии; Вып. 114

Настоящая терминология предлагается Комитетом научной терминологии Российской академии наук к применению в научной литературе, учебном процессе, справочно-информационных изданиях; рекомендуется как научная основа для разработки терминологии прикладных направлений, в том числе отраслевых нормативных терминологических материалов; терминология полностью, включая определения, приводится также на английском языке (перевод осуществлен В.А. Даванковым).

Ответственный редактор выпуска
д.х.н. В.А.Даванков

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая научной общественности нормативная терминология в области хроматографии подготовлена комиссией Комитета научной терминологии (КНТ) и Научного совета РАН по хроматографии и представляет собой попытку дать определения важнейших терминов, используемых в данной отрасли науки и техники. Хотя в научной литературе встречаются многочисленные описания хроматографических терминов, они, как правило, не могут быть признаны определениями. В этом отношении предлагаемый материал не является компиляцией имеющейся разрозненной информации, а в большей мере сформулирован заново, исходя из физического смысла, вкладываемого в настоящее время в тот или иной термин. По этой причине настоящий труд уступает по количеству технических деталей недавно опубликованным рекомендациям ИЮПАК «Nomenclature for Chromatography» (Pure & Appl. Chem., V. 65, No 4, pp. 819-872, 1993), но превосходит эти рекомендации по числу понятий, требующих физического осмыс-

ления. В частности, здесь представлен значительно более широкий набор видов хроматографии. Проект настоящего документа был представлен в распоряжение терминологической комиссии ИЮПАК и в значительной мере (хотя далеко не полностью) использован ею в вышеназванных рекомендациях ИЮПАК; комиссия ИЮПАК в настоящее время рассматривает более частные проекты, например, по терминологии хиральной хроматографии и нелинейной хроматографии.

Разработка нормативной терминологии в области хроматографии, как и в любом другом случае, предполагает в первую очередь создание непротиворечивой системы понятий, характерных для данной специфической области знания. Такая система, кроме того, должна быть достаточно полной и самостоятельной. С этой точки зрения невозможно было руководствоваться одним лишь фактором частотности использования хроматографических терминов в научной литературе. Требования полноты и систематичности классификаций заставили включить в документ такие редкие или новые термины, как «полифазная хроматография» и «газомезофазная хроматография». Из соображений непротиворечивости за термином «ионная хроматография» пришлось сохранить его первоначальный смысл, более узкий, чем его современная трактовка, в которой постепенно теряются специфические отличия от «ионообменной хроматографии». По тем же причинам в документ не включен термин «высокоэффективная жидкостная хроматография», так как от «жидкостной хроматографии» его отличают лишь достаточно условные количественные показатели, но непринципиальные качественные признаки.

Структурно предлагаемая система основных понятий хроматографии состоит из 3-х разделов: I - общие понятия; II - хроматографические методы; III - хроматограмма и хроматографические параметры.

При формировании раздела «Общие понятия» научная комиссия в первую очередь выявила понятия, на которые опираются хроматографические методы и которые являются для них необходимо общими, а также решала задачу размежевания с понятиями общезначимыми, и общехимическими, что свелось к отбору так называемых собственных понятий и к осмыслению хроматографической специфики в понятиях сорбент, сорбат, элюент и т.п.

Как обычно, наибольшие трудности представляло формулирование определений самых общих понятий, в первую очередь, таких как «хроматография» и «хроматограмма».

При определении термина «хроматография», в связи с его многозначностью, решено зафиксировать все три его категориальные значения:

- как науки (имеющей своим предметом межмолекулярные взаимодействия и перенос молекул или частиц);
- как процесса (перераспределения веществ или частиц в сложной пространственно-вещественной динамической системе);
- как метода (разделения смесей, базирующегося на определенных качествах веществ и особенностях используемых средств и процессов).

Значительному расширению по сравнению с существующими в литературе терминологическими разработками подвергся раздел, включающий хроматографические методы.

Несомненным достоинством терминологии следует считать выделение систематизирующих признаков для группировки хроматографических методов:

- 1) — по агрегатному состоянию хроматографической системы;
- 2) — по способу перемещения сорбата;
- 3) — по конфигурации разделяющей системы;
- 4) — по относительной полярности подвижной и неподвижной фаз;
- 5) — по механизму разделения веществ;
- 6) — по цели;
- 7) — по химическому превращению сорбата;
- 8) — по способу детектирования.

В отдельную группу выделен электрофорез (который, строго говоря, не относится к хроматографическим процессам), а также комбинированные электрохроматографические методы.

Эти признаки-основания нельзя считать строго классификационными признаками (внутри групп отсутствуют условия, позволяющие считать эти группы логическими классами), но выделение девяти существенных признаков позволило улучшить структуру терминологии и тем самым повысить уровень формулировок определений понятий хроматографических методов.

Раздел «Хроматограмма и хроматографические параметры» включает не только количественные понятия, но и целый ряд понятий, условно относимых к категории «показателей». Стремление передать точный физический смысл понятий заставило отказаться от включения в данный раздел множества рассчитываемых величин объемов удерживания в газовой хроматографии, встречающихся в литературе, сохранив лишь те, в которых однозначно (и осмысленно) указываются температура и давление, при которых определен объем газа или к которым приведен рассчитываемый объем.

В целом данная терминология, включающая более ста позиций, представляет собой достаточно полную систему основных понятий и соответствующих терминов-наименований. В дальнейшем она может служить научной основой для разработки детальной терминологии в области хроматографического оборудования, а также всего спектра специфических хроматографических методов.

Терминология в области хроматографии была подготовлена научной комиссией в следующем составе:

В.А. Даванков (председатель), Р.В. Головня, Л.А. Паренаго, Е.Ф. Литвин, К.Д. Щербакова, В.Б. Юдович, Г.Г. Самбунова (КНТ).

Проект терминологии был предложен для отзывов и обсуждения на Годичных сессиях Научного совета РАН по хроматографии.

КНТ и Научный совет РАН по хроматографии благодарят всех принявших участие в обсуждении терминологии и способствовавших ее улучшению.

ХРОМАТОГРАФИЯ ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ. ТЕРМИНОЛОГИЯ

I. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ		
1.	ХРОМАТОГРАФИЯ CHROMATOGRAPHY	1) <i>наука</i> о межмолекулярных взаимодействиях и переносе молекул или частиц в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз. 2) <i>процесс</i> дифференцированного многократного перераспределения веществ или частиц между несмешивающимися и движущимися относительно друг друга фазами, приводящий к обособлению концентрационных зон индивидуальных компонентов смесей этих веществ или частиц. 3) <i>метод</i> разделения смесей веществ или частиц, основанный на различии в скоростях их перемещения в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз. <i>Примечание.</i> В некоторых хроматографических системах роль твердой фазы сводится к созданию градиента скоростей в жидкой фазе, движущейся вдоль границы раздела фаз. В этих случаях вещества или частицы распределяются между слоями жидкой фазы, движущимися с различной скоростью.
2.	ХРОМАТОГРАММА CHROMATOGRAM	записанная во времени функция концентрации определяемых веществ в подвижной фазе на выходе из колонки.
3	ПОДВИЖНАЯ ФАЗА MOBILE PHASE	поток жидкости, флюида или газа, перемещающий компоненты разделяемой смеси
4	НЕПОДВИЖНАЯ ФАЗА STATIONARY PHASE	твердый сорбент или несмешивающаяся с подвижной фазой жидкость, на которых осуществляется удерживание и разделение компонентов смеси <i>Примечание.</i> Жидкая неподвижная фаза, нанесенная на твердый носитель, называется неподвижной жидкостью.
5	СОРБЕНТ SORBENT	твердое вещество, жидкость или их смеси, способные поглощать или удерживать газы, пары или растворенные вещества и используемые в хроматографии в качестве неподвижной фазы.
6	АДСОРБЕНТ ADSORBENT	твердый сорбент, концентрирующий на своей поверхности газы, пары или растворенные вещества.
7	АБСОРБЕНТ ABSORBENT	твердый или жидкий сорбент, растворяющий в своем объеме газы, пары или компоненты жидких смесей.

8	СОРБАТ SORBATE	вещество, удерживаемое сорбентом, (в хроматографии компонент разделяемой смеси).
9	ЭЛЮЕНТ ELUENT	жидкость, флюид или газ, используемые в качестве подвижной фазы.
10	ЭЛЮАТ EFFLUENT	выходящий из колонки поток подвижной фазы с компонентами разделяемой смеси.
111	КОЛОНКА COLUMN	трубка, в объеме которой осуществляется хроматографическое разделение смеси веществ.
12	НАБИВНАЯ КОЛОНКА PACKED COLUMN	колонка, наполненная сорбентом.
13	ПОЛАЯ КОЛОНКА OPEN COLUMN	колонка (обычно капилляр), в которой сорбент нанесен на внутреннюю поверхность.
II. МЕТОДЫ ХРОМАТОГРАФИИ ПО АГРЕГАТНОМУ СОСТОЯНИЮ ФАЗ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (1)		
14	ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ GAS CHROMATOGRAPHY	хроматографический метод, в котором подвижной фазой является газ или пар.
15	ГАЗОЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ GAS LIQUID CHROMATOGRAPHY	хроматографический метод, в котором подвижной фазой служит газ или пар, а неподвижной жидкость, нанесенная на твердый носитель или на стенки колонки.
16	ГАЗОАДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ (ГАЗОТВЕРДОФАЗНАЯ) GAS SOLID CHROMATOGRAPHY	хроматографический метод, в котором подвижной фазой служит газ или пар, а неподвижной твердый адсорбент.
17	ГАЗОМЕЗОФАЗНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ GAS MESOPHASE CHROMATOGRAPHY	хроматографический метод, в котором подвижной фазой служит газ или пар, а неподвижной вещество в жидкокристаллическом состоянии (мезофаза)
18	ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ LIQUID CHROMATOGRAPHY	хроматографический метод, в котором подвижной фазой является жидкость.
19.	ЖИДКОСТНО ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ LIQUID LIQUID CHROMATOGRAPHY	хроматографический метод, в котором подвижной и неподвижной фазами служат несмешивающиеся друг с другом жидкости.
20	ЖИДКОСТНО АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	хроматографический метод, в котором подвижной фазой служит жидкость, а неподвижной твердый адсорбент

	(ЖИДКОСТНОТВЕРДОФАЗНАЯ) LIQUID SOLID CHROMATOGRAPHY	
21	ПРОТИВОТОЧНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ COUNTER CURRENT LIQUID CHROMATOGRAPHY	жидкостно жидкостная хроматография, основанная на распределении веществ между двумя движущимися относительно друг друга несмешивающимися жидкостями. <i>Примечание.</i> Разновидностью противоточной хроматографии является пенная хроматография, в которой в противоположных направлениях перемещаются раствор поверхностно-активного вещества и пена, образуемая им и потоком газа.
22	МИЦЕЛЛЯРНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ MICELLAR CHROMATOGRAPHY	жидкостная хроматография, в которой в качестве подвижной фазы служит раствор поверхностно активного вещества с концентрацией выше критической концентрации мицеллообразования.
23	СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ SUPERCRITICAL FLUID CHROMATOGRAPHY	хроматографический метод, в котором подвижной фазой является вещество, находящееся в сверхкритическом (или субкритическом) состоянии (флюид).
24	ПОЛИФАЗНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ POLYPHASE CHROMATOGRAPHY	хроматографический метод, в котором в качестве подвижной и/или неподвижной фаз используются гетерогенные системы. <i>Примечание.</i> Разновидностями полифазной хроматографии являются полифазная жидкостная хроматография, в которой в качестве подвижной фазы используется эмульсия или суспензия, и полифазная газовая хроматография, в которой в качестве неподвижной фазы используется суспензия, либо в качестве подвижной фазы аэрозоль.
ПО СПОСОБУ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ СОРБАТА (2)		
25	ВЫТЕСНИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ DISPLACEMENT CHROMATOGRAPHY	хроматографический метод, в котором смесь веществ периодически вводится в поток подвижной фазы и вытесняется из колонки с помощью вещества (вытеснителя), десорбирующего все слабее удерживаемые компоненты смеси, причем в итоге смесь разделяется на примыкающие друг к другу зоны индивидуальных компонентов, выходящих в порядке увеличения их сорбируемости.
26	ФРОНТАЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ FRONTAL CHROMATOGRAPHY	хроматографический метод, в котором смесь веществ непрерывно вводится с подвижной фазой и разделяется в колонке на примыкающие друг к другу зоны с последовательно увеличивающимся числом компонентов, выходящих в порядке увеличения их сорбируемости.

27	ЭЛЮЕНТНАЯ (ЭЛЮТИВНАЯ, ПРОЯВИТЕЛЬНАЯ) ХРОМАТОГРАФИЯ ELUTION CHROMATOGRAPHY	хроматографический метод, в котором смесь веществ периодически вводится в поток подвижной фазы и разделяется в колонке на зоны компонентов, выходящих отдельно друг от друга в порядке увеличения их сорбируемости.
28	ИЗОКРАТИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ISOCRATIC CHROMATOGRAPHY	элюентная хроматография, при которой состав подвижной фазы сохраняется постоянным на протяжении всего процесса разделения компонентов.
29	ГРАДИЕНТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ GRADIENT CHROMATOGRAPHY	элюентная хроматография, при которой состав смешанной подвижной фазы в процессе разделения компонентов изменяют по заданному закону.
30	ХРОМАТОГРАФИЯ С ПРОГРАММИРОВАНИ- ЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ PROGRAMMED TEMPERATURE CHROMATOGRAPHY	элюентная хроматография, при которой температуру колонки в процессе разделения компонентов изменяют по заданному закону.
31	ХРОМАТОГРАФИЯ С ПРОГРАММИРОВАНИ- ЕМ ДАВЛЕНИЯ PROGRAMMED PRESSURE CHROMATOGRAPHY	элюентная хроматография, при которой давление подвижной фазы в процессе разделения компонентов изменяют по заданному закону.
32	ХРОМАТОГРАФИЯ С ПРОГРАММИРОВАНИ- ЕМ РАСХОДА PROGRAMMED FLOW CHROMATOGRAPHY	элюентная хроматография, при которой расход подвижной фазы в процессе разделения компонентов изменяют по заданному закону.
33	ХРОМАДИСТИЛЛЯ- ЦИЯ (ХРОМАТОРЕК- ТИФИКАЦИЯ) CHROMADISTILLATION	хроматографический метод, в котором смесь паров веществ перемещается с потоком газа носителя вдоль колонки в условиях отрицательного продольного градиента температуры, причем в итоге смесь разделяется на примыкающие друг к другу зоны индивидуальных компонентов, выходящих в порядке повышения их температуры кипения.
ПО КОНФИГУРАЦИИ РАЗДЕЛЯЮЩЕЙ СИСТЕМЫ (3)		
34	ПЛАНАРНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ PLANAR CHROMATOGRAPHY	способ хроматографии, в котором процессы разделения смеси веществ осуществляются в плоском слое сорбента.
35	БУМАЖНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ PAPER CHROMATOGRAPHY	планарная хроматография, в которой в качестве сорбента используют специальную бумагу.

36	ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ THIN LAYER CHROMATOGRAPHY	планарная хроматография, в которой процессы разделения смеси веществ осуществляются в тонких слоях сорбента (нанесенного на инертную твердую подложку) или в пленках пористого полимерного материала.
37	КОЛОНОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ COLUMN CHROMATOGRAPHY	способ хроматографии, в котором процессы разделения смеси веществ осуществляются в колонке. <i>Примечания.</i> Микроколоночная хроматография хроматография, в которой используются колонки с внутренним диаметром менее 2 мм. Капиллярная хроматография колоночная хроматография, в которой используют капилляры менее 0,5 мм для жидкостной хроматографии, менее 1 мм для газовой хроматографии.
38	ЦИРКУЛЯЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ CIRCULATION CHROMATOGRAPHY	способ хроматографии, при котором разделяемая смесь веществ циркулирует с потоком подвижной фазы через одну и ту же хроматографическую колонку или систему колонок.
39	МНОГОКОЛОНОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ MULTICOLUMN CHROMATOGRAPHY	способ хроматографии, при котором разделяемая смесь веществ пропускается через две (или более) последовательно соединенные колонки, с неподвижными фазами различной химической природы. <i>Примечание.</i> Мультихроматография неоднократно повторяемая хроматография в системе из двух колонок с неподвижными фазами одинаковой или различной химической природы, при которой селективность системы варьируют путем изменения по заданному закону физических условий разделения (давление подвижной фазы, температура) в одной или двух колонках.
40	МНОГОМЕРНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ MULTIDIMENSIONAL CHROMATOGRAPHY	способ хроматографии, при котором смесь веществ разделяется вначале в одних условиях, а затем фракции элюата подвергаются дальнейшему разделению в других условиях или в иных хроматографических системах.
41	ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ (ПЕРФУЗИОННАЯ) ХРОМАТОГРАФИЯ PERCOLATION (PERFUSION) CHROMATOGRAPHY	хроматография, при которой проток подвижной фазы осуществляется через поры частиц твердого сорбента, а не между частицами сорбента.
ПО ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПОЛЯРНОСТИ ПОДВИЖНОЙ И НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗ (4)		
42	НОРМАЛЬНО ФАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ NORMAL PHASE CHROMATOGRAPHY	жидкостная хроматография, в которой неподвижная фаза более полярна, чем подвижная.

43	ОБРАЩЕННО ФАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ REVERSED PHASE CHROMATOGRAPHY	жидкостная хроматография, в которой неподвижная фаза менее полярна, чем подвижная.
ПО МЕХАНИЗМУ РАЗДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ (5)		
44	АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ADSORPTION CHROMATOGRAPHY	хроматография, в которой неподвижной фазой служит твердый адсорбент и разделение смеси веществ происходит в результате различия в константах адсорбции веществ.
45	РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ PARTITION CHROMATOGRAPHY	хроматография, в которой неподвижной фазой служит жидкий или твердый абсорбент и разделение смеси веществ происходит в результате различия в коэффициентах распределения веществ между подвижной и неподвижной фазами.
46	ЭКСКЛЮЗИОННАЯ (СИТОВАЯ) ХРОМАТОГРАФИЯ SIZE EXCLUSION CHROMATOGRAPHY	жидкостная хроматография, при которой неподвижной фазой служит пористое тело или гель и разделение смеси веществ происходит в результате различия в размерах молекул веществ и/или их форме и способности проникать в поры неподвижной фазы. <i>Примечание.</i> Метод, в котором неподвижной фазой служит гель, называется гельпроникающей хроматографией.
47	АФФИННАЯ (БИО- СПЕЦИФИЧЕСКАЯ) ХРОМАТОГРАФИЯ AFFINITY BIOSPECIFIC CHROMATOGRAPHY	жидкостная хроматография, в которой разделение смеси биологически активных веществ происходит за счет различия в их биоспецифическом взаимодействии с комплементарными сорбционными центрами неподвижной фазы.
48	ЛИГАНДОБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ LIGAND EXCHANGE CHROMATOGRAPHY	хроматография, в которой неподвижная и/или подвижная фаза содержат комплексообразующий ион металла и разделение смеси веществ происходит за счет различия в константах комплексообразования веществ и/или коэффициентах распределения комплексов между подвижной и неподвижной фазами.
49	ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ION EXCHANGE CHROMATOGRAPHY	жидкостная хроматография, в которой неподвижной фазой служит катионит или анионит и разделение смеси ионизированных веществ происходит в результате различия в их константах ионного обмена.
50	ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ION CHROMATOGRAPHY	ионообменная хроматография, в которой на первой стадии проводят разделение смеси компонентов в растворе кислоты (основания), а затем удаляют избыток кислоты (основания) в элюате с целью повышения чувствительности определения разделенных ионов кондуктометрическим детектором.

51	ИОН ПАРНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ION PAIR CHROMATOGRAPHY	жидкостная хроматография, в которой подвижная фаза содержит сорбируемое ионогенное вещество (ион парный реагент) и разделение смеси веществ происходит за счет различия в способности веществ к образованию ионных пар и/или в коэффициентах распределения ионных пар между подвижной и неподвижной фазами.
52	ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ HYDRODYNAMIC CHROMATOGRAPHY	жидкостная хроматография, в которой разделение смеси макромолекул или частиц происходит вследствие различия скоростей протекания подвижной фазы вдоль оси канала и у его стенок, а также за счет распределения разделяемых частиц по сечению канала в соответствии с их размерами.
53	ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ В ПОПЕРЕЧНОМ ПОЛЕ СИЛ FIELD FLOW FRACTIONATION	жидкостная хроматография, в которой разделение смеси макромолекул или частиц происходит вследствие различия скоростей протекания подвижной фазы вдоль оси канала и у его стенок, а также за счет распределения разделяемых частиц по сечению канала в соответствии с их размерами и поведением в приложенном в поперечном направлении поле (гравитационном, магнитном, температурном).
54.	ГИДРОФОБНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ HYDROPHOBIC INTERACTION CHROMATOGRAPHY	жидкостная хроматография на неполярных адсорбентах, в которой в качестве подвижной фазы используются водные или водно-органические буферные растворы и разделение смеси веществ происходит в результате различия в их взаимодействии с гидрофобными группами неподвижной фазы в условиях убывающего градиента солей в элюенте.
55	ГИДРОФИЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ HYDROPHILIC INTERACTION CHROMATOGRAPHY	жидкостная хроматография на полярных сорбентах, в которой в качестве подвижной фазы используются водно-органические растворы и разделение смеси веществ происходит в результате различия в их взаимодействии с полярными группами сорбента в условиях убывающего градиента органического модификатора в элюенте.
56	ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНАЯ (ХИРАЛЬНАЯ) ХРОМАТОГРАФИЯ ENANTIOSELECTIVE (CHIRAL) CHROMATOGRAPHY	хроматография, в которой разделение энантиомеров происходит за счет энантиоселективности их взаимодействия с хиральными компонентами неподвижной и/или подвижной фазы.
57	КРИТИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ (ХРОМАТОГРАФИЯ В КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ) CRITICAL CHROMATOGRAPHY	Жидкостная хроматография олигомеров или полимеров в таких условиях (состав смешанного элюента, температура, природа и пористая структура сорбента), когда адсорбционные взаимодействия с сорбентом компенсированы эксклюзионными эффектами, так что удерживание макромолекул определяется не их размером, а наличием специфических (концевых) функциональных групп или топологией молекулы (циклы, разветвления).

ПО ЦЕЛИ (6)		
58	АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ANALYTICAL CHROMATOGRAPHY	хроматография, используемая для качественного и/или количественного определения компонентов смеси.
59	ПРЕПАРАТИВНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ PREPARATIVE CHROMATOGRAPHY	хроматография, используемая для выделения чистых компонентов или фракций из смеси.
60	ОБРАЩЕННАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ INVERSED GAS CHROMATOGRAPHY	хроматография, используемая для исследования структуры и свойств неподвижной фазы.
61	ОБРАЩЕННАЯ СИТОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ INVERSED SIZE EXCLUSION CHROMATOGRAPHY	жидкостная хроматография, используемая для исследования пористой структуры сорбента.
ПО ХИМИЧЕСКОМУ ПРЕВРАЩЕНИЮ СОРБАТА (7)		
62	РЕАКЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ REACTIVE CHROMATOGRAPHY	хроматографический метод, при котором разделяемые соединения подвергаются в хроматографической системе химическим превращениям, включая пред и постколоночную дериватизацию.
63	ПИРОЛИТИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY	реакционная газовая хроматография, при которой исследуемый образец подвергается пиролизу.
64	ОСАДОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ PRECIPITATION CHROMATOGRAPHY	реакционная планарная хроматография, при которой разделяемые соединения образуют с компонентами элюента труднорастворимые осадки, располагающиеся на поверхности сорбента в соответствии с их произведениями растворимости.
ПО СПОСОБУ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ (8)		
65	РАДИОХРОМАТОГРАФИЯ RADIO CHROMATOGRAPHY	хроматографический метод, сочетающий разделение смеси с детектированием веществ по их радиоактивности.
66	ХРОМАТО МАСС СПЕКТРОМЕТРИЯ CHROMATO MASS SPECTROMETRY	хроматографический метод, сочетающий хроматографическое разделение смеси с масс спектрометрическим детектированием разделенных веществ.
67	ХРОМАТОГРАФИЯ	хроматографический метод с использованием

	С НЕПРЯМЫМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ CHROMATOGRAPHY WITH INDIRECT DETECTION	элюента, дающего постоянный отклик детектора, который ослабевает при прохождении через детектор разделенных веществ, не дающих такого отклика.
ЭЛЕКТРОФОРЕЗ И ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ (9)		
68	ЭЛЕКТРОХРОМАТО- ГРАФИЯ ELECTROCHROMATO- GRAPHY	жидкостная хроматография, в которой в качестве побудителя движения подвижной фазы используется электрическое поле (вызывающее электроосмос жидкой фазы вдоль поверхности твердой фазы).
69	ЭЛЕКТРОХИМИЧЕ- СКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ELECTROCHEMICAL CHROMATOGRAPHY	жидкостная хроматография, в которой взаимодействие компонентов разделяемой смеси с электропроводящим сорбентом регулируется приложенным к нему потенциалом.
70	ЭЛЕКТРОФОРЕЗ ELECTROPHORESIS	метод разделения смеси диссоциирующих веществ, основанный на различии в подвижности их ионов в растворе электролита, помещенного в электрическое поле.
71	ИЗОТАХОФОРЕЗ ISOTACHOPHORESIS	электрофорез, в котором перед разделяемой смесью помещают лидирующий электролит, а после нее терминальный электролит, причем под воздействием электрического поля смесь разделяется на примыкающие друг к другу зоны индивидуальных компонентов, выходящих в порядке понижения их электрофоретической подвижности.
72	ГЕЛЬ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ GEL ELECTRO-PHORESIS	электрофорез, в котором смесь заряженных макромолекул разделяется в результате различия в их заряде, размере и скорости миграции через слой геля, помещенного в электрическое поле.
73	КАПИЛЛЯРНЫЙ ЗОННЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ CAPILLARY ZONE ELECTROPHORESIS	метод разделения смеси заряженных или нейтральных молекул, основанный на различии в их электрофоретической подвижности и/или распределении между раствором и движущимися в электрическом поле заряженными частицами (мицеллами, коллоидными частицами, металлокомплексами, молекулами полиэлектролита).
74	ИЗОЭЛЕКТРОФОКУ- СИРОВАНИЕ ISOELECTRIC FOCUSING	метод разделения в электрическом поле смеси амфотерных соединений, основанный на их распределении вдоль колонки с градиентом pH в соответствии с их изоэлектрическими точками.
III. ХРОМАТОГРАММА И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ		
75	НУЛЕВАЯ (БАЗОВАЯ)	участок хроматограммы, соответствующий нулевой концентрации анализируемых веществ в

	ЛИНИЯ ХРОМАТОГРАММЫ BASELINE	элюате.
76	ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ ПИК CHROMATOGRAPHIC PEAK	участок хроматограммы, соответствующий выходу определяемого вещества из хроматографической колонки.
77	ОСНОВАНИЕ ПИКА PEAK BASE	линия, соединяющая участки хроматограммы, соответствующие началу и концу хроматографического пика
78	ВЫСОТА ПИКА, h PEAK HEIGHT	расстояние от максимума пика до его основания, измеренное вдоль оси отклика детектора.
79	ШИРИНА ПИКА У ОСНОВАНИЯ, w_o PEAK WIDTH AT BASE	отрезок основания пика, отсекаемый двумя касательными, проведенными в точках перегибов восходящей и нисходящей ветвей хроматографического пика.
80	ШИРИНА ПИКА НА ПОЛУВЫСОТЕ, w_n PEAK WIDTH AT HALF HEIGHT	отсекаемый пиком отрезок линии, проведенной параллельно основанию пика на середине его высоты.
81	ПЛОЩАДЬ ПИКА, s PEAK AREA	площадь хроматограммы, заключенная между пиком и его основанием.
82	ОБЪЕМ КОЛОНКИ, V_c COLUMN VOLUME	внутреннее пространство пустой колонки
83	СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ, V_o INTERPARTICLE VOLUME OF COLUMN, INTERSTITIAL VOLUME, VOID VOLUME	часть объема колонки, не занятая сорбентом.
84	МЕРТВОЕ ВРЕМЯ, t_m DEAD TIME	время пребывания несорбируемого вещества в хроматографической колонке. <i>Примечание.</i> На практике мертвое время определяют от момента ввода пробы несорбируемого вещества в хроматограф до момента регистрации максимума сигнала детектора.
85	МЕРТВЫЙ ОБЪЕМ, V_m DEAD (HOLD UP) VOLUME	объем подвижной фазы, затрачиваемый на элюирование несорбируемого вещества. <i>Примечания.</i> В жидкостной хроматографии мертвый объем включает в себя свободный объем колонки и объем коммуникаций от устройства ввода пробы до колонки и от колонки до детектора. В газовой хроматографии мертвый объем рассчитывают по формуле: $V_m = t_m \times F_c,$

		где F_c - объемная скорость подвижной фазы на выходе из колонки при атмосферном давлении p_a и температуре T_c колонки. При измерении объемов (скорости) газа носителя с помощью пенного измерителя газ разбавляется парами воды и принимает комнатную температуру T_a. Поэтому в расчетах объемов (скоростей) газа носителя необходимо вносить поправочный коэффициент $\xi = (p_a - p_{H_2O}) / p_a$ где F_c парциальное давление паров воды при комнатной температуре T_a $F_c = F_a \frac{T_c}{T_a} \xi$ Температуры T_c и T_a должны быть выражены в К.
86	ВРЕМЯ УДЕРЖИВАНИЯ ВЕЩЕСТВА, t_R RETENTION TIME	время пребывания вещества в хроматографической колонке. <i>Примечание.</i> На практике время удерживания определяют от момента ввода пробы вещества в хроматограф до момента регистрации максимума сигнала детектора.
87	ОБЪЕМ УДЕРЖИВАНИЯ ВЕЩЕСТВА, V_R RETENTION VOLUME	объем подвижной фазы, затрачиваемой на элюирование пробы вещества. <i>Примечание.</i> В газовой хроматографии объем удерживания вещества рассчитывают по формуле: $V_R = t_R \times F_c$, при атмосферном давлении p_a и комнатной температуре T_c
88	ИСПРАВЛЕННОЕ ВРЕМЯ УДЕРЖИВАНИЯ, t'_R CORRECTED RETENTION TIME	время удерживания за вычетом мертвого времени. $t'_R = t_R - t_M$
89	ИСПРАВЛЕННЫЙ ОБЪЕМ УДЕРЖИВАНИЯ, V'_R ADJUSTED RETENTION VOLUME	объем удерживания вещества за вычетом мертвого объема $V'_R = V_R - V_M$
90	КОЭФФИЦИЕНТ ДЖЕЙМСА и МАРТИНА, j JAMES and MARTIN	коэффициент, отражающий связь между величинами давления на входе в колонку P_i, на выходе из колонки P_o (обычно P_a) и усредненной эффективной величиной давления в колонке P_{ef}, вычислен-

	COEFFICIENT, MOBILE PHASE COMPRESSIBILITY CORRECTION FACTOR	ной с учетом нелинейности падения давления газа в колонке (равномерно напoненной сорбентом): $j = \frac{p_o}{p_{ef}} \times \frac{3}{2} \times \frac{(p_i / p_o)^2 - 1}{(p_i / p_o)^3 - 1} < 1$ <i>Примечание.</i> Коэффициент j показывает эффективную степень компрессии газаносителя в колонке по сравнению с тем объемом, который он занимает на выходе из колонки (при давлении P_o) и поэтому называется также «фактором коррекции на сжимаемость подвижной газовой фазы».
91	УДЕЛЬНЫЙ ОБЪЕМ УДЕРЖИВАНИЯ, V_g^T, V_s^T SPECIFIC RETENTION VOLUME	исправленный объем удерживания, отнесенный к массе g адсорбента (V_g^T) или к площади S поверхности адсорбента (V_s^T) и приведенный к усредненным (эффективным) условиям в хроматографической колонке (давлению p_{ef} и температуре T_o): $V_g^T = \frac{V_R'}{g} \times j \quad V_s^T = \frac{V_R'}{S} \times j$
92	КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА, DISTRIBUTION COEFFICIENT	отношение сумм объемных концентраций всех форм вещества в неподвижной и подвижной фазах в условиях равновесия.
93	КОНСТАНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА, K_c DISTRIBUTION CONSTANT	отношение объемных концентраций вещества (или определенной его формы) в неподвижной и подвижной фазах в условиях равновесия.
94	ФАЗОВОЕ ОТНОШЕНИЕ, β FASE RATIO	отношение объемов подвижной фазы и неподвижной фазы в колонке.
95	ФАКТОР УДЕРЖИВАНИЯ, k RETENTION FACTOR	безразмерная величина, характеризующая удерживание вещества. <i>Примечания.</i> В жидкостной хроматографии фактор удерживания рассчитывают как отношение исправленного объема удерживания к свободному объему колонки: $k = \frac{V_R'}{V_0}$ В газовой хроматографии фактор удерживания рассчитывают как отношение исправленного времени удерживания к мертвому времени:
96	ФАКТОР РАЗДЕЛЕНИЯ, α SEPARATION FACTOR	безразмерная величина, характеризующая разделительную способность колонки по отношению к веществам A и B и численно равная

96		отношению факторов удерживания или исправленных времен удерживания этих веществ $\alpha_{A/B} = \frac{k'_A}{k'_B} = \frac{t'_A}{t'_B}$
97	ОТНОСИТЕЛЬНОЕ УДЕРЖИВАНИЕ RELATIVE RETENTION	безразмерная величина, равная отношению исправленного объема (времени) удерживания определяемого вещества к исправленному объему (времени) удерживания вещества, взятого для сравнения и хроматографируемого в идентичных условиях: $\alpha_{R/cm.} = \frac{k'_R}{k'_{cm.}} = \frac{t'_R}{t'_{cm.}}$
98	ИНДЕКС УДЕРЖИВАНИЯ КОВАЧА KOVATS' RETENTION INDEX	безразмерный параметр, характеризующий относительное удерживание вещества в масштабе шкалы удерживания н-алканов, хроматографируемых в идентичных изотермических условиях: $I = 100 \times \frac{\log V'_R - \log V'_n}{\log V'_{n+1} - \log V'_n} + 100n =$ $= 100 \times \frac{\log \frac{t'_R}{t'_n}}{\log \frac{t'_{n+1}}{t'_n}} + 100n$ где n и $n+1$ - число атомов углерода в н-алканах; $V'_R, V'_n, V'_{n+1}, t'_R, t'_n$ и t'_{n+1} исправленные объемы и исправленные времена удерживания определяемого вещества и двух н-алканов, между которыми оно элюируется, n и $n+1$ - число атомов углерода в н-алканах.
99	ИНДЕКС УДЕРЖИВАНИЯ ВАН-ДЕН-ДООЛА и КРАТЦА VAN-den-DOOL and KRATZ RETENTION INDEX	безразмерный параметр, характеризующий относительное удерживание вещества в масштабе шкалы удерживания н-алканов, хроматографируемых в условиях линейного программирования температуры. $I_{np.}^T = 100 \times \frac{T_R - T_n}{T_{n+1} - T_n} + 100n$ $I_{np.}^t = 100 \times \frac{t_R - t_n}{t_{n+1} - t_n} + 100n,$ где $T_R, T_n, T_{n+1}, t_R, t_n$ и t_{n+1} - температура и времена удерживания определяемого вещества и двух н-алканов, между которыми оно элюируется.

100	ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОЛОНКИ COLUMN EFFICIENCY	характеристика качества колонки, определяемая числом теоретических тарелок и высотой теоретической тарелки.
101	ЧИСЛО ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ТАРЕЛОК, N, PLATE NUMBER	величина, характеризующая качество колонки и рассчитываемая по параметрам удерживания выбранного вещества по формуле: $N=16(tR/wb)^2=5/545(tR/wr)^2$
102	ВЫСОТА, ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ТАРЕЛКЕ, H, PLATE HEIGHT EQUIVALENT TO ONE THORETICAL PLATE	величина, характеризующая качество колонки и рассчитываемая как отношение длины колонки к числу теоретических тарелок: $H = L / N$
103	РАЗРЕШЕНИЕ ПИКОВ, R_s PEAK RESOLUTION	расстояние между максимумами выбранных соседних пиков, деленное на полусумму их ширины у основания. $R_s = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{0,5 \times (w_{b_1} + w_{b_2})}$

Основные труды по хроматографии

История открытия хроматографии

1. Цвет М.С. Хромофиллы в растительном и животном мире. Варшава, 1910.
2. М.С. Цвет. Хроматографический адсорбционный анализ (избранные работы). Изд. АН СССР, 1946.
3. Сакодынский К.И., Цвет М.С. и хроматография. Научный совет по хроматографии АН СССР, М., «Наука», 1972, 71 с.
4. Сенченкова Е.М. Михаил Семенович Цвет, 1872—1919. М., «Наука», 1973, 307 с.
5. Сенченкова Е.М. Рождение идеи и метода адсорбционной хроматографии Москва, Наука, 1991, 227 с.
6. Сенченкова Е.М. М.С. Цвет - создатель хроматографии Москва. «Янус-К» 1997, 439 с.
7. Сенченкова Е.М. История создания хроматографии и её научных основ в трудах М.С. Цвета. Диссертация на соискание степени доктора химических наук в форме научного доклада. М. ИФХЭ РАН. — 2000. 55 с.
8. Senchenkova E.M. Michael Tswett — the creator of chromatography. Moscow, 2003. 330 p.
9. Цвет М.С. Избранные труды / Ред. Ю.А. Золотов, составитель и комментатор Е.М. Сенченкова. М.: Наука, 2013. 680 с.

Труды по жидкостной хроматографии

Хроматография, сборник статей под ред. М.М. Дубинина, Москва, НИЛ, 1949, 235с.

Исследования в области хроматографии, Труды Всероссийского совещания по хроматографии (21—24 ноября 1950 г) Москва, Изд-во АН СССР, 1952., 225с.

Рачинский В.В., Гапон Е.Н. Хроматография в биологии. Москва, Изд-во АН СССР, 1953, 194 с.

Шемякин Ф.М., Мицеловский Э.С., Романов Д.В. Хроматографический анализ. Госхимиздат, Москва, 1955.

Исследования в области ионообменной хроматографии, Изд-во АН СССР, Москва, 1955.

Самсонов Г.В. Хроматография. Применение в биологии. М.Медгиз, 1955.

Ионный обмен и его применение, Изд-во АН СССР, Москва, 1959.

Морозов А.А., Кисель Н.А., Оленович Н.Л. Практическое руководство по хроматографическому анализу. Изд-во Одесского Гос. Университета, 1961.

Чмутов К.В. Хроматография. Изд-во АН СССР, Москва, 1962, 100 с.

Хроматография, ее теория и применение. Москва-Ленинград, Изд-во АН СССР, 1963.

Ольшанова К.М., Копылова В.Д., Морозова Н.М. Осадочная хроматография. Москва, Изд-во АН СССР, 1963.

Молекулярная хроматография. Наука, Москва, 1964.

Ахрем А.А., Кузнецова А.И. Тонкослойная хроматография. Москва, Наука, 1964, 175 с.

Харатьян А.М., Фейгин Г.А. Бумажная хроматография аминокислот в клинической биохимии. Ташкент, Медицина 1965, 71 с.

Ольшанова К.М., Потапова М.А., Копылова В.Д., Морозова Н.М. Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. Москва, Химия, 1965.

Шемякин Ф.М., Степин В.В. Ионообменный хроматографический анализ, Москва, Изд-во «Металлургия», 1965, 295 с.

Алимова Т.Д., Аствацитурыян А.Т. Исследования жирных кислот и липидов методом хроматографии. М., 1987, 108с.

Буленков Т.И. Новое в аналитической химии красителей. Хроматография в тонких слоях сорбента М. 1988.

Ольшанова К.М., Потапова М.А., Морозова ЕМ. Практикум по хроматографическому анализу. Москва, Высшая школа, 1970, 288 с.

Шемякин Ф.М., Степин В.В. Ионообменный хроматографический анализ металлов М. Metallurgia, 1970 с.

Новицкая Г.В. Методическое руководство по тонкослойной хроматографии. Изд-во «Наука», Москва 1972, 59с.

Успехи хроматографии. С. Докладов на Международной конференции в Ленинграде, посвященное 100-летию со дня рождения М.С. Цвета, М.: Наука. 1973.

Яшин Я.И. Жидкостная колончатая хроматография. Всб. «Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии». Под ред. А.В. Киселева, В.П. Древинга. Москва, Изд-во МГУ, 1973, С. 411—424.

Веселов В.В. Жидкостная хроматография неразбавленных смесей. Киев, «Наукова Думка», 1973, 221 с.

Набиванец Б.И., Мазуренко Е.А. Хроматографический анализ. Киев, Вища школа, 1974.

Козаренко Т.Д. Ионообменная хроматография аминокислот. Новосибирск, Наука, 1975, 134 с.

Тюкавкина Н.А., Литвиненко В.И., Шостаковский М.Ф. Хроматография на полиамидных сорбентах в органической химии. Новосибирск, Наука, 1977, 176 с.

Луговик Б.А. Жидкостная хроматография под высоким давлением. Томск, Изд-во Томского университета, 1978, 142 с.

Киселев А.В., Яшин Я.И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. Москва. Химия, 1979.

Чмутов К.В. Хроматография М.:Химия. 1978.

Нефёдов П.П., Лавренко П.Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров Л.: Химия. 1979.

Вигдергауз М.С. Цветопись. М.:Химия. 1980.

Березкин В.Г., Бочков Н.С. Количественная тонкослойная хроматография. Инструментальные методы. Москва, Наука, 1980, 183 с.

Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. Москва, Химия, 1978, 343 с.

Сенявин М.М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.Химия. 1980.

Андерсон А.А. Жидкостная хроматография аминосоединений. Рига, Зинатне, 1984, 295 с.

Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. Москва, Химия, 1986.

Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. Москва, Химия, 1986, 288 с.

Беленький Б.Г., Ганкина Э.С., Мальцев В.Г. Капиллярная жидкостная хроматография. Ленинград, Наука, 1987, 208 с.

Остерман Л.А. Хроматография белков и нуклеиновых кислот. Москва, Наука, 1985, 536 с.

Тимербаев А.Р., Петрухин О.М. Жидкостная адсорбционная хроматография хелатов. Москва, Наука, 1989, 284 с.

Даванков В.А., Навратил Дж., Уолтон Х. Лигандообменная хроматография. Пер. с англ. Под ред. В.А. Даванкова. Москва, Мир, 1989, 295 с.

Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига, Зинатне, 1988, 388 с.

Алесковская В.Н. Титриметрическая хроматография. Ленинград, Изд-во ГосЛен. Университета, 1991, 175 с.

Сычев С.Н. Методы совершенствования хроматографических систем и механизмов удерживания в ВЭЖХ. Орел, Изд-во ГТУ, 2000, 212 с.

Коликов В.М., Мchedlishvili Б.В. Хроматография биополимеров на макропористых кремнезёмах. Ленинград, Наука. 1986, 190 с.

Эмтелис СТ., Ефремов В.В., Кузаев А.И. Реакционно-способные олигомеры М.:Химия. 1985.

Белявская Т.А., Большова Т.А., Брыкина Т.Д. Хроматография неорганических веществ. Практическое руководство. М.: Высшая школа, 1986, 206с.

Киселёв А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. Высшая школа. 1986. 205с.

Аппаратура и методы инструментальной жидкостной хроматографии в научных исследованиях. Сборник научных трудов. Изд-во ВНИИАП, Киев, 1987, 152с.

Конев АС, Катыхин Г.С., Лезин А.А. и др. Состояние и тенденции развития жидкостной хроматографии. Москва, ЦНИИТЭИ приборостроения 1985, т.4, вып.4, 107с.

Соколова В.И., Колбин М.А. Жидкостная хроматография нефтепродуктов М.: Химия, 1984, 144 с.

Долгоносов А.М. Неспецифическая селективность в проблеме моделирования высокоэффективной хроматографии. М.: Красонд, 2012, 256 с.

Руденко Б.А., Руденко Г.И. Высокоэффективные хроматографические процессы. М.: Наука, 2003.

Долгоносов А.М., Сенявин М.М., Волошик И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография. М.: Наука, 1993, 222 с.

Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., Филиппов А.А., Селеменев В.Ф., Придонцев А.А. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж. Водолей, 2004. 528 с.

Труды по газовой хроматографии

1. Термины и определения в газовой хроматографии.

Проект номенклатуры по газовой хроматографии. Б.И. Анваер, М.С. Вигдергауз, Москва, ЦП НТО, 1964.

Хроматография газовая. Термины и определения. ГОСТ 17567—72, введено 1.07.73 г.

Хроматография газовая. Термины и определения. ГОСТ 17567—81.

Хроматография. Основные понятия. Терминология. Под ред. В.А. Даванкова. Изд-во РАН, Москва 1997, 48 с.

2. Общие руководства по газовой хроматографии.

Жуховицкий А.А., Туркельгауб Н.М. Газовая хроматография, Гостоптехиздат, М, 1962.

Березкин В.Г. Аналитическая реакционная газовая хроматография, М.: «Наука», 1966.

Киселёв А.В., Яшин Я.И. Газоадсорбционная хроматография, Москва, Наука, 1967, 256 с.

Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство к лабораторным работам по газовой хроматографии. Горький, Волго-Вятское книжное издательство, 1968.

Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. Изд-во «Высшая школа», М., 1968.

Безус А.Г., Гаврилова Т.Б., Давыдов В.Я., Джигит О.М., Жревинг В.П., Киселев А.В. Практические работы по адсорбции и газовой хроматографии. Изд-во МГУ, М., 1968.

Король А.Н. Неподвижная фаза в газожидкостной хроматографии. Киев, «Наукова думка», 1968.

Фроловский П. А. Хроматография газов, «Недра», М., 1969.

Сазонов М.Л., Шварцман В.П., Морозова С.Н., Колобякина А.И. Хроматографический анализ газов. М., Изд-во ВНИГНИ, 1969.

Щербакова К.Д. В сб. «Современные проблемы физической химии». Т.4. Изд-во МГУ, 1970, 467 с.

Лускина Б.М., Туркельтауб Г.Н. Исследование термостойкости высокотемпературных неподвижных фаз для газовой хроматографии. М., Изд-во НИИТЭХИМ, 1970.

Сявцилло С.В. Применение кремнеорганических соединений в газовой хроматографии. М., Изд-во НИИТЭХИМ, 1971.

Король А.М. Газохроматографический якісний аналіз. Київ, «Наукова думка», 1971.

Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии. Под ред. А.В. Киселева. М.: МГУ, 1972.

Сакодынский К.И., Волков С.А. Препаративная газовая хроматография. М.: «Химия», 1972, 208 с.

Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Курс газовой хроматографии. М.: Химия, 1967. 400 с.

Березкин В.Г., Пахомов В.П., Сакодынский К.И. Твердые носители в газовой хроматографии, М.: «Химия», 1975, 200 с.

Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. М.: «Высшая школа». 1975, 301 с.

Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: «Химия», 1976 г.

Березкин В.Г., Лощилова В.Д., Панков А.Г., Ягодовский В.Д. Хроматораспределительный метод, М.: «Наука», 1976, 112 с.

Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: «Химия», 1975. 384 с.

Сакодынский К.И., Панина Л.И., Полимерные сорбенты, М.: Наука, 1977 г.

Анваер В.И., Другов Ю.С. Газовая хроматография неорганических веществ, М.: Химия, 1976, 239 с.

Айвазов Б.В. Основы газовой хроматографии. М.: Высшая школа, 1977.

Вигдергауз М.С. Рассчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978.

Богословский Ю.Н., Анваер Б.И., Вигдергауз М.С. Хроматографические постоянные в газовой хроматографии. М.: Изд-во стандартов, 1978.

Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Под ред. Б. В. Иоффе, Л.: Изд-во ЛГУ, 1973, 284 с.

Киселёв А.В., Яшин Я.И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография, Москва, Химия, 1979, 288 с.

Вигдергауз М.С. и др. Качественный газохроматографический анализ, М.: «Химия», 1978.

Коган Л.А. Количественная газовая хроматография, М.: «Химия», 1975, 184 с.
Ю.С. Слижков, М.А. Гавриленко. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. Изд-во Томского университета. 2000. 137с.

Т.Н. Гвоздович, В.Л. Худяков, Я.И. Яшин. Атлас-справочник хроматографических разделений, Изд-во МИХМ. 1978.

Киселёв А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. Москва, Химия, 1986, 272с.

В.Г. Берёзкин. Газожидкотвёрдофазная хроматография. Москва, Химия, 1986, 112с.

Аналитическая хроматография. К.И. Сакодынский, В.В. Бражников, С.А. Волков, В.К. Зельвенский, Э.С. Галкина, В.Д. Шатц. М.:Химия. 1993.

Другов Ю.С., Конопелько Л.А. Газохроматографический анализ газов М.: Моимпекс. 1995, 464с.

Кюллик Э.А., Кальбюранд М.Р., Коэль М.Н. Применение ЭВМ в газовой хроматографии. М.: Изд-во «Наука», 1978, 127 с.

Гаврилова Т.Б., Пецев Н.Д., Хр. Димитров, Рощина Т.М., Ив.Хр.Топалова. Экспериментальная работа по газовой хроматографии. 1 часть. София - Москва, 1981.

Руденко Б.А. Капиллярная хроматография. Москва, Наука, 1978.

Вигдергауз М.С., Чарусов А.В., Еврец А.В., Семкин В.И. Газовая хроматография с неидеальными элюентами. М.: Наука, 1980.

Витенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Л.: Химия. 1982.

Другов Ю.С., Руденко Б.А. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. М.: Химия. 1981.

3. Книги по применениям газовой хроматографии

Березкин В.Г. и др. Газовая хроматография в нефтехимии, М.: «Наука», 1975, 267 с.

Алексеев К.В., Березкин В.Г. Волков С.А., Растянников Е.Г. Получение чистых веществ методом препаративной газовой хроматографии, ЦНИИТНефтехим, М., 1967.

Вигдергауз М.С, Измайлов Р.И. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ, М.: «Наука», 1970.

Киселев А.В., Сакодынский К.И., Йогансен А.В., Сахаров В.М., Яшин Я.И., Карнаухов А.П., Буянов Н.Е., Куркчи Г.А. Физикохимическое применение газовой хроматографии. М.: «Химия», 1973, 255 с.

Горяев М.И., Евдакова Н.А, Руководство по газожидкостной хроматографии органических кислот, Наука Алма-Ата, 1977. 549 с.

Курко В.И. Газохроматографический анализ пищевых продуктов, М.: Пищевая промышленность, 1965.

Грязнов В.П., Положенцева, Яшин Я.И., Сальникова Г.М. Газохроматографические методы анализа и состав примесей в пищевом этиловом спирте. ЦИНТИ, Пищепром, Москва, 1968, 98с.

Набивач В.М., Даль В.И. Газовая хроматография коксохимических продуктов, Киев, Техника, 1967.

Белецкая С.Н., Сыров Г.М., Газожидкостная хроматография и ее применение для анализа фракций нефтей и битумов, ОНТИВИЭМС, М., 1967.

Зрелов В.Н., Кичкин Г.И. Хроматография в нефтяной и нефтехимической промышленности, Гостоптехиздат, М., 1963.

Литвинов Л.Д., Руденко Б.А. Газовая хроматография в биологии и медицине, М.: Медицина, 1971.

Березкин В.Г., Алишоев В.Р., Немировская И.Б. Газовая хроматография в химии полимеров. М.: Наука, 1972, 288 с.

Вигдергауз М.С. Газовая хроматография как метод исследования нефти, М.: Наука, 1973, 256 с.

Рогинский С.З., Яновский М.И., Бермаи А.Д. Основы применения хроматографии в катализе, М.: Наука, 1972.

Бурнитсе Н., Егорова Г. (редакторы). Хроматографический анализ в химии древесины, Знание, Рига, 1975, 338 с.

Холькин Ю.И. Хроматография в химии древесины, М.: Лесная промышленность, 1976, 288 с.

Сунозова Е. В., Трубников В.И., Сакодынский К.И. Газовая хроматография аминокислот, М.: Наука, 1976, 83 с.

Бабилев Ф. В., Тряпицына Т.Н. Газожидкостная хроматография в фармацевтическом анализе. Кишинев, Штиинца, 1978, 135 с.

Яворовская С.Ф. Газовая хроматография - метод определения микропримесей в воздухе и биологических средах, 1972.

Клещева М.С., Завьялов Ю.М., Коржова И.Т. Газохроматографический анализ в производстве полимеризационных пластмасс, Л.: Химия, 1978, 224 с.

Соколов Д.И. Газохроматографический анализ металлов в виде летучих комплексов// Успехи химии, 1977, вып. 4, С. 740—749.

Андерсон А.А. Газовая хроматография аминсоединений, Рига, «Зинатне», 1982, 373с.

Авдеева А.А. Хроматография в энергетике, Москва, «Энергетика», 1980, 171с.

Березкин В.Г., Татаринский В.С. Газохроматографические методы анализа примесей, М.: Наука, 1970.

Другов Ю.С., Беликов А.Б., Дьякова Г.А., Тульчинский В.М. Методы анализа загрязнений воздуха. М.:Химия, 1984, 384с.

Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. Санкт-Петербург, ТкЗА, 1999, 624с.

Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. Санкт-Петербург, 2000, 432с.

Другов Ю.С, Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Практическое руководство. Санкт-Петербург. 2000, 250с.

Ермаков В.В., Газохроматографические методы для определения пестицидов в биологических материалах. «Наука». Москва, 1972, 167с.

Хроматография в биологии и медицине. Сборник научных трудов. Под ред. Р.Т. Тогузова и М.Н. Савиной. М., Изд-во 2-ого МОГМИ, 1985.

Хроматография в биологии и медицине. Республиканский сборник научных трудов под ред. Р.Т. Тогузова. М., 2-й МОЛГМИ им. Н.И. Пирогова, 1986, 128 с.

Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Практическое руководство. Изд. 2-е, М.: 2007, 272 с.

Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы, биосред. Практическое руководство. Ю.С. Другов, И.Г. Зенкевич, А.А. Родин - 2-е изд., переработанное и дополненное. М.: 2005. 752 с: илл.

Другов Ю.С., Родин А.А. Экологическая аналитическая химия. СПб., 2002. 464 с.

Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов. Практическое руководство. М.: 2007. 424 с.

Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязненных биосред и пищевых продуктов. Практическое руководство. М.: 2007. СС. 296.

Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. Практическое руководство. Изд. 4-е, переработанное и дополненное. М.: 2006, сс. 528.

Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографический анализ природного газа. Практическое руководство. М.: 2008.

Другов Ю.С., Родин А.А. Экспресс-анализ экологических проб. Практическое руководство. М.: 2008, сс. 550.

Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. Практическое руководство. Изд. 3-е, дополненное. М.: 2008, сс. 990.

Другов Ю.С., Родин А.А. Мониторинг органических загрязнений природной среды. Сборник 500 методик. 2-е изд., переработанное и дополненное. М.: 2008, сс. 1200.

Сборники статей, труды симпозиумов и конференций

Газовая хроматография. Сборник статей. НИИТЭХИМ, М., 1964—1972. - 16 выпусков.

Газовая хроматография. Сборник статей. ГОСИНТИ, М., 1960—1962. - 3 сборника.

Газожидкостная хроматография. Сборник переводов. НИИТЭХИМ, М., 1961—1963. - 2 выпуска.

Успехи и достижения газовой хроматографии. Сборник докладов и статей. Пер. с англ.

Гостоптехиздат, М., 1961.

Газовая хроматография. (Труды первой Всесоюзной конференции). Изд-во АН СССР, М., 1960.

Газовая хроматография. (Труды второй Всесоюзной конференции). Изд-во «Наука», М., 1964.

Газовая хроматография. (Труды третьей Всесоюзной конференции по газовой хроматографии). Издание Дзержинского филиала ОКБА, г. Дзержинск, 1966.

Газовая хроматография. Сборник докладов на 2-м Международном симпозиуме в Амстердаме и конференции по анализу смесей летучих веществ в Нью-Йорке. Пер. с англ., ИЛ, М., 1961.

Газовая хроматография. Труды III Международного симпозиума по газовой хроматографии в Эдинбурге. Пер. с англ., Изд-во «Мир», М., 1964.

Газовая хроматография в 1961 г. Доклады на III симпозиуме по газовой хроматографии в ГДР, Шкопау, 1961. Пер. с немецкого. Гостоптехиздат, М., 1963.

Успехи газовой хроматографии. Материалы докладов на Казанском семинаре по теории и практике газовой хроматографии. Вып. I. Казань, 1969.

Успехи газовой хроматографии. Материалы докладов на Казанском семинаре по теории и практике газовой хроматографии. Вып. II. Казань, 1970.

Хроматография, ее теория и применение. Труды Всесоюзного совещания по хроматографии. Изд-во АН СССР, М., 1960.

Книги российских авторов, переведенные зарубежом

1. A.V. Kisilev, Ya.I. Yashin, La Chromatographic Gas Solid, Paris, Masson, 1969, p289.

2. A.V. Kisilev, Ya.I. Yashin, Gas-Adsorption Chromatography, New York, Plenum Press, 1969, p254.

3. A.V. Kisilev, Ya.I. Yashin, Adsorpcyjna chromatografia Gazowa, Warszawa, Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, 1969, p280.

4. A.V. Kisilev, Ya.I. Yashin, Adsorption Gas Chromatographia und Flussigkeitchromatographie, Berlin, DDR, 1984.

5. A.V. Kisilev, Ya.I. Yashin, Gas-und Flussigkeits-Adsorptions-chromatographie, Dr. Alfred Huthig Verlag, Heidelberg, 1985, p391.

6. A.V. Kisilev, Ya.I. Yashin, Adsorpcni phynova a kapalinova chromatographie, Praha, SNTL-Nakladatelstvi Technicke Literatury, 1988, p400.

7. A.V. Kisilev, D.P. Poshkus, Ya.I. Yashin, Molecular adsorpcyjna chromatografia, Warszawa, 1988, p280.

8. V.A. Davankov, J.D. Navratil, H.F. Walton, Liyand Exchange Chromatography, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1988, p284.

9. B.V. Ioffe, A.G. Vitenberg, Head-Space analysis and related methods in Gas Chromatography, John Wiley and Sons, New York, 1982, p276.

10. V.G. Berezkin, V.P. Pakhomov, K.I. Sakodynski, Solid Support in Gas Chromatography, Supelco, 1980, p200.

11. V.G. Berezkin, Analytical reaction gas chromatography, New York, Plenum Publ. Corp., 1968.

12. V.G. Berezkin, V.S. Tatarinskii, Gas chromatography analysis of trace impurities, New York, Plenum Publ. Corp., 1973.

13. V.G. Berezkin, V.R. Alishoev, I.B. Nemirovskaya, Gas chromatography of polymers, Amsterdam, Elsevier, 1977.

14. А.А. Жуховицкий, Н. Пецев. Основы на газова хроматография, София, Софийский ун-т «Климент Охридски», 1969.

15. V.G. Berezkin, Analytical Reaction Gas Chromatography, Plenum Press, New York, 1968.

16. V.G. Berezkin, Chemical Methods in Gas Chromatography, Amsterdam, Elsevier, 1983.

17. V.G. Berezkin, Yu.S. Drugov, Gas Chromatography in Air Pollution Analysis, Amsterdam, Elsevier, 1991.

18. В. Берёзкин, Г. Стоев, О. Георгиев, Приложна капиларна газова хроматография, София, Наука и изкуство, 1986 (на болгарском языке).

19. V.G. Berezkin, Gas-Liquid-Solid Chromatography, New York, M. Dekker, 1991.

20. V.G. Berezkin, J. De Zeew, Capillary Gas Adsorption Chromatography, Heidelberg, Huethig, 1996.

21. Zolotov Y.A., Shpigun O.A., P.J. Cox, M.R. Masson. Analysis of water by ion chromatography. Ellis Horwood. 1988

Перечень госпремий по хроматографии

1. Н.М. Туркельтауб. Сталинская премия второй степени (1950 г.) — за разработку и внедрение в промышленность газовой съёмки и газового каротажа для поисков нефти.

2. Л.Н. Артцвенко, М.А. Тюрев, А.Н. Буров, Я.И. Яшин, Б.Г. Вжоров, Э.В. Ильин, Л.В. Заходский, В.М. Люлина, В.И. Калмановский, И.М. Савинов, Ю.С. Савинов, Н.А. Седов. Государственная премия СССР (1975 г.) — за разработку, освоение серийного выпуска и внедрение в народное хозяйство аналитических газовых хроматографов «Цвет».

3. Б.В. Мчедlishvili, В.М. Коликов в коллективе соавторов. Премия Совета Министров СССР (1984 г.) за разработку технологии получения чистой вакцины гриппа методом препаративной жидкостной хроматографии.

4. М.А. Грачёв, В.А. Ливанов, М.П. Перельройзен, Г.И. Барам, Ю.А. Болванов, В.В. Каргальцев, Ю.М. Виселев, С.В. Кульмин, Э.А. Кучер, В.А. Ливанов, Л.С. Сандахчиев, О.Н. Софронов. Государственная премия СССР (1985 г.) — за создание метода микроколоночной жидкостной хроматографии, разработку и организацию производства микроколоночных жидкостных хроматографов «Обь-4» («Миличром»).

5. Ю.А. Золотов, О.Н. Обрезков, О.А. Шпигун, М.М. Сенявин, В.И. Орлов, М.И. Ткачев, Я.И. Яшин. Государственная премия РСФСР в области науки и техники (1991 г.) — за развитие метода ионной хроматографии, разработку и организацию выпуска аппаратуры.

6. В.А. Даванков, В.Г. Березкин, Б.Г. Беленький, К.И. Сакодинский, Ю.С. Никитин, Г.В. Самсонов. Государственная премия РФ в области науки и техники (1996 г.) — за разработку сорбентов для хроматографии.

Перечень мероприятий

Всесоюзные и всероссийские конференции по газовой хроматографии.

I. Февраль 1959; г. Москва; 400 участников

II. 1—7 марта 1962; г. Москва; 729 участников из 184 организаций

III. Май 1964; г. Москва; 150 докладов, 800 участников из 300 организаций

IV. Октябрь 1966; г. Киев; 237 докладов

V. 3—5 июля 1969; г. Таллин; более 150 докладов

VI. Октябрь 1973; г. Баку; 173 доклада

VII. 5—7 сентября 1977; г. Челябинск; более 110 докладов

УШ. 16—19 ноября 1982; г. Нальчик; 117 докладов

IX. 25—29 мая 1987; г. Куйбышев; 286 докладов; 121 участников из 32 городов и 70 организаций

X. 27 июня — 3 июля 1991; г. Казань; Посвящена памяти А.А. Жуховицкого

XI. 26 июня — 1 июля 1995; г. Самара; Посвящена памяти М.С. Вигдергауза

XII. 10—14 июня 2002; г. Самара; Посвящена 50-летию газовой хроматографии

Всесоюзные и всероссийские симпозиумы по молекулярной жидкостной хроматографии.

I. 15—20 октября 1979 г. Дзержинск, Нижегородской области. 132 доклада.

II. 10—14 мая 1982 г. Звенигород, Московской обл., посвящен 110-летию со дня рождения М.С. Цвета, 270 участников из 31 города, 157 докладов.

III. 16—19 декабря 1984 г. Рига, посвящен памяти А.В. Киселева, 238 участников из 107 организаций из 33 городов.

IV. 15—20 июня 1987 г. Алма-Ата. 250 участников.

V. 20—22 ноября 1990 г. Рига (Юрмала). 250 участников.

VI. 4—8 октября 1993 г. Москва (пансионат «Клязьма»). 160 докладов.

VII. 14—19 апреля 1996 г. Москва (пансионат «Клязьма»). Совместно с симпозиумом проходила школа по капиллярному электрофорезу под руководством Х. Энгельгардта (Германия).

VIII. 16—18 октября 2001 г. Москва (пансионат «Клязьма»). В программу включены доклады по капиллярному электрофорезу.

Семинары и совещания по капиллярной газовой хроматографии

1. Семинар по капиллярной газовой хроматографии. 28—30.09.1971 г., г. Казань.

2. Научно-техническое совещание «Капиллярные и микронасадочные колонки в лабораторной и промышленной практике». 01—02.03.1982 г., г. Москва.

3. Советско-финский семинар по капиллярной газовой хроматографии. 6.06.1985 г., г. Москва.

4. Цикл консультативных лекций по капиллярной газовой хроматографии. 22.09.1987 г., г. Москва, ИФХ АН СССР, фирма Карло-Эрба (Италия).

5. Межвузовский межотраслевой семинар «Новое в теории и практике капиллярной хроматографии». 19—26.05.1988 г. Уфа-Казань-Горький-Москва. Более 100 участников.

6. Семинар «Капиллярная хроматография. Анализ. Приборы и оборудование. Подготовка кадров». 15—17.05.1990 г., г. Дзержинск, 120 участников.

Семинары, совещания и конференции по ионной и тонкослойной хроматографии

1. Всесоюзная конференция по ионному обмену с международным участием. Июнь 1979 г., Москва.

2. Региональное совещание «Ионный обмен и ионная хроматография». Апрель 1986 г., г. Алма-Ата.

3. Рабочее совещание по ионной хроматографии. Август 1986 г., г. Тарту. Организатор Ильмоя К.А.

4. VI Всесоюзная конференция «Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии» (ИОНИТЫ-86). Октябрь 1986 г., г. Воронеж. 250 участников.

5. Семинары «Теория и практика ионного обмена, ионообменной хроматографии». 16.02, 19.10, 16.11, 21.12, 1987 г., г. Ленинград.

6. Семинар по ионной хроматографии. 12.12.1991 г., г. Москва. Организован кафедрой аналитической химии МГУ и фирмой «Биотроник» (Германия).

7. Семинар «Микрометоды в тонкослойной хроматографии». 5—6.07.1974 г., г. Пушкино.

8. Цикл консультативных лекций по тонкослойной хроматографии. 18.11.1988 г., г. Москва.

9. МГУ совместно с ГЕОХИ организовал первую Всесоюзную конференцию по ионной хроматографии (1989 г.).

10. Семинар «Практические аспекты контроля загрязнений пищевых продуктов микотоксинами с помощью тонкослойной хроматографии». 27—29.05.1996 г., г. Краснодар. 90 участников.

Юбилейные симпозиумы и конференции по хроматографии

1. Всесоюзный симпозиум по адсорбционной и ситовой жидкостной колоночной хроматографии, посвящённый 100-летию со дня рождения М.С. Цвета. 22—23 мая 1972 г. Москва, Химфак МГУ. 27 докладов.

2. Международный симпозиум по хроматографии, посвящённый памяти М.С. Цвета. 1972 г., г. Ленинград. 38 докладов. Участники из Англии, Австрии, Италии, Голландии, ЧССР, США.

3. Международный симпозиум «Достижения и перспективы хроматографии», посвящённый 80 –летию со дня рождения К.В. Чмутова. 23—25 марта 1982 г. г. Таллин.

4. Международный симпозиум по химии поверхности, адсорбции и хроматографии, посвящённый памяти А.В. Киселёва (в рамках ИЮПАК). 13—17 ноября 1988 г. г. Москва, МГУ. 43 пленарных и 154 стендовых докладов. Участники из США, Англии, Германии, Франции, Испании, ГДР, Швейцарии, Японии, Италии, ЧССР, Болгарии, Австрии, Швеции, Португалии, Польши, Венгрии, Кувейта.

5. Всесоюзная конференция по теории и практике газовой хроматографии, посвящённая памяти Д.А. Вяхирева. 2—7 октября 1990 г. г. Горький, г. Ярославль, теплоход «Карл Маркс».

6. Второй международный симпозиум по химии поверхности, адсорбции и хроматографии (в рамках ИЮПАК) памяти А.В. Киселёва. 29 июня – 3 июля 1992 г. г. Москва. 150 участников из 15 стран, более 150 докладов.

7. Симпозиум по теории и применению хроматографии, посвященный 90-летию Чмутова К.В. Март 1992 г., г. Москва.

8. Международный симпозиум «90 лет хроматографии». 25—29 апреля 1993 г., г. С. -Петербург.

9. Всероссийский симпозиум «125 лет со дня рождения М.С. Цвета». 17–22 апреля 1997 г. г. Москва, пансионат «Клязьма».

10. Всероссийский симпозиум по теории и практике хроматографии и электрофореза, посвящённый 95-летию открытия хроматографии М.С. Цветом. 13–17 апреля 1998 г. г. Москва (пансионат «Клязьма»).

11. Всероссийский симпозиум «Современные проблемы хроматографии» (к 100-летию К.В. Чмутова). 18-22 марта 2002 г., г. Москва (пансионат «Клязьма»).

Заседания годовых и тематических сессий Научного Совета по хроматографии при АН СССР (АН РАН)

1. Расширенное заседание Научного совета по хроматографии. 28.11.1978 г., г. Москва, Физико-химический институт им Л.Я. Карпова.

2. Годичная сессия Научного совета по хроматографии. 14–18 декабря 1980 г., г. Москва (пансионат «Звенигородский»). Отчёты, научные доклады и утверждение плана.

3. Заседание Научного совета по хроматографии, посвящённое перспективам развития жидкостной хроматографии в СССР. 1 июня 1981 г., г. Москва. Институт физической химии АН СССР. Организатор проф. А.В. Киселёв.

4. Сессия Научного совета. 18–21 января 1982 г., г. Пушкино, Институт биохимии и физиологии микроорганизмов (ИБФМ).

5. Сессия Научного совета. 25–28 января 1983 г. г. Пушкино, ИБФМ.

6. Сессия Научного совета. 30 января – 3 февраля 1984 г. г. Пушкино, ИБФМ.

7. Годичная сессия Научного совета. 28 января – 1 февраля 1985 г. г. Суздаль.

8. Годичная сессия Научного совета. 27–31 января 1986 г. г. Видное. 150 участников.

9. Годичная сессия Научного совета. 26–30 января 1987 г. г. Москва (гостиница-кемпинг «Солнечный»).

10. Годичная сессия Научного совета. 16–20 января 1988 г. Ленинградская обл. (гостиница «Лосевское»). Доклады о состоянии и перспективах газовой и ионной хроматографии.

11. Годичная сессия Научного совета. 13–18 марта 1989 г., г. Сочи (гостиница «Дагомыс»). Общие вопросы теории хроматографии, состояние и перспективы ТСХ, сорбентов. 160 участников из 20 городов, из 75 организаций.

12. Годичная сессия Научного совета. 24–27 марта 1990 г., г. Сочи (гостиница «Дагомыс»). Вопросы экологии, состояние и перспективы развития ВЭЖХ и хроматографического приборостроения. 210 участников из 26 городов из 103 организаций.

13. Годичная сессия Научного совета. 4–11 апреля 1991 г., г. Сочи (гостиница «Дагомыс»). Отчёты Поволжского отделения совета, Секции электрофореза. 230 участников из 28 городов, из 105 организаций.

14. Годичная сессия Научного совета. 20–24 апреля 1992 г., г. Москва (пансионат «Клязьма»). 105 участников из 17 городов, из 52 организаций.

15. Годичная сессия Научного совета, посвящённая 90-летию хроматографии. 18-22 января 1993 г., г. Москва (пансионат «Клязьма»).

16. Годичная сессия Научного совета. 7–12 февраля 1994 г., г. Москва (пансионат «Клязьма»). 78 участников из 17 городов, из 49 организаций. Научные доклады по ионно-обменной хроматографии, идентификации, препаративной биохроматографии, аппаратуре, экологии.

17. Годичная сессия Научного совета. 23–27 января 1995 г., г. Москва (пансионат «Клязьма»). Экология, капиллярный электрофорез, ВЭЖХ, аппаратура.

18. Годичная сессия Научного совета. 28–31 января 1996 г., г. Москва (пансионат «Клязьма»). Аттестации методик, экология, биотехнология, ТСХ, аппаратура.

19. Годичная сессия Научного совета. 1997 г. г. Москва.

20. Годичная сессия Научного совета. 13–17 апреля 1998 г. г. Москва.

21. Годичная сессия Научного совета. 1999 г. г. Москва.

22. Сессия расширенного Бюро Совета. 13–15 декабря 2000 г. г. Москва, ИФХ РАН. Координационный план Научного совета РАН по адсорбции и хроматографии.

23. Годичная сессия Научного совета РАН по адсорбции и хроматографии. 18–20 декабря 2001 г., г. Москва, ИФХ.

24. Всесоюзная школа по хроматографии. 15–22 сентября 1974 г., г. Кировокан. Доклады по теории, аппаратуре и применении хроматографии.

25. Семинар по газовой хроматографии. Государственный институт азотной промышленности. 20 февраля 1973 г., г. Москва. Доклад Я.И. Яшина «Адсорбенты в газовой хроматографии».

26. Семинар по общим вопросам жидкостной хроматографии. 7 декабря 1987 г., г. Москва, ИФХ. Доклады об адсорбентах для жидкостной хроматографии и тенденции развития адсорбентов для обращено-фазовой хроматографии, а также о хроматографическом зондировании сорбентов.

Конференции и симпозиумы по хроматографии с международным участием

1. I Советско-Итальянский симпозиум по хроматографии. 17–19.09.1968 г., г. Таллин.

2. III Советско-Итальянский симпозиум по хроматографии. 26–29.10.1970 г., г. Тбилиси.

3. IV Итало-Советский симпозиум по хроматографии. 19–21.09.1972 г., г. Милан.

4. VI Итало-Советский симпозиум по хроматографии. май 1980 г., г. Милан.

5. Закавказская конференция по адсорбции и хроматографии. 26–28.11.1984 г., г. Ереван.

6. V Дунайский симпозиум по хроматографии. 11–16.11.1985 г., г. Ялта.

7. I Съезд хроматографистов, Украина. 17–20 мая 1993 г., г. Киев.

8. II Съезд хроматографистов, Украина. 22–25.09.1997 г., г. Киев.

9. I Западно-Украинский симпозиум по адсорбции и хроматографии. 12–15.05.1997 г., г. Львов.

Конференции и симпозиумы по общим вопросам хроматографии

1. Хроматографические чтения. 1963 г., г. Кировакан.
2. Симпозиум по препаративной хроматографии. 8—11 июля 1967 г., г. Таллин. 23 доклада.
3. Международный симпозиум по хромато-масс-спектрометрии. 1968 г., г. Москва. Участники из Англии, ГДР, Канады, США, ФРГ, Швеции.
4. I Всесоюзный симпозиум по реакционной газовой хроматографии. Июль 1971 г., г. Таллин. 38 докладов.
5. II Всесоюзное научно-техническое совещание по препаративной газовой хроматографии. Октябрь 1972 г., г. Харьков. 43 доклада.
6. Всесоюзное совещание по промышленной и препаративной хроматографии. Октябрь 1975 г., г. Андизан.
7. Всесоюзный симпозиум «Физико-химическое и препаративное применение хроматографии». Апрель 1976 г., г. Рига. Более 100 докладов.
8. II Поволжский семинар по хроматографии... 1976 г., г. Горький. 36 докладов.
9. IV Всесоюзная научно-техническая школа «Современные вопросы хроматографии». Май 1977 г., г. Углич.
10. Симпозиум «Перспективы развития хроматографии». Март 1978 г., г. Таллин.
11. Современные вопросы хроматографии. Февраль 1981 г., г. Углич.
12. III конференция «Хроматографические процессы, их применение в адсорбции и катализе, автоматизации измерений». Май 1981 г., г. Ташкент.
13. Всесоюзный семинар «Применение высокоэффективной хроматографии в аналитической химии»... ноябрь 1987 г., г. Москва.
14. Всесоюзная конференция по прикладной хроматографии. Июль 1988 г., г. Киев.
15. Всесоюзная конференция «Электрофорез-90». 13—16 марта 1990 г., г. Рига. 100 участников.
16. Всесоюзный семинар «Высокоэффективная хроматография в аналитической химии». 21 июня 1990 г., г. Москва. 100 участников.
17. Всесоюзная конференция по теории и практике газовой хроматографии. 3—8 октября 1990 г. Теплоход Горький-Углич - Горький. 200 участников.
18. Конференция по хроматографии. 14—26 июня 1992 г. Теплоход Н.Новгород-С.-Петербург-Н.Новгород.

Конференции по аппаратуре для хроматографии

1. Научно-техническая конференция по автоматическим газоанализаторам. 1960 г., г. Ленинград.
2. Семинар «Автоматизированные и информационно-измерительные системы для определения состава веществ и хроматографические датчики». 2—7 сентября 1976 г., г. Львов, г. Киев.
3. Семинар «Современная газохроматографическая аппаратура и ее применение». 1—2 апреля 1970 г., г. Ленинград.

4. Всесоюзная конференция «Хроматографические процессы и автоматизация хроматографических исследований»..18—20 мая 1977 г., г. Дзержинск, Нижегородской обл.

5. Конференция «Хроматографические процессы и автоматизация хроматографических исследований». 15—18 мая 1979 г., г. Тарту.

6. Всесоюзная конференция по хроматографическому приборостроению. Май 1983 г., г. Пущино, Московской обл. 150 участников.

7. Семинар «Разработка хроматографа «Сигма» и результаты его работы на спускаемом аппарате межпланетной станции «Венера» (с демонстрацией хроматографа)». 6 февраля 1979 г., г. Москва, ВНИИКа- Нефтегаз. Выступали: Охотников Б.П., Гельман Б.Г., Ронин В.А.

8. Московский семинар по органическому анализу, посвященный новым разработкам хроматографической аппаратуры. 2 апреля 1980 г., г. Москва.

9. Семинар «Применение математических методов для оптимизации условий хроматографических измерений». 17 октября 1980 г., г. Куйбышев.

10. Второе совещание «Современное состояние и перспективы хроматографического приборостроения». 8—10 июня 1983 г., г. Дзержинск, Нижегородской обл.

11. Республиканский семинар «Применение автоматических хроматографов». 20—21 апреля 1983 г., г. Баку.

12. Семинар «Автоматизация хроматографического анализа».14—15 сентября 1983 г., г. Харьков.

13. Конференция «Современные проблемы хроматографии и хроматографического приборостроения».12—15 марта 1984 г., г. Пущино.

14. Заседание «О блочно-модульном подходе к разработке и выпуску хроматографов». Февраль 1986 г., г. Москва.

15. Научно-техническое совещание «Состояние и перспективы развития промышленной аналитической хроматографии». 14—15 апреля 1986 г., г. Москва.Организатор Липавский В.Н.

16. Конференция «Современные проблемы хроматографии и хроматографического приборостроения». 15—18 сентября 1986 г., г. Москва. Организатор ВНИИХром, 76 докладов.

17. Семинар «Новейшие хроматографические приборы». 16—17 октября 1988 г., г. Баку.Организатор Мошинская М.Б., 50 участников.

18. Семинар «Современная хроматографическая аппаратура».26—27 ноября 1988 г., г. Тбилиси.

19. Всесоюзная конференция «Современное состояние и перспективы развития промышленной хроматографии». 1990 г., г. Москва.Организатор Шикалова И.В.

20. I-я Всероссийская конференция «Аналитические приборы». 18—21 июня 2002 г., г. С.-Петербург.

Семинары и конференции молодых ученых по подготовке кадров для хроматографии

1. I Всесоюзная школа по хроматографии. 16—21.09.1974 г., г. Кировоград.
2. Научно-техническое совещание - школа по микроколоночной хроматографии. 12—14.11.1981 г., г. Орел.
3. III Всесоюзная школа по хроматографии. сентябрь 1982 г., г. Москва.
4. III Всесоюзная школа молодых ученых и специалистов по новейшим достижениям в области газовой и жидкостной хроматографии. 7—17.09.1982 г., г. Дзержинск.
5. Всесоюзная конференция молодых специалистов. 19—23.09.1983 г., г. Кострома. 100 участников.
6. Теория и практика хроматографии. Подготовка кадров. 30.11—4.12.1984 г., г. Куйбышев.
7. III Межотраслевая межвузовская конференция молодых ученых и специалистов в области газовой хроматографии. 23—27.05.1985 г., г. Горький, г. Москва.
8. Школа-семинар по хроматографии. 15—20.10.1990 г., г. Кишинев.
9. Школа-семинар «Ноу-хау хроматографии». 16—21.09.1991 г., г. Кишинев.
10. I Республиканская школа-семинар «Успехи хроматографии». 27.05—5.06.1992 г., г. Дзержинск. Ответственный Худяков В.Л. 14 лекций.
11. Конференция молодых ученых по прикладной хроматографии. май 1992 г.
12. II Международная школа-семинар по современным методам тонкого разделения сложных смесей. 12—16.07.1993 г., г. Москва.
13. Школа-семинар по аттестации хроматографических методик. 1993 г., г. Москва. Организаторы Л.Н. Коломиец, С.Б. Никитина.
14. Международная школа-конференция «Автоматизация хроматографических измерений в энергетике, экологии, биологии и медицине». Февраль-март 1993 г., г. Н. Новгород (пансионат «Буревестник»).

Совещания и семинары по сорбентам для хроматографии

1. Семинар «Теория и применения неподвижных фаз в газожидкостной хроматографии». 13—16.05.1971 г., г. Киев. Сорбенты, теория.
2. Всесоюзное совещание по сорбентам для хроматографии и использованию диатомитов». Апрель 1973, г. Ереван. Организатор К.И. Сакодынский.
3. Всесоюзный семинар «Хроматография жидких кристаллов и жидкие кристаллы в хроматографии». Март 1983 г., г. Куйбышев. 100 участников.
4. Совещание «Биосорбенты и их применение в препаративной хроматографии». Май 1986 г., г. Ленинград. 20 участников.
5. Всесоюзное совещание по сорбентам по хроматографии и их применение. 20—23.05.1986 г., г. Косово. 150 участников.
6. Всесоюзное совещание по проблеме организации производства сорбентов для препаративной хроматографии. 9—11.02.1987 г., г. Таллин. 50 участников.
7. Сорбенты для биотехнологий. Май 1987 г., г. Москва. 30 участников.

Отечественная хроматография от истоков до наших дней

8. Совещание «Химия жидких кристаллов. Применение в хроматографии». Сентябрь 1987 г., г. Куйбышев. 50 участников.

9. Семинар «Хроматографические сорбенты и их модифицирование». 15–16.05.1989 г., г. Дзержинск.

10. Конференция «Сорбенты для хроматографии». Октябрь 1992 г., г. Москва. Организатор К.И. Сакодынский.

11. Конференция «Сорбенты, колонки, методы хроматографического анализа». 23–24.11.1995 г., г. Москва.

Семинары, конференции по метрологии хроматографических измерений

1. Семинар «Метрологическое обеспечение аналитических приборов». 14–15.09.1977 г., г. Алма-Ата.

2. Научно-техническое совещание «Метрологическое обеспечение хроматографических измерений на потоке». Сентябрь 1983 г., г. Москва. Организатор В.Н. Липавский.

3. Рабочее совещание по метрологическому обеспечению хроматографических измерений. 16 января 1986 г., г. Москва. 80 участников.

4. Всесоюзное совещание «Метрологические аспекты хроматографических измерений». 17–22 марта 1986 г., г. Тбилиси. Организатор НПО «Исари», 100 участников.

5. Совещание «Метрологические аспекты хроматографии». Ноябрь 1988 г., г. Сухуми. Организатор Соколов Б.К. (ВНИИХРОМ), 100 участников.

6. Межвузовский-межотраслевой семинар «Проблема количественного анализа в хроматографии». 26–31 мая 1989, г. Горький.

7. Международное совещание «Метрологические аспекты хроматографических измерений». Ноябрь 1990. г. Сигнахи Грузия. 50 участников.

Семинары, конференции и симпозиумы по специальным вопросам жидкостной хроматографии

1. II Всесоюзная школа-семинар «Жидкостная хроматография олигомеров и полимеров». 11–14 апреля 1978 г., г. Черноголовка. 200 участников из 60 организаций.

2. I Всесоюзная конференция «Жидкостная хроматография высокомолекулярных соединений». Май 1979 г., г. Суздаль.

3. Семинар «Состояние и перспективы практического применения жидкостной хроматографии». 16 мая 1980 г., г. Куйбышев.

4. Семинар «Современное состояние и перспективы развития жидкостной хроматографии». 15–17 мая 1985 г., г. Дзержинск.

5. I Всесоюзный семинар по адсорбции и жидкостной хроматографии эластомеров. 20–22 августа 1985 г., г. Омск.

6. Всесоюзный семинар по хроматографии белков и вирусов. 16 апреля 1986 г., г. Москва.

7. Школа-семинар «Жидкостная хроматография каучуков». Сентябрь 1986 г., г. Воронеж. 100 участников.
8. Школа по жидкостной хроматографии «Милихром-86». Сентябрь 1986 г., г. Новосибирск. 100 участников, организатор Грачев М.А.
9. Семинар по общим вопросам жидкостной хроматографии. 9 марта 1987 г., г. Москва.
10. Конференция «Применение жидкостной хроматографии в народном хозяйстве». 11—13 мая 1988 г., г. Дзержинск. Организатор Худяков В.Л. 100 участников.
11. II Всесоюзная школа-семинар по адсорбции и хроматографии эластомеров. Август 1988 г., г. Омск.
12. I Всесоюзный симпозиум «Препаративная хроматография биологически активных веществ на полимерных сорбентах». Октябрь 1988 г., г. Ленинград. 150 участников.
13. Семинар «ВЭЖХ. Новые хроматографические системы и достижения». 24 ноября 1988 г., г. Москва.
14. II Всесоюзный симпозиум по препаративной жидкостной хроматографии и ионному обмену. Октябрь 1990 г., г. Алма-Ата. 120 участников.
15. Школа-семинар «Современное состояние жидкостной хроматографии. Теория, аппаратура, практическое применение». 23—27 ноября 1992 г., г. Дзержинск.
16. Научный семинар по адсорбции и жидкостной хроматографии макромолекул. Август 1994 г., г. Омск.

Семинары и конференции по применению хроматографии для контроля загрязнений окружающей среды.

1. Всесоюзный научно-технический семинар по хроматографическому определению примесей. 1971 г., г. Сумгаит. 67 докладов.
2. Второе Всесоюзное совещание по исследованию остатков пестицидов и профилактике загрязнений ими продуктов питания, кормов и внешней среды. 17—19 ноября 1971 г., г. Таллин.
3. I Всесоюзный семинар по газохроматографическому анализу пестицидов. 1972 г., г. Минск. 51 доклад.
4. Школа – семинар «Газохроматографический анализ загрязнений окружающей среды». Апрель 1974 г. Таллин.
5. Симпозиум «Применение молекулярной хроматографии для анализа окружающей среды и исследования биохимических процессов». 20—22 сентября 1976 г., г. Самарканд. 80 докладов.
Участники из ГДР, США, Швейцарии и ЧССР.
6. Совещание «Новые хроматографические и газохимические методы анализа в санитарной химии», посвященное 100-летию Тартусской СЭС. Сентябрь 1988 г., г. Тарту.
7. Научно-практическая конференция «Контроль качества окружающей среды». Март 1990 г., г. Курск. Доклады общего характера по проблемам Центральной России.

8. Конференция «Региональные экологические проблемы и пути их решения». Июнь 1990 г., г. Черкассы.

9. Всесоюзная конференция «Концепция создания экологически чистых регионов». Май 1991 г., г. Волгоград.

10. Конференция «Хроматография в решении проблем экологии, энергетики, биологии и медицины». Июнь 1992 г. Теплоход Н.Новгород-Валаам-Кижиги-С.-Петербург-Н.Новгород.

11. II Ежегодный международный научно-практический семинар «Физико-химические методы анализа в экологии и промышленности». 14—18 сентября 1993 г., г. С.-Петербург.

12. Научно-практическая конференция, посвященная памяти М.С. Вигдергауза «Хроматография в решении экологических проблем Нижегородской области». 1—2 июня 1994 г., г. Нижний Новгород. Организатор С.И. Кирш.

13. Международный симпозиум «Хроматография и масс-спектрометрия в анализе объектов окружающей среды». 3—7 октября 1994 г., г. С.-Петербург.

14. Международный симпозиум «Хроматография и спектроскопия в анализе объектов окружающей среды и токсикологии (ISCSE-96)». 18—20 июня 1996 г., г. С.-Петербург.

Конференции и совещания, посвященные применению хроматографии в химической и нефтехимической промышленности

1. Совещание «Применение газовой хроматографии на предприятиях химической промышленности» 15—17 апреля 1969 г., г. Навои. 200 участников от 100 предприятий.

2. Всесоюзная конференция по применению хроматографии в нефтехимии и нефтепереработке. 14—17 июня 1977 г., г. Уфа. Более 150 докладов. Доклады: К.И. Сакодынского, А.А. Жуховицкого, Э.А. Круглова, М.С. Вигдергауза, В.Г. Березкина, Н.И. Лугового, В.Н. Липавского, В.И. Калмановского, В.В. Бражникова, Я.И. Яшина.

3. Совещание «Применение хроматографии в химической промышленности». 18—20 апреля 1978 г., г. Черкассы.

4. Применение хроматографии в химической промышленности. Апрель 1978 г. Москва. Подготовлено К.И. Сакодынским.

5. Всесоюзная конференция «Применение хроматографии в химии и химической промышленности». 10—12 июня 1981, г. Пермь.

6. Семинар «Разработка хроматографических методов и аппаратуры для контроля технологических процессов и в научных исследованиях». 20 мая 1986, г. Казань, 18—19 сентября 1986, г. Киев, 22—24 сентября 1986, г. Минск. 70—100 участников.

7. Конференция «Применение хроматографических методов в нефтепереработке и нефтехимии». Октябрь 1986 г. Москва. Организатор В.Н. Липавский; 80 участников.

8. Конференция «Совершенствование аналитического контроля в химической промышленности». Июнь 1987, г. Ново-Московск. 200 участников.

9. Рабочее совещание руководителей хроматографических лабораторий Минхимпрома. Сентябрь 1987 г. Москва. Организатор К.И. Сакодынский.

10. Применение хроматографии на предприятиях химического комплекса. 28 мая- 1 июня 1989, г. Пермь.

11. Применение хроматографии на предприятиях химического комплекса. 28-31 мая 1990г., г. Березники. Более 100 чел.

12. Научно-техническое совещание «Состояние и перспективы применения промышленной хроматографии в нефтехимической промышленности». Август 1990г., г. Москва, г. Ярославль. 50 участников.

13. Семинар памяти К.И. Сакодынского «Хроматография и промышленность». 13 мая 1997г., г. Москва.

Семинары и конференции по применению хроматографии в биологии и медицине

1. Семинар по хроматографии лекарственных препаратов и биологических жидкостей. 21.02.1973 г., г. Москва МГУ.

2. Всесоюзный семинар «Современные проблемы хроматографического анализа биологических соединений». Февраль 1978г., г. Углич. Подготовлено К.И. Сакодынским, Р.Т. Тогузовым.

3. Ежегодный семинар химфака МГУ, посвященный применению хроматографии в медико-биологических исследованиях. 31.01.1979 г., г. Москва.

4. Семинар Секции жидкостной хроматографии Научного совета по хроматографии АН СССР «Биомедицинские применения жидкостной и газовой хроматографии». 4-5.02.1982 г., г. Москва, МГУ.

5. I Всесоюзная конференция «Хроматография в биологии и медицине». 21-25.11.1983г., г. Москва. Более 400 докладов.

6. Выездная сессия Комиссии по применению хроматографии в биологии и медицине. Май 1986 г., г. Тбилиси. Ответственный Тогузов Р.Т. Более 120 участников.

7. II Всесоюзная конференция по применению хроматографии в биологии и медицине. Декабрь 1986 г., г. Москва. Более 250 участников.

8. XI Международный симпозиум по биомедицинскому применению хроматографии. 24-28.04.1990 г., г. Таллин. Более 200 участников.

9. Всесоюзная конференция «Применение хроматографии в микробиологической и пищевой промышленности». Октябрь 1990 г., г. Геленджик. Организовано К.И. Сакодынским.

10. Хроматографические методы в химии, биологии и медицине. 16.11.1995 г., г. Минск.

11. Семинар «Препаративная хроматография и разделение биомолекул». 12.03.1997 г., г. Москва, МГУ.

Семинары по парофазному анализу, организованные в г. Ленинграде (С.-Петербурге) проф. Б.В. Иоффе, А.Г. Витенбергом и Б.В. Столяровым

I. 4, 5 декабря 1979 г. Открывал зам. председателя Научного Совета по хроматографии К.И. Сакодынский и рук. лаборатории газовой хроматографии

ЛГУ проф. Б.В. Иоффе. Выступали: Б. Кольбе, Б.В. Столяров, А.Г. Морачевский, А.Г. Витенберг, Р.В. Головня, В.Г.Березкин и др.

II. 3,4 декабря 1981 г. Выступали: К.И. Сакодынский, Б.В. Иоффе, Р.В. Головня, М.С. Вигдергауз, В.Г. Березкин, А.Г. Витенберг, В.А. Исидоров, И.Г. Зенкевич, И.А. Цибульская и др.

III. 21,22 июня 1983 г. Более 70 участников.

IV. 25,26 июня 1985 г. Выступали: К.И. Сакодынский, Б.В. Иоффе, Б.В. Столяров, Л.А. Карцова, А.Г. Витенберг, А.Н. Мариничев, И.М. Савинов, Р.В. Головня, А.Ф. Шушунова и др.

V. 24,25 сентября 1987 г. Выступали: Б.В. Иоффе, А.Н. Мариничев, И.П. Семилетов, Ф.И. Лаптева, Ю.Я. Винников, Е.Ю. Упервицкий, А.Г. Витенберг, Я.И. Яшин и др.

VI. 28,29 сентября 1989 г. Выступали: Б.В. Иоффе, М.С. Вигдергауз, А.Н. Мариничев, М.А. Дуброва, В.И. Калмановский, Я.И. Яшин и др.

VII. 26,27 сентября 1991 г. Выступали: Б.В. Иоффе, Ю.Г. Власов, С.М. Репинский, Л.Н. Москвин, Р.Н. Мурогова, Я.И. Яшин и др.

VIII. 21,22 октября 1993 г.Посвящен 25-летию лаборатории газовой хроматографии СПбГУ. Выступали: Б.А. Руденко, И.Г. Зенкевич, Б.В. Столяров, А.В. Митрошков, Е.И. Константинова, С.М. Шмуйлович, Т.А. Бранцева, З.Л. Баскин и др.

IX. 23-25 июня 1998 г. Посвящен памяти Б.В. Иоффе. Выступали: В.И. Гольданский, М.Г. Воронков, А.Г. Витенберг, Б.В. Столяров, Б. Кольбе, В.Г. Березкин, И.Г. Зенкевич, М. Маркелов, Р.В. Головня, В.А. Крылов, В.И. Калмановский, И.М. Савинов.

Всесоюзные и Всероссийские научные конференции, проведенные в Воронеже с 1961 по 2019 гг. по хроматографии, ионному обмену и мембранным процессам

1. Всесоюзная научно-техническая конференция по теории и практическому использованию ионитовых смол в промышленности (Иониты - I). 1960. Профессор В.П. Мелешко.

2. Всесоюзная научная конференция по ионному обмену и хроматографии (Иониты - II).1965. Профессор В.П. Мелешко.

3. Республиканская межвузовская научно-техническая конференция «Ионный обмен и хроматография» (Иониты - III). 1968.Профессор В.П. Мелешко.

4. IV Всесоюзная научная конференция по теории сорбционных процессов и применению ионообменных материалов «Ионный обмен и хроматография» (Иониты - IV). 1976.Профессор В.П. Мелешко.

5. V Всесоюзная конференция по применению ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии «Применение ионообменных материалов» (Иониты - V). 1981.Профессор Г.А. Чикин.

6. VI Всесоюзная конференция «Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии» (Иониты - VI).1986. Профессор Г.А. Чикин.

7. Межвузовская конференция молодых ученых «Наука и ее роль в ускорении научно-технического процесса».1987. Профессор Г.А. Чикин.

8. Научно-практическая конференция «Мониторинг и охрана окружающей среды ЦЧР». 1989. Профессор Г.А. Чикин.

9. VII Всесоюзная конференция «Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии» (Иониты - VII). 1991. Профессор Г.А. Чикин.

10. Региональная конференция «Проблемы химии и химической технологии». 1995. Профессор Г.А. Чикин.

11. Международная научная конференция «Геоэкологические проблемы устойчивого развития городской среды». 1996. Профессор Г.А. Чикин.

12. VIII Всероссийская конференция «Физико-химические основы и практическое применение ионообменных процессов» (Иониты - VIII). 1996. Профессор Г.А. Чикин.

13. Всероссийская научно-практическая конференция «Физико-химические основы пищевых и химических производств» (Иониты - IX). 1996. Профессор Г.А. Чикин.

14. Международная научно-технологическая конференция «Прогрессивные технологии и оборудование для пищевой промышленности». 1997. Профессор Г.А. Чикин.

15. Международная научно-техническая конференция «Высокие технологии в экологии». 1998. Профессор Г.А. Чикин.

16. VI Региональная конференция «Проблемы химии и химической технологии» (Иониты - X). 2000. Профессор В.Ф. Селеменев.

17. XI Всероссийская конференция «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов» (Иониты - XI). 2004. Профессор В.Ф. Селеменев.

18. Межрегиональная научно-практическая конференция «Проблемы охраны окружающей среды современного города» (Иониты - XII). 2005. Профессор В.Ф. Селеменев.

19. XIII Международная конференция «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов» (Иониты - XIII). 2011. Профессор В.Ф. Селеменев.

20. XIV научная конференция «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов» (Иониты - XIV). 2014. Профессор В.Ф. Селеменев.

21. XV Международная научно-практическая конференция «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов» (Иониты - XV). 2017. Профессор В.Ф. Селеменев.

Организация международных мероприятий

1. 1968 г. Международный симпозиум по хромато-масс-спектрометрии (г.Москва).

2. 1968 г. Советско-итальянский симпозиум по хроматографии (17—19 сентября, г. Таллин).

3. 1970 г. III Советско-итальянский симпозиум по хроматографии (26—29 октября, г. Тбилиси).

4. 1970 г. IV Итало-советский симпозиум по хроматографии (19–21 сентября, г. Милан).

5. 1972 г. Международная конференция по хроматографии, посвящённая 100-летию со дня рождения М.С. Цвета (г. Ленинград).

6. 1980 г. VI Итало-советский симпозиум по хроматографии (Май, г. Милан).

7. 1982 г. Международный симпозиум «Достижения и перспективы хроматографии», посвященный 80-летию со дня рождения К.В. Чмутова (23–25 марта, г. Таллин).

8. 1985 г. Впервые в нашей стране проведен V Дунайский международный симпозиум по хроматографии, собравший более 600 участников, в том числе 280 иностранных ученых из 16 европейских стран, а также США и Австралии. Симпозиум, организованный Научным советом по хроматографии, прошел на высоком научном уровне, в атмосфере доброжелательности и деловитости (11–16 ноября, г. Ялта).

9. 1988 г. Международный симпозиум по химии поверхности, адсорбции и хроматографии, посвященный памяти А.В. Киселева (в рамках ИЮПАК) (13–17 ноября, г. Москва).

10. 1988 г. Совместно с фирмами проведены семинары: «Карло Эрба Струментационе» (Италия) по высокоэффективной хроматографии, элементному анализу, флюидной, микроколоночной жидкостной хроматографии и сочетанию хроматографа с масс-детектором; «Прохром» (Франция) по современному состоянию препаративной жидкостной хроматографии; «Мерк» (ФРГ) по высокоэффективной тонкослойной хроматографии, ее применению для анализа загрязнений окружающей среды; «Перкин Эльмер» (США-Швеция) по высокотемпературной газовой хроматографии.

11. 1989 г. Совместно с фирмой «Бекман Инструментс» (отделение в Австрии) проведены семинары: в Москве, Тбилиси и Куйбышеве по высокоэффективной жидкостной хроматографии; советско-болгарский научный семинар на тему: «Разработка критериев допустимого загрязнения почв», «Методы анализа и контроля загрязнения почв»; советско-чешский семинар по хроматографическим материалам.

12. 1990 г. XI Международный симпозиум по биомедицинскому применению хроматографии (24–28 апреля, г. Таллин).

13. 1993 г. Международный симпозиум «90 лет хроматографии» (25–29 апреля, г. Санкт-Петербург).

14. 1994 г. Международный симпозиум «Хроматография и спектроскопия в анализе объектов окружающей среды и токсикологии» (18–20 июня, г. Санкт-Петербург).

15. 1995 г. Хроматографические методы в химии, биологии и медицине (16 ноября, г. Минск).

16. 1996 г. Международный симпозиум «Хроматография и масс-спектрометрия в анализе объектов окружающей среды» (3–7 октября, г. Санкт-Петербург).

17. 1998 г. IV финско-российский семинар «Химия и экология элементарных соединений» (14–18 сентября, г. Куопио, Финляндия).

18. 2003 г. «100 лет хроматографии» и III Международный симпозиум Separations in BioSciences в серии «Biomedical Applications of Chromatography and Electrophoresis» (13—18 мая, г. Москва, Россия).

19. 2006 г. X Международная конференция «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии» (24—28 апреля, г.Москва, Клязьма).

20. 2007 г. Международный семинар «Хроматография - на благо России», посвященный 70-летию В.А. Даванкова. (20—22 ноября, г.Москва, панс. «Клязьма»).

Участие в международных мероприятиях

- Международный симпозиум по препаративной и промышленной жидкостной хроматографии (Баден-Баден, ФРГ, 1988 г.);

- 10-й Международный симпозиум «Биомедицинские применения хроматографии и электрофорез» (Замок Жинков, ЧССР, 1988 г.);

- 17-й Международный симпозиум по хроматографии (г. Вена, Австрия, 1988 г.);

- 10-й международный симпозиум по капиллярной хроматографии (Рива-дель Гарда, Италия, 1989 г.);

- 13-й международный симпозиум по колоночной жидкостной хроматографии (г. Стокгольм, Швеция, 1989 г.);

- Восьмой международный симпозиум «Успехи и применение хроматографии в промышленности» (г.Братислава, ЧССР, 1989 г.);

- Седьмой Дунайский симпозиум по хроматографии (г. Лейпциг, ГДР, 1989 г.);

- Третий международный симпозиум «Chromatography and Spectroscopy in Environmental Analysis and Toxicology» (г. Дюссельдорф, Германия, 23—27 марта 1998 г.);

- Международный симпозиум «Preparative and Industrial Chromatography and Applied Techniques SPICA-98» (Страсбург, 1998 г.);

- Международный симпозиум «Energetics of Stable Molecules and Reactive Intermediates» (г. Кастело Бланко, Португалия, 1998 г.);

- Десятый международный симпозиум по тонкослойной хроматографии (Будапешт, 15—18 мая 1998 г.);

- Международная выставка-конференция INCOM-99 (г. Дюссельдорф, Германия, 1999 г.);

- 2007 г. Международная конференция HPLC;

- 2007 г. Пятая Международная конференция по инструментальным методам анализа, современным тенденциям и применению «ИМА» (Греция, о. Крит);

- 2009 г. Шестая Международная конференция по инструментальным методам анализа, современным тенденциям и применению «ИМА» (Греция, Афины);

- 2009 г. Международная конференция HPLC (Дрезден, Германия);

В 2009 году Научный совет по адсорбции и хроматографии был преобразован в секцию адсорбции и секцию физикохимии поверхности, кинетики и динамики обменных процессов Научного совета по физической химии РАН.

**Симпозиумы секции кинетики и динамики обменных процессов
Научного совета по физической химии РАН**

1. Всероссийский симпозиум «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях» (к юбилею проф. О.Г. Ларионова). (23—27.04.2007). Москва, панс. «Клязьма».
2. Всероссийский симпозиум «Хроматография и хромато-масс-спектрометрия» (к 100-летию проф. А.В. Киселева). (14—18.04.2008). Москва, панс. «Клязьма».
3. Всероссийская конференция «Хроматография народному хозяйству» (г. Дзержинск, 19—23апреля, 2010).
4. Всероссийский симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов» (к юбилею чл.-корр. АН СССР К.В. Чмутова). (25.11—02.12.2012). Краснодарский край.
5. Второй Всероссийский симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов» (к 110-летию открытия хроматографии М.С. Цветом). (02—09.11.2013). Краснодарский край. с. Дивноморское, сан. «Голубые дали».
6. IV Всероссийский симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов. Вклад российских ученых в создание приборов и методов для Separation Science». Школа-конференция молодых ученых «Кинетика и динамика обменных процессов» (01—08.11.2015). Краснодарский край. г. Сочи.
7. VI Всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых «Кинетика и динамика обменных процессов. Роль Separation Science в экологии». (29.10—06.11.2017). Краснодарский край. г. Сочи.
8. VII Всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых «Кинетика и динамика обменных процессов. Роль хроматографии в Separation Science» (к 115-летию открытия хроматографии М.С. Цветом). (28.10—05.11.2018). Краснодарский край. г. Сочи.
9. VIII Всероссийский симпозиум с международным участием и школа-конференция молодых ученых «Кинетика и динамика обменных процессов. Фундаментальные проблемы Separation Science» (к 90-летию ИФХЭ). (18—22.11.2019). Москва. ИФХЭ РАН.
10. IX Всероссийский симпозиум с международным участием и школа-конференция молодых ученых «Кинетика и динамика обменных процессов» (к 150-летию со дня рождения М.С. Цвета). (30.10—3.11.2022). Сочи.

К истории обучения хроматографии в России

Рыбакова Е.В.

Первый факт преподавания хроматографического метода в нашей стране отражен в воспоминаниях одного из пионеров хроматографии - французского исследователя Эдгара Ледерера [1]. В период времени с октября 1935 по декабрь 1937 гг. Э. Ледерер работал в СССР в Институте витаминов (ВНИВИ)

в Ленинграде, где хроматографически выделял витамин С из растительного сырья, он также занимался синтезом витаминов и совместно с В.А. Розановой в 1937 г. открыл витамин А₂. В своих воспоминаниях Э. Ледерер пишет, что осенью 1936 г. читал студентам курс о витаминах и гормонах и организовал некоторые практические работы со студентами (по хроматографии, выделении каротиноидов и др.). Тогда же была опубликована написанная им по-русски статья о хроматографии в «Журнале общей химии» [2]. Статья Э. Ледерера с обзором о хроматографическом методе и его применении сыграла важную роль в возобновлении интереса к хроматографии в нашей стране (имеется в виду работа по тонкослойной хроматографии Н.А. Измайлова и М.С. Шрайбер³⁶). В том же 1936 г. была опубликована переводная статья английского химика В. Стикса о хроматографическом анализе, с краткой биографической справкой о Цвете (А.Р. Кизель) в предисловии. А в 1940 г., уже после отъезда Э. Ледерера из Ленинграда во Францию, вышла ещё одна его статья на русском языке о возможностях хроматографии [3].

Идея создания первой лаборатории хроматографии, основной целью которой ставилась подготовка специалистов по методу и научные исследования в этом направлении, принадлежит выдающемуся физикохимику д.х.н. Евгению Никитичу Гапону (1903—1950), заведующему кафедрой физической химии Тимирязевской сельскохозяйственной академии (ТСХА). Эта идея возникла у Е.Н. Гапона под влиянием монографии Л. Цехмейстера и Л. Чолноки «Хроматографический адсорбционный метод», изданной на немецком языке в 1938 г., в которой авторы сожалеют об отсутствии в литературе биографических данных о М.С. Цвете. По предложению Е.Н. Гапона и при поддержке С.И. Вавилова в СССР в 1946 г. вышел сборник избранных трудов Цвета в серии «Классики науки» [5]. Так с именем создателя нового метода и его исследованиями смогла познакомиться широкая научная общественность, а его трудами пользоваться как первым учебником по методу хроматографии. В ТСХА Гапоном уже была создана необходимая лабораторная база для обучения студентов и научной работы аспирантов, а также на двух кафедрах – физики и почвоведения - готовили к защите кандидатские диссертации по трем разным видам хроматографии: ионообменной, осадочной и радиохроматографии. В то же время Гапон обращается в Академию наук СССР и другие инстанции с предложением создать лабораторию хроматографии. Много усилий потребовалось для реализации этого проекта, и в 1950 г.³⁷, к сожалению, уже после преждевременной кончины Е.Н. Гапона, в Институте физической химии АН СССР была организована лаборатория хроматографии во главе с К.В. Чмутовым, в 1974 г. она была преобразована в Отдел хроматографии.

В числе первых лаборатория хроматографии, объединившая исследовательские и учебные задачи, была организована в том же 1950 г. в Институте химии

³⁶На статью Ледерера есть ссылка в первой работе по ТСХ Измайлова и Шрайбер.

³⁷Источник. Архив РАН, ф.393, оп. 1, д.73.

при Горьковском Государственном Университете им. Лобачевского (ГГУ) во главе с профессором Д.А. Вяхиревым. В 1950—1960 гг. студенты систематически выполняли дипломные работы по хроматографии. А в 1961 г. в ГГУ была организована специализация по газовой хроматографии, на которой обучались 10—12 человек в год.

В 1953 г. была образована Государственная комиссия (в дальнейшем Научный совет) по хроматографии АН СССР, одна из задач которого была подготовка квалифицированных кадров по хроматографии. В 1953 г. вышла книга «Хроматография в биологии» Т.Б. Гапон, и В.В. Рачинского – первое пособие по хроматографии. В 1960 г. вышел учебник А.М. Гурвич и Т.Б. Гапон в «Хроматография, ее теория и применение».

В 1961 г. лаборатория адсорбции на кафедре физической химии МГУ была преобразована в лабораторию адсорбции и хроматографии во главе с профессором А.В. Киселевым. В этом же году в МГУ была открыта специализация по хроматографии. В 1969 г. в МГУ и ГГУ была разработана программа учебного курса «Газовая хроматография». В 1967 г. вышло учебное пособие «Руководство к лабораторным работам по хроматографии» (Д.А. Вяхирев, А.Ф. Шушунова). В 1982 г. в Самарском Государственном Университете была открыта кафедра общей химии и хроматографии под руководством профессора М.С. Вигдергауза со специализацией по хроматографии.

Во времена СССР отечественная система образования включала так называемые институты повышения квалификации (ИПК), в том числе для химиков, которые восполняли пробелы практического образования выпускников химических, медицинских и фармацевтических вузов. Начало такой формы дополнительного образования приходится на 60-е годы, а расцвет ИПК для химиков относится к 80-м годам, когда достигло пика развития отечественное приборостроение. Но курсы, разумеется, опирались на методический материал, создаваемый в вузах.

2 Февраля 1960 г. вышло постановление Совета Министров СССР №112 «о развитии хроматографии в СССР», подготовленное сотрудниками Минприбора. В мае 1960 г. в Минхимпроме был издан приказ во исполнение этого Постановления (головная организация ВНИФХИ им. Л.Я. Карпова). Согласно приказу, этот Институт должен был развивать работы по жидкостной хроматографии, Государственный институт азотной промышленности - организовывать работы по аналитической хроматографии, Союзреактив - разработать технологию изготовления сорбентов для хроматографии. По этому приказу поручалось также Дзержинскому филиалу ОКБА разработать и наладить выпуск хроматографического оборудования. В период 1960-1990 гг. осуществлялся выпуск серийных отечественных хроматографов серии «Цвет». Кроме этого, ДОКБА осуществлял «штучную» подготовку специалистов по хроматографии – пользователей приборов, как правило во время «наладки» нового прибора у заказчика.

В 60-х годах были открыты курсы повышения квалификации по хроматографии в г. Дзержинск Горьковской области, в Москве и Киеве. В 1969 г.

в Дзержинском институте подготовки и переквалификации кадров (ИППК) организована кафедра хроматографии. ИППК располагал укомплектованной обширной базой современных газовых, жидкостных и ионных хроматографов. Специалисты кафедры хроматографии ИППК проводили НИР и хозяйственные методические работы. В разное время в обучении принимали участие ведущие хроматографисты страны: А.В. Киселев, К.И. Сакодинский, В.Г. Березкин, В.А. Даванков, О.А. Шпигун, О.Н. Обрезков и другие. Курс повышения квалификации включал глубокую теоретическую и метрологическую подготовку, а также множество практических занятий на газовых, жидкостных и ионных хроматографах, с обучением слушателей методикам для разных отраслей промышленности, науки и техники. На основе курса лекций, читаемых в ИППК, был издан ряд методических пособий [6]. В 1980—1990 гг. в среднем проходили обучение по хроматографии более 500 специалистов в год. Практиковалось проведение стажировок специалистов отдельных предприятий, а также их обучение непосредственно на местах. К 1994 г. было подготовлено свыше 9000 специалистов по хроматографии из различных отраслей народного хозяйства и науки [7].

В 1968 г. был образован Институт повышения квалификации руководящих работников и специалистов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности (ИПКнефтехим) в Москве. Институт не имел своего здания и экспериментальной базы, а организовывал лекционные курсы по основам физико-химических методов в ЦЗЛ предприятий. Курс по газовой хроматографии (до 72 ч) появился в начале 1970 г., ведущим преподавателем был профессор В.Г. Березкин. Курс обучения включал лекции, консультации ведущих хроматографистов, посещение отраслевых и академических лабораторий, семинары, выполнение и защиту выпускных работ. В учебном процессе участвовали также: М.С. Вигдергауз, К.И. Сакондинский и др. В год повышение квалификации проходили в среднем 100 человек.

С 1971 г. Киевский филиал ИПКНефтехима получил свое помещение и основал хроматографическую лабораторию. На этой базе филиал начал проводить занятия по повышению квалификации хроматографистов. Ведущие преподаватели – доцент З.А. Климак, В.С. Добров. Объем курса по теории и практике хроматографии составлял 190 ч в течение двух месяцев. В 1981—1991 гг. Институт издавал конспекты лекций и методических указаний. В этот период курсы в Москве и Киеве заканчивали в среднем 200 человек в год. В 1993—2001 гг. читали курс «Хроматография. Контроль качества сырья и продукции в экологический контроль в переработке нефти, газа и в промышленной химии» (общий объем 72 ч в течение 12 дней). Обучение проходило в два этапа. Первый этап: обучение в Москве, в ИПКНефтехим. Второй этап: 10-дневная стажировка в Германии в Институте хроматографии (г. Бад-Дюркхайм). Интенсивный лекционный курс с применением компьютерных программ проводил проф. Р.Э. Кайзер (Германия). Упомянутые ИПК, разумеется, не единственный пример организации дополнительного профессионального образования химиков в советское время, но в области хроматографии других ИПК не было.

В настоящее время хроматография как научная специальность в нашей стране отсутствует, учебный процесс в вузах организован в рамках программ по аналитической химии, защита диссертаций, как правило, происходит либо по специальности «аналитическая химия», либо «физическая химия». Курсы по хроматографии сегодня проводятся, в основном, коммерческими организациями – поставщиками или производителями хроматографов. Например, известен уникальный курс с применением компьютерного тренажера «Виртуальный ВЭЖХ» в г. Новосибирске. Курсы по ВЭЖХ и ионной хроматографии с 2011 г. проводит и автор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ледерер Э. 1972. Возрождение хроматографического метода М. Цвета в 1931 г. // Сб.: Успехи хроматографии. М.: Наука, С. 26–30 [то же см. Lederer E. 1972].
2. Ледерер Э. 1936. Хроматографическая адсорбция и ее применения // Журнал общей химии, Т.6, вып.4, С.499–507 [то же см. Lederer E., 1935].
3. Ледерер Э. 1940. Хроматографическая адсорбция // Успехи химии. Т.9, вып. 2-3, С. 1124–1142.
4. Сенченкова Е.М. История Научного совета по хроматографии РАН. Рождение Комиссии по хроматографии. 1945–1953 гг. (к 50-летию распоряжения Правительства от 10 июня 1949 г.) // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж.: Изд-во ВГУ, 1999. Вып. 25. С. 8–20.
5. Хроматографический адсорбционный анализ. Избранные работы. Ред.: А.А. Рихтер и Т.А. Красносельская. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1946. 274 стр.
6. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия. 1976. С. 216.
7. Сидоров Р.И., Яшин Я.И. 25 лет специализации по хроматографии в Дзержинском институте подготовки и переквалификации кадров // Журнал аналитической химии, 1994. Т. 49. № 6. С. 653–654.

ГЛАВА III

НАУЧНЫЕ ЦЕНТРЫ И ЛАБОРАТОРИИ

3.1. Первая лаборатория хроматографии в СССР.

История создания, основные достижения лаборатории и ее роль в деятельности Научного совета АН СССР по хроматографии

Рыбакова Е.В., Сенченкова Е.М.

Созданию первой в СССР лаборатории хроматографии предшествовали исследования отечественных ученых в области адсорбции и ионного обмена, а также события и воля нескольких выдающихся личностей, сделавших все возможное для начала работ по хроматографии на родине Михаила Семеновича Цвета – основоположника метода.

Идея организации лаборатории хроматографии принадлежит выдающемуся ученому д.х.н. Евгению Никитичу Гапону (1903-1950). Е.Н. Гапон имел разносторонние научные интересы, которые включали химическую термодинамику, химическую кинетику, комплексообразование, полимеризацию, электрохимию, коллоидную химию, фотохимию и вопросы строения ядра атома. Став в 1930 г. заведующим кафедрой физической химии Тимирязевской сельскохозяйственной академии (ТСХА), он увлекается исследованиями выдающегося академика-агрохимика К.К. Гедройца и делает ряд публикаций по фундаментальным вопросам ионного обмена. В частности, Е.Н. Гапон объяснил нелинейный характер изотерм катионного обмена в почвах, сформулировав уравнение, носящее его имя. Исследования закономерностей ионного обмена и разработанная Гапоном теория обменной сорбции получили большую известность и послужили основой его работ в области хроматографии [1].

В 1945 г. в составе комиссии по исследованию библиотечных фондов разрушенного войной г. Кёнигсберга Е.Н. Гапон обнаружил монографию Л. Цехмейстера и Л. Чолноки «Хроматографический адсорбционный метод» (изд. 1938 г.), которая описывала метод, открытый забытым к тому моменту на родине ученым-ботаником М.С. Цветом. Эта монография привлекла его внимание, так как была близка его довоенным исследованиям и отражала накопленный зарубежный опыт применения этого метода, в том числе для ионообменного раз-



Рис. 3.1.1.

Евгений Никитич Гапон (1903-1950) выдающийся физикохимик, один из пионеров метода, инициатор возобновления работ по хроматографии в стране.

деления неорганических соединений. Осознав, что диссертация М.С. Цвета, а также его основные публикации не известны на родине, Е.Н. Гапон предложил издать избранные труды Цвета, что при поддержке С.И. Вавилова, тогдашнего президента Академии наук, вскоре было сделано. Приуроченный к 40-летию юбилею хроматографии вышел сборник избранных трудов М.С. Цвета в серии «Классики науки» под редакцией А.А. Рихтера и Т.А. Красносельской. Так, с именем создателя нового метода и его исследованиями смогла познакомиться широкая научная общественность. В то же время Гапон обращается в Академию наук СССР и другие инстанции с предложением о создании в Тимирязевской сельскохозяйственной академии (ТСХА) лаборатории хроматографии.

По воспоминаниям современников, Е.Н. Гапон обладал поистине кипучей энергией. Её хватало не только на разностороннюю научную и преподавательскую работу (не только в ТСХА, параллельно он — зав. физико-химической лаб. ВНИИ удобрений, агротехники и агропочвоведения им. К.К. Гедройца, а также профессор кафедры физической и коллоидной химии Московского технического института рыбной промышленности и хозяйства им. А.И. Микояна), но и на активное вовлечение в свои исследования студентов, аспирантов и знакомых ученых из разных учебных и научных организаций и не только в Москве, но и в Харькове и Воронеже. Он читал лекции, вел семинары, написал несколько учебников. Не последнюю роль в привлечении аспирантов сыграл друг юности Е.Н. Гапона — Д.Д. Иваненко. Согласно воспоминаниям В.В. Рачинского (1920—1999), поступив аспирантом в Тимирязевскую академию к Д.Д. Иваненко (зав. каф. физики), он познакомился с Гапоном. «Профессор Е.Н. Гапон, как физикохимик, предложил мне заняться применением метода радиоактивных индикаторов в изучении динамики адсорбции и хроматографических процессов. В 1947 г. я под руководством Е.Н. Гапона начал проводить опыты по изучению динамики ионного обмена с применением меченых фосфат-ионов. Так, нами был предложен метод, который мы называли радиохроматографическим — сочетание метода радиоактивных индикаторов с хроматографией, где Е.Н. Гапон сыграл, можно сказать, наравне с Д.Д. Иваненко решающую роль в моем научном становлении. Им я обязан всем» [2].

Но самым активным помощником Евгения Никитича в последние годы его короткой, но насыщенной работой и событиями жизни была его аспирантка — Татьяна Борисовна Петрова (1918—1995), ставшая его женой и коллегой-соавтором работ по ионообменной и открытой ими совместно осадочной хроматографии. Благодаря работам по ионообменной хроматографии, развернутым Гапоном со своими аспирантами уже в 1947 г., выходит первая публикация по хроматографическому разделению ионов. А диссертация Т.Б. Гапон «Хроматографический анализ катионов на пермутите» была первая в стране, посвященная этому методу. Работа была выполнена в 1945–1948 гг. в лаборатории кафедры физической и коллоидной химии ТСХА, а защищена на Химическом факультете МГУ летом 1948 г. В диссертации изложена история открытия метода М.С. Цветом, дана классификация хроматографии, описаны сорбенты и техника хроматографического анализа. Интересен обзор состояния ионообменной хроматографии. В нем представлены результаты систематических исследований группы ученых

по хроматографическому разделению ионов в рамках проекта по созданию атомного оружия в гитлеровской Германии в сравнении с результатами, полученными самой Т.Б. Гапон. В ТСХА к тому моменту уже была создана необходимая лабораторная база для обучения студентов и научной работы аспирантов, а также на двух кафедрах – физики и почвоведения – готовили к защите кандидатские диссертации по трем разным видам хроматографии (кроме Т.Б. Гапон (ионообменная) еще И.М. Беленькой (осадочная) и В.В. Рачинского (радиохроматография).

В 1947 г. вышел специальный выпуск (№11) журнала Американского химического общества (JACS), полностью посвященный хроматографическим работам по Манхэттенскому проекту (в нём ионообменная хроматография использовалась для выделения элементов уранового ряда). Эти публикации стали толчком к интенсификации работ в этой области и в нашей стране. Ключевые из этих исследований были переведены на русский язык и изданы двумя сборниками. Сборник, полностью посвященный ионообменной хроматографии, был подготовлен под редакцией Е.Н. Гапона.

Теперь не только Е.Н. Гапону стало отчетливо ясно, что без развертывания работ по хроматографии на так называемом «государственном уровне» отставание наших исследований от западных не сократить. В то время систематических работ по хроматографии в Академии наук СССР еще не было, но, видимо, было желание создать научно-организационный центр в этой структуре. Данным вопросом поручили заняться академику М.М. Дубинину (1901–1993) – ведущему специалисту по адсорбции, который с 1940 г. работал над решением научных и практических задач противохимической защиты. С 1946 г. он становится заведующим лаборатории сорбционных процессов Института физической химии АН СССР (ИФХ). Примечательно, что ему была присуждена Сталинская премия второй степени «за научные исследования явлений адсорбции и изучение структур сорбентов, опубликованные в журналах: «Доклады Академии Наук СССР» и «Журнал физической химии» в 1947–1949 гг.». Дубинин параллельно заведовал кафедрой в Военной академии химзащиты, где под его руководством работал Константин Васильевич Чмутов (1902–1979).

Как показало исследование Е.В. Сенченковой [3], 10 июня 1949 г. вышло Постановление Совета министров СССР за № 8402 о разворачивании изучения и использования хроматографии в научных интересах и для решения ряда производственных задач. Согласно постановлению, Академии наук предписывалось создать лабораторию хроматографии для фундаментальных исследований и координации работ по данной проблематике. Возможно, тот факт, что лабораторию решили создать в ИФХ, а не в ТСХА, подкосил здоровье Е.Н. Гапона, который



Рис.3.1.2.

Татьяна Борисовна Гапон (1918–1995) – автор первой кандидатской диссертации по хроматографии, первый ученый секретарь Научного совета по хроматографии АН СССР.

скончался 10.02.1950 г. от сердечного приступа. Лаборатория хроматографии в Институте физической химии АН начала работу в том же году, ее возглавил д.х.н., профессор К.В. Чмутов, а первым сотрудником стала Татьяна Борисовна Гапон.

В отличие от Т.Б. Гапон, к моменту образования лаборатории у К.В. Чмутова работ по хроматографии не было. Развертывание исследований требовало наличия аппаратуры и навыка хроматографических экспериментов. В изобретательности при создании приборов, по воспоминаниям коллег, К.В. Чмутову не было равных, а большой опыт хроматографических исследований Т.Б. Гапон восполнял потребности «начинающей лаборатории».

К.В. Чмутов, став зав. лабораторией, автоматически становился координатором всех работ в стране по хроматографии, но с учетом его занятости



Рис. 3.1.3.

Константин Васильевич Чмутов (1902–1979) – чл.-корр. АН СССР, крупнейший советский физикохимик, специалист в области адсорбции и хроматографии, председатель Научного совета по хроматографии АН СССР.

на основной работе и еще недостаточную вовлеченность в хроматографическую тематику, на плечи Татьяны Борисовны Гапон легли все научно-организационные вопросы. Продолжая дело своего мужа, она в должности младшего сотрудника выполняла роли заместителя К.В. Чмутова и ученого секретаря Комиссии по хроматографии, которую создали в 1953 г. Она составляла справки о структуре и профиле работ лаборатории, писала отчеты, организовывала конференции и продолжала научную работу по ионообменной хроматографии. Т.Б. Гапон подготовила и опубликовала в 1950–1953 гг. последние совместные с мужем работы.

Наиболее весомыми за годы существования лаборатории под руководством К.В. Чмутова явились следующие ключевые события.

Подготовка и проведение первого Всесоюзного совещания по хроматографии 21–24 ноября 1950 г. Задачей этого совещания, в первую очередь, было собрать всех заинтересованных ученых и практиков и вовлечь их в развитие хроматографии. Лаборатория, а точнее Т.Б. Гапон, собрала более 350 человек из 105 организаций по всему Союзу [4]. Более года ушло на подготовку в печать (1952 г.) сборника трудов совещания «Исследования в области хроматографии». В сборник вошли работы советских ученых в области теории, методики и практических приложений хроматографии. Отметим, что, в отличие от тезисов совещания, в сборник его участниками были подготовлены материалы, существенно дополненные ссылками на их публикации 1950–1951 гг. Самыми весомыми были статьи Е.Н. и Т.Б. Гапонов и Е.С. Жупахиной по теории ионообменной хроматографии (25 стр.) и д.х.н. А.В. Киселева (в тот момент по совместительству сотрудника ИФХ) по исследованию структуры силикагелей и ее влияния на разделение (27 стр.). Хотя ответственным редактором этого сборника был академик М.М. Дубинин, важная роль К.В. Чмутова в его

подготовке подтверждается одним фактом. В ИФХ сохранилась библиотека К.В. Чмутова, там есть экземпляр книги «Исследования в области хроматографии» с дарственной надписью акад. М.М. Дубинина – «Дорогому редактору Константину Васильевичу Чмутову от sitz-редактора. 27 января 1953 г.».

ИФХ принимал участие в подготовке и проведении научно-технической сессии по ионному обмену 3–6 июня 1952 г. в Москве, председателем оргкомитета которой был К.В. Чмутов.

В 1953 году в издательстве Академии наук вышла книга Т.Б. Гапон «Хроматография в биологии» в соавторстве с В.В. Рачинским, начинающаяся словами: «Посвящается светлой памяти нашего учителя профессора Евгения Никитича Гапона». Эта книга стала своеобразным обобщением наследия трудов Е.Н. Гапона в хроматографии, бережно собранного Татьяной Борисовной и продолженного ею уже после его кончины. Это был самый обстоятельный на тот момент труд по хроматографии на русском языке, высоко оцененный научным сообществом. Появление такого на первый взгляд узкоспециализированного труда в то время, когда не было иного учебного материала для хроматографии, объясняется авторами в предисловии: «...богатые возможности хроматографического анализа в биологии используются еще недостаточно. ...вся литература по хроматографии рассредоточена по многочисленным, часто малодоступным журналам. ... Но опубликование книги, в которой были бы обобщены хотя бы наиболее важные работы в указанной области, мы считаем весьма целесообразным именно сейчас». Главной практической задачей лаборатории тех лет было выделение и очистка радиоактивных материалов - страна участвовала в гонке за ядерное лидерство. А эта книга служила поистине благородной цели – дать толчок развитию мирного приложения хроматографии.

В том же 1953 г. была образована Комиссия по хроматографии при Отделении химических наук «в целях координации научно-исследовательских работ в области хроматографии» (Постановление АН СССР № 32 от 23.01.1953) [5]. В комиссию вошли 20 человек, из ИФХ академик М.М. Дубинин, председатель чл.-корр. АН СССР, д.х.н К.В. Чмутов и ученый секретарь к.х.н Т.Б. Гапон. Тем самым было признано, что лаборатория стала не только лидером изучения хроматографии, но и центром консолидации всех хроматографистов страны. С этого времени история лаборатории хроматографии стала неотделима от истории Комиссии, а с 1964 г. Научного совета АН СССР по хроматографии.

В трудах Комиссии по аналитической химии АН СССР, изданных в 1955 г., есть раздел «Ионообменная хроматография», редактором которого была ст. н.с. Т.Б. Гапон. В разделе представлена работа сотрудников лаборатории – С.А. Александровой, Т.Б. Гапон, Н.В. Филатовой и К.В. Чмутова. В это время Т.Б. Гапон руководила научной группой, которая разработала новый вариант хроматографического метода – адсорбционно-комплексобразовательный. На него были получены ряд авторских свидетельств, и он был внедрен в производство.

В 1957 г. вышел сборник трудов Совещания по применению ионообменной хроматографии в медицинской и пищевой промышленности, подготовленный К.В. Чмутовым и проф. Ф.М. Шемякиным.

В 1960 г. вышла монография А.М. Гурвич и Т.Б. Гапон «Хроматография, ее теория и применение».

К.В. Чмутов всегда уделял большое внимание развитию хроматографического приборостроения. В конце 1950-х - начале 1960-х годов в СССР начали разрабатывать и производить отечественные хроматографы в конструкторских бюро или в службах КИПиА предприятий, чаще всего для своих нужд. Однако для массового применения, не столько для научных, сколько для производственных целей, стране были нужны серийные приборы. Производство их было сконцентрировано в нескольких научно-производственных объединениях, среди них важное место заняло НПО «Химавтоматика». В его состав входило несколько опытно-конструкторских бюро (ОКБА), одним из которых было Дзержинское ОКБА (ДОКБА), игравшее ключевую роль в отечественном приборостроении для всех видов хроматографии. С 1959 г. там разрабатывали отечественные газовые хроматографы. Современное состояние отечественного приборостроения для хроматографии отразила книга К.В. Чмутова «Автоматические приборы в колонном хроматографическом анализе», вышедшая в 1961 г.



Рис. 3.1.4. К.В. Чмутов с сотрудниками лаборатории. Слева направо: А.Я. Пронин, Л.В. Шепетюк, Н.Н. Маторина, К.В. Чмутов, П.П. Назаров, О.Г. Ларионов.

Одной из задач лаборатории и Научного совета была популяризация и научно-техническая пропаганда хроматографии. В 1962 г. К.В. Чмутовым было подготовлено научно-популярное издание «Хроматография». Целью книги было познакомить широкую аудиторию с современным состоянием теории и практики хроматографии, а также представить список литературы для более глубокого изучения вопроса заинтересованными читателями. Среди перечисленных работ значительную долю составляли труды сотрудников ИФХ, особенно по ионообменной и адсорбционно-комплексобразовательной хроматографии – тем темам, которые вела лаборатория хроматографии ИФХ.

Работы сотрудников лаборатории не ограничивались упомянутыми видами хроматографии. Под руководством К.В. Чмутова велись фундаментальные исследования равновесий, кинетики, динамики сорбции и хроматографии на ми-

неральных и синтетических сорбентах в препаративном и промышленном применении, в условиях интенсивного ведения процессов при больших скоростях и температурах. Эти исследования позволили сформулировать практические рекомендации по режиму очистки нефтепродуктов [6].

В 1972 г. усилиями К.В. Чмутова и его коллег был организован Международный симпозиум по хроматографии в Ленинграде, приуроченный к 100-летию со дня рождения М.С. Цвета. На это мероприятие поистине мирового масштаба съехались 1200 участников. Был подготовлен сборник «Успехи хроматографии» под редакцией чл.- корр. АН СССР К.В. Чмутова и д.х.н. К.И. Сакодынского. Демонстрируя успехи лаборатории хроматографии, была представлена статья Т.Б. Гапон, С.А. Александровой и К.В. Чмутова «Состояние и перспективы адсорбционно-комплексобразовательного хроматографического метода для получения особо чистых веществ». В статье были изложены особенности такой технологии разделения и тонкой очистки, дан обширный литературный обзор и приведены результаты исследований лаборатории, включая две кандидатские диссертации, публикации и ряд монографий авторов.

В 1974 г. в ИФХ был образован Отдел хроматографии, в который вошли, кроме лаборатории хроматографии, лаборатория химии поверхности под руководством выдающегося физикохимика А.В. Киселева (1910–1984), ряд других лабораторий и научных групп. В это время особую важность приобрели исследования А.В. Киселева и О.Г. Ларионова, позднее А.И. Калиничева в области теории хроматографических процессов.

Преемником К.В. Чмутова после его кончины 29 мая 1979 г. стал д.х.н, профессор Олег Георгиевич Ларионов (1932–2013).

В 1980 г. Научный совет под руководством О.Г. Ларионова занимался координацией научно-исследовательских работ в области хроматографии, ведущихся уже более чем в 200 научных учреждениях СССР. В этот период было проведено около 30 всесоюзных конференций и симпозиумов по ионному обмену, жидкостной и газовой хроматографии, хроматографическому приборостроению, по применению хроматографии в промышленности, в биологии и медицине, по анализу неорганических газов, по сорбентам, селективным мембранам, по аналитической химии органических соединений, а также ряд всесоюзных и республиканских семинаров совместно с представителями зарубежных фирм [7]. При О.Г. Ларионове существенно расширились международные связи Отдела хроматографии и Научного совета. В ноябре 1985 г. впервые в СССР, в Ялте был проведен V Дунайский международный симпозиум по хроматографии, в организации и проведении которого принял непосредственное участие Науч-



Рис. 3.1.5.

Ларионов Олег Георгиевич – физикохимик, хроматографист, д.х.н, профессор, председатель Научного совета по хроматографии АН СССР, РАН

ный совет по хроматографии и сотрудники Отдела хроматографии. Симпозиум был признан лучшим в этой серии симпозиумов - он собрал более 600 участников, в том числе 280 иностранных ученых из 16 европейских стран, а также США и Австралии. В 1988 г. успешно прошел Международный симпозиум IUPAC «Химия поверхности, адсорбция и хроматография». На всех этих симпозиумах членом и секретарем оргкомитетов была ученый секретарь Научного совета АН СССР по хроматографии, к.х.н. Л.Н. Коломиец – сотрудник Отдела хроматографии ИФХ АН СССР.

В эти годы Отдел хроматографии Института физической химии АН СССР продолжал исследования в области промышленной хроматографии: исследования кинетического и динамического поведения многокомпонентных нелинейных хроматографических систем, была разработана теория элютивно-вытеснительного метода, позволяющего выделять микропримеси на фоне макроколичеств основного компонента, были разработаны методы разделения и очистки трансплутониевых и редкоземельных элементов.

При Олеге Георгиевиче Ларионове особенно важной стала роль Научного совета в координации и интенсификации работ по хроматографическому приборостроению. К началу восьмидесятых годов остро ощущалось отставание в разработках и нехватка в первую очередь жидкостных хроматографов. Большой проблемой было то обстоятельство, что разработка газовых и жидкостных хроматографов, включая промышленные, проводилась в разных ведомствах – в структуре АН СССР и АН ЭССР, в министерстве приборостроения (ВНИИХром), химической промышленности (НПО «Химавтоматика») и некоторых других ведомствах. При этом наблюдалось колоссальное отставание по темпам производства хроматографов. По состоянию на 1985 г. за рубежом производилось около 10 000 только жидкостных хроматографов в год, а в СССР не более 300, из них 250 в Минприборе, 30 в Минхимпроме и 10–30 в АН СССР. Такие вопросы ставились на заседаниях секции по хроматографическим приборам Научного совета. Ее усилиями к концу восьмидесятых более-менее массовое производство было налажено на нескольких площадках: кроме ДОКБА, который разрабатывал и производил все виды хроматографов, производство жидкостных было налажено в ПО «Научприбор», г. Орел, НТО АН, г. Ленинград, СКБ АН ЭССР, г. Таллин, ОКБА г. Йошкар-Ола (ионные хроматографы).

Научный совет по хроматографии систематически собирал и анализировал данные по выпуску зарубежных хроматографов и материалы международных конференций, симпозиумов, научно-технических публикаций и т.п. для того, чтобы представить хроматографическому сообществу рекомендации по интенсификации разработок в наиболее востребованных направлениях развития хроматографии и хроматографического приборостроения. Например, в 1988 г. после Международного симпозиума по лабораторной и промышленной препаративной хроматографии и проведенного АН СССР Всесоюзного симпозиума по препаративной жидкостной хроматографии (ПЖХ) стал очевиден разрыв в уровне теоретических разработок и полном отсутствии серийно выпускаемых приборов и установок для ПЖХ. На заседании объединенной секции по хро-

матографическим приборам Научно-технического совета Минприбора и Научного совета по хроматографии было принято решение о начале разработки промышленного жидкостного хроматографа для получения и очистки инсулина, ферментов, пептидов, аминокислот и др. биологически активных веществ, а также о разработке специфических сорбентов для этих целей.

Научный совет по хроматографии систематически изучал потребность отечественной науки и промышленности в хроматографических приборах, а также осуществлял научно-техническую пропаганду хроматографии – в виде координации мероприятий по организации семинаров и конференций, публикаций монографий, учебных и методических пособий, научно-популярной литературы по отдельным направлениям или отраслям применения хроматографии. Научный совет также поднимал вопросы повышения уровня подготовки специалистов, включая обучение хроматографическим методам и соответствующему оборудованию.

Научный совет РАН по хроматографии (в последние годы — по адсорбции и хроматографии) прекратил свое существование в 2009 г., в связи с перестройкой системы научных советов РАН в области химии и наук о материалах. Научный совет по адсорбции и хроматографии был преобразован в Секцию по адсорбции и Секцию по физикохимии поверхности, кинетике и динамике обменных процессов Научного совета по физической химии РАН. С этого времени исследования в области хроматографии входят в тематику Научного совета РАН по аналитической химии и Научного совета РАН по физической химии.

Последним мероприятием, организованным и проведенным Научным советом по адсорбции и хроматографии, была Всероссийская конференция «Хроматография - народному хозяйству», которая прошла в апреле 2010 г. в г. Дзержинске.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давыдов А.Т. Роль Е.Н. Гапона в развитии физической химии. Из истории отечественной химии. Х.: Изд-во ХГУ. 1952. С. 186—197.
2. Рачинский В.В. Моя жизнь: Автобиографический очерк. М.: Изд-во МСХА. 1992. 135 с.
3. Сенченкова Е.М. История Научного совета по хроматографии РАН. Рождение Комиссии по хроматографии. 1945—1953 гг. (к 50-летию распоряжения Правительства от 10 июня 1949 г.). Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж.: Изд-во ВГУ, 1999. Вып. 25. С. 8—20.
4. Архив РАН, Ф.393. Оп.1, Д.73.
5. Архив РАН, Ф.2. Оп.6-а, Д.102. Л.1.
6. Ларионов О.Г., Белякова Л.Д. Константин Васильевич Чмутов. История науки и техники. М. 2009. №11. С. 67—69.
7. Материалы Научного совета АН СССР по хроматографии (протоколы заседаний, отчеты и др.).

3.2. История лаборатории хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН

Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Милютин В.В.

История лаборатории хроматографии радиоактивных элементов тесно связана с именем выдающегося ученого члена-корреспондента Академии наук СССР (АН СССР) Константина Васильевича Чмутова (1902—1979), который возглавил созданную в 1950 г. в Институте физической химии АН СССР лабораторию хроматографии.

Создание лаборатории хроматографии связано также с именем заведующего кафедрой физической и коллоидной химии Московской сельскохозяйственной академии им. К.А. Тимирязева профессора Евгения Никитовича Гапона (1904—1950). Он первым не только осознал отставание нашей науки в области хроматографии, но и стал предпринимать конкретные действия по устранению этого отставания. Во второй половине 40-х годов прошлого столетия в нашей стране Е.Н. Гапон был одним из наиболее знающих исследователей в области хроматографии и имел все основания для объективных суждений о состоянии этих исследований в отечественной науке. Понимая важность развития хроматографии как для фундаментальной науки, так и для практического ее использования в различных отраслях народного хозяйства, особенно в военно-промышленном производстве, он обратился с соответствующей докладной запиской в правительственные инстанции. В этой записке Е.Н. Гапон приводил доводы о необходимости неотложной ликвидации отставания в разработке такой важной проблемы. Весь комплекс этих вопросов обстоятельно прорабатывался на уровне Совета Министров СССР. В итоге 10 июня 1949 г. появилось распоряжение СМ СССР за № 8402, обязывающее различные министерства и Академию наук развернуть изучение и использование метода адсорбционной хроматографии в научных интересах и для решения ряда производственных задач в различных областях народного хозяйства.

В соответствии с этим распоряжением Академии наук предлагалось создать специальную лабораторию для фундаментальных исследований хроматографии. Возглавлявший в то время Академию наук президент Сергей Иванович Вавилов (1891—1951) не мог не согласиться с мнением Е.Н. Гапона о необходимости развертывания работ по изучению и использованию хроматографии. Хотя зарубежные исследования по атомной энергетике были засекречены, глава нашей академической науки понимал, какую существенную роль сыграл хроматографический метод (и прежде всего его ионообменный вариант) в реализации «Манхэттенского проекта» при выделении в чистом виде продуктов атомного расщепления.

Предписание о создании лаборатории хроматографии в Институте физической химии АН СССР было выполнено сразу же, как только было открыто финансирование, и в 1950 г. лаборатория хроматографии начала свою работу. Для руководства лабораторией был приглашен по совместительству доктор химических наук, профессор Константин Васильевич Чмутов. Студент, а затем преподаватель Московского высшего технического училища им. Н.Э. Баумана К.В. Чмутов в 1932 г. продолжил работу в Военной Академии химиче-

ской защиты (ВАХЗ) на кафедре, руководимой М.М. Дубининым. В 1941 г. К.В. Чмутов защитил докторскую диссертацию и стал профессором по кафедре противохимической защиты, а в 1943 г. сам возглавил кафедру коллоидной химии ВАХЗ. В октябре 1949 г. начальник ВАХЗ дал ему разрешение работать по совместительству в ИФХ АН СССР [1]. Так Константин Васильевич стал и до конца своих дней был заведующим лабораторией хроматографии.

В лаборатории хроматографии проводились фундаментальные исследования равновесия, кинетики, динамики сорбции и хроматографии на ионитах, прорабатывалась техника хроматографического метода разделения элементов, стало осуществляться прикладное использование метода хроматографии. Для решения важнейших задач выделения и очистки радиоактивных изотопов в лаборатории была организована группа, возглавляемая Петром Павловичем Назаровым, в которую вошли Чувелева Энергия Александровна и Маслова Галина Борисовна. В основном, прикладные работы этой группы, так же, как и зарубежные исследования в области атомной энергетики, носили секретный характер. Но в группе проводились также и исследования фундаментального плана.

Основные направления исследований этой группы включали:

- изучение сорбции урана, редкоземельных (РЗЭ) и трансплутониевых элементов (ТПЭ) на комплексообразующих сорбентах;

- разделение РЗЭ на сульфокатионитах с использованием вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ) в присутствии комплексообразующих солей органических кислот;

- изучение физико-химических закономерностей и создание основ моделирования систем ВКХ.

Основным достижением этой исследовательской группы была разработка технологии выделения прометия-147 и внедрение ее на химкомбинате «Маяк». Данная технология используется на химкомбинате до сих пор.

В 1974 г. группа П.П. Назарова была преобразована в лабораторию хроматографии радиоактивных элементов. Численный состав лаборатории был увеличен за счет приема молодых специалистов.



Рис. 3.2.1.
Чл.-корр. АН СССР, заслуженный деятель науки и техники
Константин Васильевич Чмутов
(1902–1979)



Рис.3.2.2. Д. х. н., профессор,
доктор хим. наук, профессор
Петр Павлович Назаров
(1915–1990)



Рис. 3.2.3.
К.х.н. Маслова Г.Б.



Рис. 3.2.4.
К.х.н. Чувелева Э.А.



Рис. 3.2.5. Лаборатория хроматографии радиоактивных элементов, 1974 г.
Слева направо: нижний ряд - м.н.с., к.х.н. Чувелева Э.А., зав.лаб., д.х.н. Назаров П.П.,
м.н.с., к.х.н. Маслова Г.Б.; верхний ряд - лаборант Сухинина Н.А., инженер Белов В.В.,
стажер-исследователь Фирсова Л.А., м.н.с. Гелис В.М., м.н.с. Харитонов О.В.,
м.н.с. Коршунова С.П.

В лаборатории хроматографии радиоактивных элементов проводятся работы по разделению, очистке и выделению в чистом виде радиоактивных изотопов, используемых в народном хозяйстве, в основном, с использованием метода вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ).

В лаборатории осуществляются фундаментальные теоретические и экспериментальные исследования в области ионообменной хроматографии. Проводится изучение основных закономерностей хроматографического разделения в условиях воздействия ионизирующих излучений. Создан принципиально но-

вый высокоэффективный хроматографический метод разделения РЗЭ и ТПЭ, в том числе микро- и макроколичеств радионуклидов, с использованием подвижных интеркаляторов - цветных металлов, меняющих порядок вымывания относительно РЗЭ и ТПЭ в зависимости от состава элюента.

Важнейшей проблемой, возникающей при переработке высокоактивных растворов радиохимического производства с помощью ВКХ, является воздействие высоких радиационных полей на элюент и сорбент. Радиолитическое газовыделение повышает сопротивление колонн при элюировании и может приводить к разрывам слоя сорбента и его локальному осушению. Разрушение сорбента и элюента под действием радиации может существенно снижать производительность хроматографических процессов. Работы в лаборатории хроматографии радиоактивных элементов проводятся с учетом этих особенностей.

Основная тематика работ лаборатории хроматографии радиоактивных элементов - Хроматографические методы выделения радионуклидов плутония, америция, прометия, цезия и стронция и др. На основе лабораторных исследований были разработаны, опробованы и использованы на предприятиях атомной промышленности способы выделения и очистки радионуклидов ^{244}Cm , $^{241,243}\text{Am}$, ^{147}Pm , ^{90}Sr , ^{151}Sm из растворов отработавшего ядерного топлива (ОЯТ); ^{252}Cf , ^{249}Bk , ^{153}Gd из облученных мишеней [2–9].

Разработан и использован в промышленности новый способ выделения ^{241}Am из диоксида плутония (Pu (IV)), в котором сорбент ВП-1АП заменен на более эффективный – бифункциональный катионит с фосфоновыми и сульфогруппами Purolite S-957. Это позволило снизить концентрацию азотной кислоты при сорбции Pu (IV) с 7 до 3 моль/л. Примеры выделения долгоживущих радионуклидов сорбционными методами (цезий-137, стронций-90, изотопы урана, тория, плутония и др.) приведены в [10–13].

Все разработанные способы прошли успешные производственные испытания на ФГУП ПО «Маяк» в г. Челябинск-65, Научно-исследовательском институте атомных реакторов (НИИАР) г. Димитровград, Физико-энергетическом институте (ФЭИ) г. Обнинск, многие из которых внедрены в производство на предприятиях отрасли.

В 1989 г. к лаборатории хроматографии радиоактивных элементов была присоединена станция переработки радиоактивных отходов корпуса радиохимии Института физической химии (ИФХАН). Объединённую лабораторию возглавил тогда еще кандидат химических наук Владимир Меерович Гелис.

Лаборатория хроматографии радиоактивных элементов участвует в реализации проектного направления «Прорыв». В инициированной государственной компанией «Росатом» и реализуемой в настоящее время программе «Прорыв» предполагается трансмутация радионуклидов америция в реакторе на быстрых нейтронах с использованием низкотридного топлива с включенными в него радионуклидами америция. Это по-



Рис. 3.2.6. Д.т.н., профессор, Гелис Владимир Меерович (1945–2014)

зволит решить проблему обращения с радионуклидами америция как одного из наиболее токсичных элементов, образующихся при облучении ядерного топлива.

Так как содержание кюрия и америция в перерабатываемых растворах незначительно по сравнению с количеством РЗЭ, целесообразно сначала проводить «грубую» очистку с накоплением фракций кюрия и америция, а затем «глубокую» очистку накопленных фракций кюрия-америция (аффинаж). По существующему ТУ – 95-7201-76: МЭД (мощность эквивалентной дозы γ -излучения) $< 6,45 \cdot 10^{-11}$ А/кг на г $\text{AmO}_2 = < 0,1\%$ по активности (10^{-3} - 10^{-5} % вес. в зависимости от времени выдержки). Таким образом, содержание $^{154,155}\text{Eu}$ в америции не должно превышать 10^{-5} мас. %.

Экспериментальная проверка выделения и разделения кюрия и америция из концентратов радиоактивных РЗЭ, полученных после переработки ОЯТ, проводили на ФГУП «ПО «Маяк». В результате получено 2,5 л фракции обогащенного кюрия с чистотой по кюрию не менее 94%. Общее количество кюрия в обогащенной фракции около 9 г, что составляет около 64 % от общего содержания кюрия. Выделено 8 л фракции обогащенного америция с содержанием $^{241,243}\text{Am}$ – около 65 г, в которой примесь $^{154,155}\text{Eu}$ составляет менее 0,1 % по активности, а кюрия - менее 0,8 % по массе.

Лаборатория участвует в международном проекте совместно с Францией и Италией, в котором предполагается выделение ^{144}Ce активностью до 300 тыс. кюри, диоксид которого используется как антинейтринный генератор (ANG) празеодима (^{144}Pr).

Другим важным направлением работ лаборатории хроматографии радиоактивных элементов является создание технологий переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) низкого и среднего уровня активности.

Для переработки ЖРО разработаны уникальные мембранно-сорбционные схемы, включающие ультра- и микрофльтрационные установки на основе металлокерамических мембран с размером пор 50-200 нм.

Созданы пилотные установки, которые были испытаны для очистки вод спецпрачечных и трапных вод Курской АЭС, высокосолевых ЖРО ФГУП «Звездочка» в городе Северодвинске, вод спецканализации химико-металлургического завода ФГУП «ПО «Маяк». Технология с использованием металлокерамических мембран легла в основу проекта промышленной установки очистки ЖРО низкого и среднего уровня активности производительностью до 150 000 м³/год, строящейся на ФГУП «ПО «Маяк».

Сконструирована и изготовлена пилотная установка для очистки альфа-содержащих ЖРО на ФГУП «ПО «Маяк» с использованием трубчатых ультрафилтрационных керамических мембран. Степень извлечения альфа-радионуклидов составила 99,99%.

В лаборатории хроматографии радиоактивных элементов также разрабатывается тема: Синтез и применение неорганических ионообменных материалов.

Отсутствие промышленного выпуска неорганических сорбентов с высокими сорбционно-эксплуатационными характеристиками привело к созданию еще одного направления - синтез неорганических сорбентов.

1. Разработаны методы синтеза сорбентов на основе ферроцианидов переходных металлов и смешанных оксидов марганца (III, IV), обладающих повышенными сорбционно-селективными характеристиками по отношению к радионуклидам цезия (^{137}Cs) и стронция, соответственно.

2. Создана опытная установка для синтеза неорганических сорбентов различного типа.

3. Разработана уникальная технология извлечения ^{137}Cs из рафинатов пурекс-процесса с использованием неорганического сорбента ФС-10, работающая в многоциклическом режиме сорбция-десорбция-регенерация. Технологический процесс включает в себя следующие стадии:

- подготовку исходного раствора (корректировка кислотности, введение гидразин-нитрата;
- сорбцию ^{137}Cs на сорбенте ФС-10;
- десорбцию ^{137}Cs 5–10 колонными объемами 6–10 моль/л HNO_3 ;
- регенерацию сорбента раствором состава, моль/л: NaNO_2 — 18 г/л, KNO_3 — 40 г/л, pH 6–8;
- упаривание десорбата ^{137}Cs до получения сухой соли $^{137}\text{CsNO}_3$.

Действующая на ФГУП «ПО «Маяк» установка производительностью 500 000 Ки/год полностью обеспечивает потребность мирового рынка в радионуклиде ^{137}Cs . С использованием данной технологии, начиная с 1988 г. по настоящее время, переработаны десятки тысяч кубометров производственных растворов и выделено несколько десятков миллионов кюри ^{137}Cs в виде азотно-кислых десорбатов и солей цезия высокой степени чистоты.

При переработке ЖРО для очистки высокосолевых техногенных растворов от радионуклидов ^{137}Cs наиболее эффективны композиционные сорбенты на основе ферроцианидов переходных металлов типа НЖС и МЖС, ресурс которых составляет 60–80 тыс. колонных объемов. Ресурс синтетических и природных цеолитов на порядок, а сульфокатионита КУ-2х8 — на два порядка ниже этих значений.

Что касается очистки от радионуклидов стронция, то применительно к техногенным растворам наиболее перспективными являются синтетические оксигидратные сорбенты на основе диоксида марганца. При переработке ЖРО, содержащих стронций, ресурс работы колонн с сорбентами на основе диоксида марганца на порядки превышает ресурс колонн с ионообменными смолами, природными и синтетическими цеолитами и оксигидратами титана и циркония.

С 2014 г. заведующим лабораторией хроматографии радиоактивных элементов является доктор химических наук Виталий Витальевич Милютин.

Радиохимическое направление хроматографии успешно продолжается и развивается в лучших традициях, заложенных Константином Васильевичем Чмутовым, Петром Павловичем Назаровым, Владимиром Мееровичем Гелисом.



Рис. 3.2.7
Д.х.н. Милютин В.В.



Рис. 3.2.8 Лаборатория хроматографии радиоактивных элементов, 2015 г.

Слева направо: сидят – в.н.с., д.х.н. Харитонов О.В., лаборант Полякова Н.И., зав.лаб. Милютин В.В., техник Каминская Т.А., м.н.с. Кононенко О.А., м.н.с. Кудрявцева С.П.; стоят – инженер Круглов М.В., н.с. Некрасова Н.А., инженер Леонов Н.Б., аспирант Каптакhov В.О., нач.станции РАО, ст.н.с. Козлитин Е.А., н.с. Белов В.В., слесарь Круглов А.В., ст.н.с., к.х.н. Фирсова Л.А.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сенченкова Е. М. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т.3. Вып.2. С.122–139.
2. Маслова Г.Б., Гелис В.М., Полякова Н.И. и др. // Радиохимия. 2000. Т.42, № 2. С.150.
3. Гелис В.М., Маслова Г.Б., Чувелева Э.А. // Радиохимия. 1998. Т.40, №1. С.55.
4. Харитонов О.В., Чувелева Э.А., Гелис В.М., Фирсова Л.А. // Радиохимия. 1998. Т.40, №2. С.132–135.
5. Харитонов О.В., Чувелева Э.А., Фирсова Л.А. // Радиохимия. 1998. Т.40, №2. С.125.
6. Харитонов О.В., Чувелева Э.А., Гелис В.М., Фирсова Л.А. // Радиохимия. 1998. Т.40, №1. С.60–63.
7. Харитонов О.В., Милютин В.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А., Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Яковлев Н.Г., Фадеев С.В. // Вопросы радиационной безопасности. 2016. № 3. С.52–60.
8. Фирсова Л.А., Чувелева Э.А., Харитонов О.В., Назаров П.П. // Радиохимия. 1990. Т.32, №4. С.79–83.
9. Фирсова Л.А., Чувелева Э.А., Харитонов О.В. // Радиохимия. 1996. Т.38, №5. С.434–437.
10. Милютин В.В., Гелис В.М., Дзекун Е.Г., Малых Ю.А. // Радиохимия. 1995. Т.37, №1. С. 92–94.
11. Маслова Г.Б., Кудрявцева С.П., Гелис В.М., Козлитин Е. А., Полякова Н.И. // Радиохимия. 1995. Т.37, №5. С.465–469.
12. Некрасова Н.А., Кудрявцева С.П., Милютин В.В., Чувелева Э.А., Фирсова Л.А., Гелис В.М. // Радиохимия. 2008. Т.50, №2. С.156–157.
13. Некрасова Н.А., Кудрявцева С.П., Милютин В.В., Чувелева Э.А., Фирсова Л.А., Гелис В.М. // Радиохимия. 2008. Т.50, №2. С.154–155.

3.3. Развитие хроматографии в Нижнем Новгороде

Крылов В.А.

Непродолжительное пребывание М.С. Цвета в Нижнем Новгороде в 1916–1917 гг. обозначило точку отсчета для истории хроматографии в регионе. Развитие этого метода в Нижнем Новгороде связано как с важными теоретическими разработками, так и со значительными практическими достижениями. Несколько независимых школ внесли свой вклад в разные области аналитической химии. Исследования в сферах капиллярной хроматографии, анализа нефтепродуктов, высокочистых веществ и металлоорганических соединений получили мировую известность.

В истории науки много случаев, когда открытия опережали свое время. Они были почти неизвестны современникам, их не понимали и не могли оценить. И только через многие годы эти открытия становились известными и находили применение. Такова была судьба хроматографии, предложенной в начале XX века русским ученым Михаилом Семеновичем Цветом (1872–1919) – известным ботаником, физиологом и биохимиком растений.

М.С. Цвет работал в Нижнем Новгороде в 1916–1917 гг., во время Первой мировой войны, когда Варшавский политехнический институт был эвакуирован и включен в состав нижегородского Народного университета. Не ограничиваясь педагогической работой, М.С. Цвет вместе с будущим ректором университета – преподавателем зоологии Д.Ф. Синициным участвовал в обсуждении создания «Общества естествоиспытателей». Ими была предложена программа развития науки в Нижнем Новгороде, в которой основное внимание уделялось связи фундаментальных исследований с практическими задачами. На первом этапе предусматривалось проведение мероприятий, направленных на распространение научных знаний среди широких слоев местного населения. В своей статье «К вопросу об учреждении Нижегородского общества естествоиспытателей» в газете «Нижегородский листок» М.С. Цвет подчеркивал, что новое общество может стать связующим звеном между научными организациями и тем самым сплотит все научные силы края [1].

Располагая опытом преподавания курса сельского хозяйства в Варшавском ветеринарном институте, М.С. Цвет видел перспективу организации подобных курсов и в Нижнем Новгороде. Он составил учебный план, рассчитанный на четырехгодичное обучение, список преподавательского состава, предварительную смету и принял участие в составлении проекта устава курсов. Таким образом, М.С. Цвет фактически явился одним из основателей Нижегородского сельскохозяйственного института, который был открыт в 1930 г. на базе агрономического факультета университета.

М.С. Цвет пытался создавать базу и для экспериментальных исследовательских работ. Так, профессор университета С.А. Карпов рассказывал Д.А. Вяхиреву, что видел в ботаническом кабинете оборудование для опытов по хроматографии [2].

Именно в период работы в Нижнем Новгороде М.С. Цвет рассматривался в числе возможных кандидатов на Нобелевскую премию. Так, эксперт ван Висселинг писал в Стокгольм: «В ответ на Ваше письмо имею честь поставить Вас в известность, что из исследований по фитохимии, я отдаю предпочтение профессору Михаилу Цвету из Нижнего Новгорода, ранее из Варшавы, как достойному кандидату на присуждение Нобелевской премии по химии за его исследования по хлорофиллу и другим пигментам» [3].

К сожалению, возможности для научных исследований М.С. Цвета в Нижнем Новгороде все-таки были весьма ограничены, поэтому в 1917 г. он переехал в Юрьев.

Нижегородцы чтят память М.С. Цвета. По предложению и при активной помощи К.И. Сакодынского 1 июня 1994 года на здании Нижегородского университета на ул. Б. Покровской была установлена мемориальная плита (рис.3.3.1).



Рис. 3.3.1

ЛАБОРАТОРИЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ УНИВЕРСИТЕТЕ

Начало современного этапа развития хроматографии в Нижнем Новгороде (тогда – Горьком) относится к 1950 г., когда по инициативе директора НИИ химии И.А. Коршунова при Горьковском государственном университете была организована одна из первых в стране лабораторий газовой хроматографии (ГХ). Ее заведующим назначили Д.А. Вяхирева (рис.3.3.2). В качестве научного консультанта был привлечен известный ученый в области адсорбции, профессор А.А. Жуховицкий, который читал лекции и проводил семинары, посвященные актуальным достижениям в хроматографии. Первыми его слушателями были сотрудники лаборатории Д.А. Вяхирев, А.И. Брук, С.А. Гуглина, А.Ф. Шушунова.

Начальный период работы лаборатории был связан с изучением теоретических основ хроматографического разделения и исследованиями в области аналитического контроля пиролиза и крекинга нефтепродуктов. Под руководством Д.А. Вяхирева был разработан объемно-хроматографический метод [4] и вакуумная ГХ – элюентная хроматография при пониженных давлениях [5]. Многие исследования проводились и публиковались совместно с сотрудниками химических производств гг. Дзержинска и г. Кстово. Такие работы, например, были посвящены контролю производства хлорирования метана, алкилированию бензола пропиленом для получения фенола, анализу товарного хлорвинила и другим проблемам. Для их выполнения собирались самодельные установки, так как промышленное производство хроматографов было налажено только в 1960-е годы.



Рис. 3.3.2.
Д.А.Вяхирев (1909–1984)

17 марта 1960 г. лаборатория хроматографии была реорганизована в Проблемную, перед которой поставили задачи разработки и внедрения в промышленность новых принципов и методов ГХ. Штат лаборатории был увеличен до 20 человек (рис.3.3.3.).



Рис. 3.3.3. Сотрудники Проблемной лаборатории хроматографии. Верхний ряд (слева направо): З.П.Ветрова, П.М.Кордонец, М.Я.Штаерман, Т.Н.Шувалова, В.Я.Абакумов, Т.Л.Миронова, Т.И.Иванова, Ю.И.Пирогова, Л.И.Слюсарева, С.И.Кирш, М.Б.Недошвина. Средний ряд: Л.Е.Решетникова, А.И.Брук, З.А.Дорожкина, Д.А.Вяхирев, М.В.Николаева, П.Д.Медведкова, Н.М.Олефиренко. Нижний ряд: Н.П.Малышев, А.Л.Фельдман

В 1960 г. после успешной защиты Д.А. Вяхиревым докторской диссертации в Горьковском государственном университете (ГГУ) была организована специализация и открыта аспирантура по ГХ. ГГУ стал одним из первых ву-

зов в стране, готовивших специалистов по хроматографии. Начиная с 1963 г., студенты химического факультета могли пройти специализацию по хроматографии под руководством Д.А. Вяхирева и А.Ф. Шушуновой. Подготовленное ими учебное пособие руководителей переиздавалось трижды и внесло существенный вклад в отечественное хроматографическое образование.

В 1960-е годы лаборатория разработала теоретические основы получения чистых органических соединений методом препаративной ГХ. В частности, были получены хроматографически чистые нормальные углеводороды C_1 – C_4 и изомерные углеводороды C_4 . Эту работу успешно продолжил новый заведующий лабораторией Н.Т. Карабанов. Под его руководством были аттестованы методики определения примесей в углеводородах C_1 – C_4 и организован выпуск государственных стандартных образцов состава второго разряда и многокомпонентных газовых смесей для градуировки аналитического оборудования.

В 1970-е годы для повышения эффективности хроматографического разделения были предложены модифицированные адсорбенты, коллоидные неподвижные фазы, фазы на основе жидких кристаллов и бинарные фазы переменной емкости (БФПЕ). Исследования проводили при активном участии М.С. Вигдергауза и Я.И. Яшина [6–9].

С 1978 г. лаборатория хроматографии проводила совместно с лабораторией особо чистых элементоорганических соединений (ОЧ ЭОС, руководитель Зорин А.Д.) теоретические и практические исследования по анализу ЭОС II–VI групп периодической системы и разрабатывала методики эффективного концентрирования примесей [10,11].

Работа лаборатории способствовала организации в г. Дзержинске Опытного-конструкторского бюро автоматики (ОКБА) по разработке и выпуску отечественных хроматографов марки «Цвет» и другой аналитической аппаратуры.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ЦНИЛХИ

Хроматографические исследования в аналитической лаборатории Центрального научно-исследовательского института лесохимической промышленности (ЦНИЛХИ) были связаны с разработкой методик ГХ для контроля технологических процессов в лесохимической и целлюлозно-бумажной промышленности, оценки качества выпускаемой продукции и контроля загрязнений окружающей среды. Лабораторией руководил Ю.В. Водзинский, в числе сотрудников были Л.В. Косюкова, В.С. Дунаев, А.Л. Бомштейн, Ю.В. Горшков, В.Е. Медянцеv. Созданию методик предшествовало изучение состава экстрактивных веществ древесины хвойных и лиственных пород и продуктов их переработки. В лаборатории ЦНИЛХИ разработаны методики ГХ-определения жирных и смоляных кислот в природных смолах и таловых продуктах [12]. В состав экстрактивных веществ также входят нейтральные соединения: углеводороды, спирты, альдегиды и сложные эфиры. С использованием колоночной жидкостной хроматографии (ЖХ) были разработаны методики выделения и группового разделения экстрактивных веществ. Это позволило получить со-

единения в индивидуальном состоянии и определить индексы их удерживания для неподвижных фаз различной полярности [13]. Также были разработаны методики ГХ-определения высокомолекулярных веществ – растительных стероидов и бетулина, содержащихся в продуктах переработки древесины.

Проведенные исследования легли в основу ГОСТа по анализу лесохимической продукции [14]. Разработанные в ЦНИЛХИ методики ГХ-контроля окружающей среды нашли широкое применение на предприятиях лесохимического производства и продолжают использоваться в настоящее время. Так, не потеряла своего значения методика высокочувствительного определения терпеновых углеводов в сточной и природной воде с концентрированием примесей в равновесной паровой фазе [15].

ЛАБОРАТОРИЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

В 1963 г. в Горьком было открыто первое академическое учреждение – Лаборатория стабилизации полимеров АН СССР, из которой впоследствии выросли Институт металлоорганической химии (ИМХ) им. Г.А. Разуваева РАН и Институт химии высокочистых веществ (ИХВВ) им. Г.Г. Девятовых РАН. Одной из задач лаборатории было получение металлоорганических соединений. При этом эффективность работы химика-синтетика определяется возможностью установить индивидуальность полученного соединения, природу примесей в нем, тип функциональных групп, а также сделать аргументированное заключение о его строении. Для решения указанных задач в Лаборатории стабилизации полимеров АН СССР была создана специальная группа, а в ИМХ РАН – лаборатория физико-химических методов исследования (ФХМИ) под руководством А.Н. Егорочкина, где одним из методов исследования была хроматография.

В 1966–1967 гг. работа осложнялась из-за нехватки приборов и оборудования, а также ввиду отсутствия сотрудников, имеющих профессиональную подготовку по хроматографии и способных работать с термически неустойчивыми и легко окисляющимися соединениями. Положение улучшилось после прихода в лабораторию Г.Н. Бортникова, который решил проблему недостатка аппаратуры, наладив взаимодействие с Дзержинским филиалом ОКБА, выпускавшим хроматографы серии «Цвет». Вместе с ним к работе приступили Н.П. Макаренко и С.Х. Ратушная, а чуть позже А.Е. Ермошкин и Н.Е. Тюлина (рис.4). Большое число работ было выполнено совместно с известными учеными в области хроматографии Я.И. Яшиным и К.И. Сакодынским [16,17]. В результате такого содружества к 1970-м годам хроматографическая группа приобрела хорошую научную репутацию. В частности, к ее работам проявил интерес видный ученый в области хроматографии и адсорбции А.В. Киселев из МГУ [18, 19].

В результате проведенных исследований были установлены особенности межмолекулярных взаимодействий ЭОС, выявлено влияние природы, числа и положения заместителей в молекуле на удерживание соединений, предложены корреляционные уравнения для описания удерживания ЭОС и ряда полифункциональных органических соединений, рассчитаны величины разности дифференциальных молярных энергий Гиббса сорбции для различных функциональных групп.

В настоящее время лаборатория пополнилась молодыми сотрудницами Т.И. Куликовой и Т.А. Ковылиной (Глуховой). Методами исследования ЭОС стали не только ГХ и ВЭЖХ, но и более информативная хромато-масс-спектрометрия [20]. Сочетание методов позволило установить физико-химические закономерности сорбции ЭОС, выяснить влияние молекулярной структуры веществ на параметры хроматографического удерживания органических и элементоорганических соединений [21, 22], а также исследовать химию поверхности пористых полимерных образцов [23, 24]. Методом гельпроникающей хроматографии определено молекулярно-массовое распределение полимеров.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ИХВВ РАН И ННГУ

Хроматография – важный метод анализа высокочистых летучих веществ. Широкое применение в микроэлектронике и волоконной оптике нашли летучие неорганические гидриды, хлориды, фториды и металлоорганические соединения. Допустимое содержание многих примесей в этих веществах лежит в пределах 10^{-6} – 10^{-10} % и определяется требованиями к чистоте получаемых из них важнейших твердотельных материалов [25].

Инициатором применения ГХ для анализа высокочистых летучих веществ был академик Г.Г. Девярых [26]. Исследования развивались в Горьковском государственном университете (ННГУ) и в ИХВВ РАН. В коллектив вошли Н.Х. Аглиулов, А.Д. Зорин, И.А. Зеляев, А.Е.Ежелева, В.В. Лучинкин, В.А. Крылов, Л.С. Малыгина, М.Ф. Чурбанов, И.А. Фещенко и другие.

Анализ высокочистых летучих веществ – это не просто определение очень малых количеств примесей. Фактически это экстремальная задача химического анализа – достижение наименьших пределов обнаружения веществ, которые очень близки по свойствам к основному компоненту, в условиях их высокой химической активности к материалам аппаратуры и вспомогательным веществам [27, 28]. Разработанная методология ГХ-анализа высокочистых летучих химически активных веществ требовала решения целого ряда задач: выбора химически инертных конструкционных и вспомогательных материалов; идентификации загрязнений и установления «ложных» примесей; представительного пробоотбора; достижения низких абсолютных пределов обнаружения примесей; количественного определения веществ, в том числе недоступных в индивидуальном состоянии; подтверждения надежности определения примесей. Консультативную помощь в развитии газохроматографического определения примесей оказывали В.Г. Березкин, М.С. Вигдергауз, В.И. Калмановский, К.И. Сакодынский и Я.И. Яшин [29].

Важным для развития ГХ-анализа в стране явилась разработка в ИХВВ РАН первых отечественных высокоэффективных капиллярных колонок из синтетического кварцевого стекла. В дальнейшем ИХВВ РАН оказал содействие ОКБА в запуске их промышленного производства.

Значительные усилия исследователей были сосредоточены также на разработке систем дозирования агрессивных объектов в хроматографы. Было показано, что определение постоянных газов (кислорода, азота и др.) на уровне 10^{-4} % и ниже осложнено диффузией этих веществ из окружающей среды через уплотняющие

материалы. Решить эту проблему позволили системы дозирования с вакуумными шлюзами. Для удаления воды и кислорода из газа-носителя (He) был разработан метод очистки испарением гелия из жидкого состояния с последующим компримированием в металлический баллон. Близкие результаты по удалению воды дала криофильтрация газа через ткань Петрянова. В результате содержание воды в газе-носителе было понижено до $1 \cdot 10^{-5}$ мол. %, а кислорода – $1 \cdot 10^{-6}$ мол. %.

Идентификацию примесей первоначально проводили чисто хроматографическим методом по временам удерживания веществ на неподвижной жидкой фазе различной полярности [30–32]. Для сужения круга подозреваемых веществ использовали селективные детекторы и проводили избирательные химические реакции до или во время анализа. С конца 1980-х годов идентификацию примесей выполняли методом хромато-масс-спектрометрии. Определение соединений, масс-спектры которых отсутствовали в базах данных, осуществляли по осколочным ионам и квазимолекулярным ионам, образующимся при положительной химической ионизации. Для установления "ложных" примесей разработан оригинальный метод, основанный на использовании данных по равновесию жидкость–пар для вещества основы. Число примесей, обнаруженных в различных летучих веществах, достигло почти шести десятков [33, 34].

Новой областью применения хроматографического метода стал анализ изотоп-обогащенных гидридов ($^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$, $^{30}\text{SiH}_4$, $^{72}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, $^{76}\text{GeH}_4$), необходимых для получения моноизотопного кремния и германия и разработки на их основе квантового компьютера, счетчика нейтрино и эталона массы. Хромато-масс-спектрометрический анализ позволил впервые установить более двадцати примесей, в том числе изобарных по отношению к основе веществ со смещенным изотопным составом [35, 36].

Для определения примесей, недоступных в индивидуальном состоянии, использовали связь чувствительности детектирования с величиной полного сечения их ионизации, взятого из литературных источников или рассчитанного суммированием сечений ионизации атомов, входящих в состав молекул. Обоснованность такого расчета подтверждена корреляционной зависимостью. Погрешность определения коэффициентов чувствительности примесей с использованием полученных корреляционных зависимостей составила 25–35% [36].

Предельные возможности определения примесей в высокочистых летучих веществах всегда интересовали представителей электронной промышленности и волоконной оптики. Поэтому основоположник волоконно-оптических линий связи академик А.М. Прохоров часто посещал аналитическую лабораторию ИХВВ РАН (рис.5). Достигнутые пределы газохроматографического и хромато-масс-спектрометрического обнаружения примесей органического и неорганического характера в высокочистых летучих гидридах, хлоридах и фторидах составили 10^{-6} – 10^{-9} мол. %, что не уступает результатам, полученным за рубежом [33].

Продолжением работ Н.Т. Карабанова и М.С. Вигдергауза явились исследования кафедры аналитической химии ННГУ (зав. кафедрой В.А.Крылов) по использованию бинарных фаз переменной емкости (БФПЕ) в варианте капиллярной хроматографии [34]. В этом методе основной компонент играет роль дополнительной неподвижной фазы, что заметно увеличивает емкость колон-

ки, позволяет вводить большую пробу и резко сужает хроматографические пики веществ, элюирующихся после основного компонента. Метод позволил достигнуть эффективности хроматографической колонки 200 тыс. ТТ/м. Пределы прямого обнаружения примесей были понижены до 10^{-7} – 10^{-8} %.

На кафедре аналитической химии разработано также оригинальное сочетание пробоотбора, концентрирования и хромато-масс-спектрометрического определения [37, 38]. Применение капельного микроэкстракционного концентрирования при объеме экстрагента 1 мкл позволило объединить эти стадии, ускорить проведение анализа и понизить пределы обнаружения алкил-о-фталатов, ароматических и хлорорганических веществ до $1 \cdot 10^{-8}$ – $3 \cdot 10^{-10}$ %. Научный совет по аналитической химии РАН отметил этот результат как крупное достижение 2004 года.

Важное значение для развития хроматографии и изучения ее истории имел визит на кафедру профессора Итару Матсушита (рис.6) из Университета Окаямы – ведущего японского специалиста в области хроматографического анализа пищевых продуктов и автора книги о жизни М.С. Цвета. В ходе обсуждения проблем хроматографического анализа была намечена программа совместных исследований.

Кафедра аналитической химии ННГУ продолжает выпускать специалистов по хроматографии. Многие из выпускников, в том числе А.Я. Яшин, А.Ю. Созин, А.В. Митин, Е.В. Елипашева, П.В. Мосягин, Л.В. Бочкарева, В.В. Нестерова, участвовали в международных и всероссийских конференциях. Аспирант кафедры А.В. Крылов является лауреатом молодежной премии НСАХ 2011 года (рис.7).



Рис.3.3.4. Академик Г.А.Разуваев с сотрудниками лаборатории Н.Е.Тюлиной, А.Е.Ермошкиным и Н.П.Макаренко

В начале 2016 г. Нижегородский государственный университет отметил 100-летие своего основания. И именно 100 лет назад сотрудником университета стал М.С. Цвет. Аналитики Нижнего Новгорода гордятся тем, что Михаил Семенович жил и работал в нашем городе и успешно развивают открытый им хроматографический метод.

Автор выражает благодарность А.В. Гушину, А.Н. Егорочкину, Л.В. Косюковой, Т.И. Куликовой, М.В. Николаевой и З.П. Ветровой за предоставленные материалы.

Рис.3.3.5. Академики
А.М. Прохоров и Г.Г. Девятых
знакомятся с возможностями ГХ-
анализа хлоридов и кислорода,
справа – А.Н. Гурьянов и
В.А. Крылов



Рис.3.3.6. Профессор
И. Матсушита читает лекцию о
жизни и творчестве М.С. Цвета



Рис.3.3.7. Академик
Ю.А. Золотов вручает аспи-
ранту А.В. Крылову диплом
лауреата молодежной премии
2011 года



ЛИТЕРАТУРА

1. Гущин А.В., Емельянов Д.Н., Калинин А.И., Черноруков Н.Г. Выдающиеся ученые-химики Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. Учебно-методическое пособие. Нижний Новгород: ННГУ, 2008. 136 с.
2. Шушунова А.Ф., Кирш С.И., Прусакова И.И. Михаил Семенович Цвет в Нижнем Новгороде // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 10. С. 1110–1116.
3. Сенченкова Е.М. М. С. Цвет – создатель хроматографии. М.: Янус-К, 1997. С. 194.
4. Вяхирев Д.А., Брук А.И., Гуглина С.А. Объемно-хроматографический метод газового анализа // Докл. АН СССР. 1953. Т. 90. № 4. С. 577.
5. Вяхирев Д.А., Комиссаров П.Ф. Вакуумная газовая хроматография // Докл. АН СССР. 1959. Т. 129. № 1. С. 138–140.
6. Vetrova Z.P., Vyakhirev D.A., Karabanov N.T., Maidat-senko G.G., Yashin Ya.I. Gas chromatography on mono-layers of Liquid crystals // Chromatographia. 1975. V. 6. No. 11. P. 643–644.
7. Kirsh S.I., Karabanov N.T., Vigdergauz M.S. Colloid stationary phases containing aerosil // Chromatographia. 1977. V. 10. No. 4. P. 188–190.
8. Ветрова З.П., Карабанов Н.Т., Яшин Я.И. Селективные сорбенты на основе жидких кристаллов макропористых силохромов // ДАН СССР. 1980. Т. 250. № 15. С. 1165–1167.
9. Кирш С.И., Мартынюк Р.Н., Карабанов Н.Т., Вигдергауз М.С. Хроматография в системе газ – коллоид // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 5. С. 865–894.
10. Зорин А.Д., Карабанов Н.Т., Агафонов И.Л., Шушунов Н.В., Ветрова З.П., Сидоров Ю.В., Фещенко И.А., Циновой Ю.Н. Анализ диметилртути методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 2. С. 293–296.
11. Кирш С.И., Тайнов А.В., Кузмичев А.И., Шмуйлович С.М., Карабанов Н.Т. Идентификация примесей в тетраэтилсвинце сочетанием методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 9. С. 1855–1857.
12. Косюкова Л.В., Дунаев В.С. Методика определения жирных и смоляных кислот в природных смолах и таловых продуктах // Химия древесины. 1983. № 3. С. 56.
13. Косюкова Л.В., Хоргуани Т.В. Индексы удерживания дитерпеновых соединений, выделенных из живиц хвойных пород древесины // Журн. аналит. химии. 1989. № 9. С. 81.
14. ГОСТ 21533-76. Продукты лесохимические. Газохроматографический метод анализа. М.: Госстандарт СССР, 1976. 27 с.
15. Косюкова Л.В., Беляева Ю.Л. Газохроматографическое определение сложных эфиров и терпеновых углеводов в сточных водах и природных водоемах анализом равновесной паровой фазы // Журн. аналит. химии. 1978. № 4. С. 794–797.
16. Makarenko N.P., Yashin Ya.I. Analysis of organometallic compounds by liquid chromatography // J. Chromatogr. 1983. V. 257. P. 59.

17. Ermoshkin A.E., Makarenko N.P., Sakodynskii K.I. High-performance liquid chromatography of organometallic compounds // *J. Chromatogr.* 1984. V. 290. P. 377.
18. Bortnikov G.N., Gorbunova L.V., Kiselev A.V., Makarenko N.P., Mamysheva O.N., Yashin Ya.I. Study of the oxidation products of phenolsilicon compounds by the molecular liquid chromatography // *J. Chromatogr.* 1976. V. 116. P. 169–172.
19. Bortnikov G.N., Brevnova T.N., Kiselev A.V., Makarenko N.P., Tcherepennikova N.F., Yashin Ya.I. Liquid chromatography of tert-butyl per-esters of silyl-substituted carboxylic acids on modified adsorbents // *J. Chromatogr.* 1976. V. 124. P. 337–341.
20. Рожков А.В., Басова Г.В., Коршунов А.О., Бочкарев Л.Н., Глухова Т.А., Ильичев В.А. Синтез и люминесцентные свойства функционализированных полинорборненов с борсодержащими фрагментами в боковых цепях // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 8. С. 1949.
21. Куликова Т.И., Макаренко Н.П., Яшин Я.И. Влияние структуры арильных производных элементов IV группы на их удерживание в ВЭЖХ // *Журн. физ. химии.* 2003. Т. 77. № 7. С. 1297.
22. Глухова Т.А., Куликова Т.И., Макаренко Н.П., Федюшкин И.Л., Ланин С.Н. Влияние строения сложных эфиров на термодинамические характеристики адсорбции и хроматографическое удерживание в ВЭЖХ // *Журн. физ. химии.* 2010. Т. 84. № 3. С. 578.
23. Yakovenko M.V., Udilova N.Yu., Glukhova T.A., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Trifonov A.A. Amido rare-earth complexes supported by an ansa bis(amidinate) ligand with a rigid 1,8-naphthalene linker: synthesis, structures and catalytic activity in rac-lactide polymerization and hydrophosphonylation of carbonyl compounds // *New Journal of Chemistry.* 2015. V. 39. No. 2. С. 1083–1093.
24. Шушунова Н.Ю., Арсеньев М.В., Глухова Т.А., Зайцев С.Д., Чесноков С.А. Полимеризация бутилакрилата и бутилметакрилата в присутствии о-хинонметакрилата // *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б.* 2015. Т. 57. № 3. С. 198–208.
25. Девярых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Тенденции в создании материалов на основе высокочистых веществ // *Российский химический журнал.* 1991. № 6. С. 656.
26. Девярых Г.Г., Зорин А.Д., Амелыченко А.М. Хроматографический анализ смесей некоторых летучих неорганических гидридов // *Докл. АН СССР.* 1964. Т. 156. № 5. С. 1105.
27. Krylov V.A. Problems of the analysis of volatile aggressive compounds // Kuss H., Telgheder U., editors. *Modern aspects of analytical chemistry.* Aachen, Mainz, 1997. P. 255–285.
28. Krylov V.A. Peculiarities of analysis of high-purity volatile aggressive compounds // *GIT Labor. J.* 1998. V. 2. No. 2. P. 104–108.
29. Крылов В.А., Березкин В.Г., Чернова О.Ю., Салганский Ю.М., Созин А.Ю. Применение капиллярной газовой хроматографии для анализа высокочистого силана на содержание углеводородов // *Журн. аналит. химии.* 2005. Т. 60. № 9. С. 958–962.
30. Девярых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. 207 с.

31. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Салганский Ю.М. Высококочувствительное газохроматографическое определение примесей углерод- и водородсодержащих веществ в тетрахлориде кремния // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 9. С. 956–961.

32. Девярых Г.Г., Ежелева А.Е., Крылов В.А., Батурина Н.М., Малыгина Л.С., Лазарев В.А. Газохроматографическое определение фосфина в высокочистом моногермане // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 12. С. 2161–2164.

33. Крылов В.А. Анализ высокочистых летучих веществ // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 8. С. 790–802.

34. Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Созин А.Ю., Губинов А.В. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в четыреххлористом углероде высокой чистоты // Масс-спектрометрия. 2009. Т. 6. № 1. С. 31–36.

35. Крылов В.А., Сенников П.Г., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Созин А.Ю., Чупров Л.А., Адамчик С.А., Котков А.П. Молекулярный анализ изотопно-обогащенного $^{28}\text{SiF}_4$ и получаемого из него $^{28}\text{SiH}_4$ // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 7. С. 871–877.

36. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю., Зорин В.А., Березкин В.Г. Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогащенном силане высокой чистоты // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 6. № 4. С. 281–288.

37. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Пылова Е.В., Созин А.Ю., Крылов А.В. Капельное экстракционное концентрирование примесей галогенорганических и ароматических веществ четыреххлористым углеродом // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 11. С. 1132–1136.

38. Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Маткивская Ю.О. Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 4. С. 341–360.

3.4. Научные школы Санкт-Петербурга

*Москвин Л.Н., Родинков О.В.,
Никольский А.Б., Бреслер Л.С.,
Зенкевич И.Г., Карцова Л.А.,
Красиков В.Д.*

Вряд ли можно назвать конкретную дату, с которой начинается отсчет истории хроматографии в каком-либо городе России. Однако Санкт-Петербург в известном смысле является исключением. В своем докладе на II Менделеевском съезде, состоявшемся 22 декабря 1911 г., первооткрыватель хроматографии М.С. Цвет отмечал, что начал разрабатывать этот метод в 1901–1902 гг. Эти годы жизни ученого пришлись на период его работы в Санкт-Петербургском университете, а не в Варшаве [1], а значит, Санкт-Петербург можно считать городом, где зародился метод хроматографии. Основателем Санкт-Петербург-

ской хроматографической школы стал М.С. Цвет. История хроматографии Санкт-Петербурга интересна как именами отдельных ученых, так и достаточно независимыми друг от друга научными школами, работавшими в различных хроматографических областях.

По общему мнению, в Санкт-Петербургской хроматографической школе преемственность просматривается только на отдельных этапах развития хроматографических методов. Ее история интересна именами и результатами деятельности отдельных ученых, работавших в различных областях хроматографической тематики, и созданных ими своих, как правило, достаточно независимых друг от друга научных школ. Наиболее интенсивное развитие хроматографических методов в Ленинграде, как и во всей стране, пришлось на конец 1950-х – середину 1960-х годов.

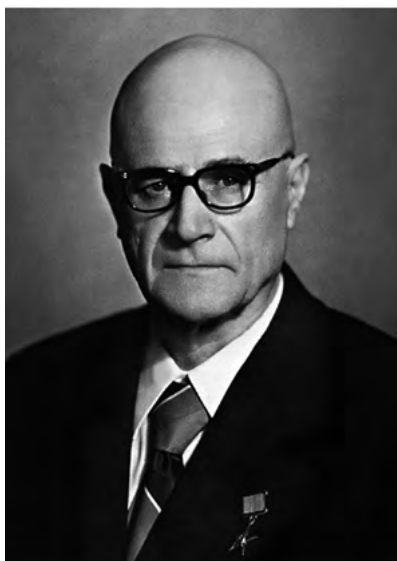


Рис 3.4.1. Б.П. Никольский

Одно из направлений развития хроматографии было связано с разделением ионов металлов и имело непосредственное отношение к созданию атомной промышленности. Реализация отечественного «атомного проекта» потребовала создания технологий получения чистых урана и плутония. К концу 1930-х годов академиком Борисом Петровичем Никольским (1900–1990) [2] была создана теория процессов ионного обмена между растворами и твердыми фазами, которая позже легла в основу теории ионообменной хроматографии и привела к созданию соответствующего препаративного метода разделения. Эти разработки явились для Бориса Петровича логическим продолжением фундаментальных исследований ионного обмена.

К сожалению, большинство работ Б.П. Никольского, посвященных разработке хроматографических ионообменных технологий очистки и выделения урана и плутония, оказалось в закрытых изданиях, недоступных

массовому читателю. Одним из самых значимых изменений в технологии переработки урановых блоков, разработанных под его руководством, было внедрение анионообменного аффинажа плутония, которое позволило исключить большое количество длительных и трудоемких операций по осаждению, сократить расход реагентов, уменьшить объем радиоактивных отходов. В этом процессе использовались аниониты на основе винил-пиридина. О вкладе Б.П. Никольского в методические решения химико-технологических задач можно судить по фрагменту воспоминаний одного из его учеников: «Трудно себе представить, как сложилась бы судьба анионообменного аффинажа плутония, если бы не предложение Бориса Петровича использовать флокулянты для удаления кремниевой кислоты из растворов. Это предложение было принято и дало существенный эффект. После этого проблема применения флокулянтов в радиохимических технологиях выросла в самостоятельное научное направление».

Невозможно представить себе успешную реализацию советского атомного проекта, своевременное создание ядерного оружия и успешное развитие атомной энергетики без работ Б.П. Никольского. В истории развития хроматографии эти работы интересны еще и тем, что они явились первым примером её широкого применения в решении химико-технологических проблем.

Существенный вклад в развитие хроматографических методов разделения внесли радиохимики. Для изучения отдельных радиоактивных изотопов было необходимо решать задачи их выделения из сложных смесей с другими радионуклидами, при этом речь могла идти о радиоизотопах близких по химическим свойствам атомов, таких как редкоземельные и трансурановые элементы. Очевидно, что подобное разделение могут обеспечить только хроматографические методы.

Одним из основоположников препаративных радиохимических методов в хроматографии в нашей стране стал сотрудник Радиевого института АН СССР, доцент кафедры радиохимии Ленинградского университета Борис Константинович Преображенский (1922–1985). Многие исследования в этом направлении были выполнены под его руководством студентами кафедры радиохимии ЛГУ. Разработанный во второй половине 1950-х годов в группе Б.К. Преображенского метод высокоэффективной ионообменной хроматографии позволил, в частности, разделить в одном аналитическом цикле следовые количества всех 14 лантаноидов на катионите КУ-2 (рис.3.4.2) [3]. Еще одной успешно решенной препаративной радиохимической задачей стало разделение радионуклидов As(V), Se, Ge, Te, Sb(V) и Sn (IV), а также Mo, Re и Au в любых сочетаниях на анионите АВ-17 в хлоридной форме (рис.3.4.3.) [4].

Рис 3.4.2. Разделение радионуклидов РЗЭ на катионите КУ-2. Колонка длиной 18 см и диаметром 2 мм, размер частиц катионита 15–20 мкм, градиентное элюирование раствором лактата аммония (от 0,16 до 0,5 моль/л)

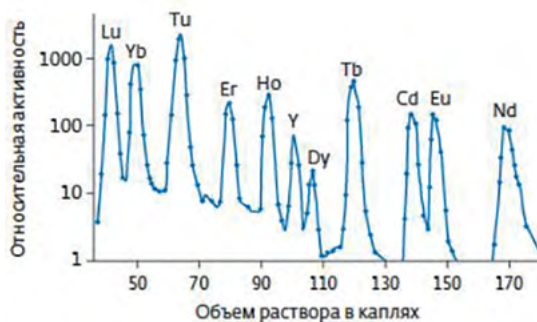
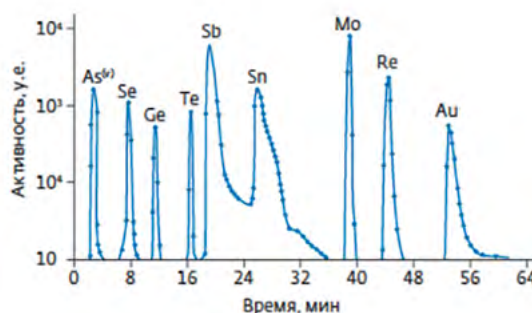
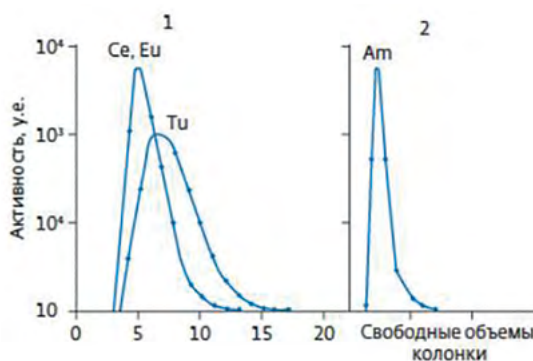


Рис 3.4.3. Разделение As(V), Se, Ge, Te, Sb(V) и Sn (IV) в Cl-форме на колонке с анионитом АВ-17



Не менее важным по значимости достижением стало решение проблемы группового разделения редкоземельных и трансурановых элементов, имеющих близкие ионные радиусы, с помощью препаративной высокоэффективной ионообменной хроматографии. Для этого был использован сильноосновный анионит АВ-17 в водно-спиртовых растворах роданида аммония (рис.3.4.4.) [5]. В этих условиях сначала элюируются все редкоземельные элементы (РЗЭ), а далее, единым пиком, — трансурановые элементы.

Рис 3.4.4. Разделение Ce, Eu, Tu и Am на анионите АВ-17.
1 — элюирование 0,2 М NH₄CNS + 8,6% C₃H₇OH + 0,1 М HCl;
2 — элюирование 0,01 М HCl



Со временем в качестве сорбентов начали применять не только иониты, но и различные полимерные материалы с развитой удельной поверхностью, а сам метод хроматографии был распространен на разделение сложных органических соединений и биологических объектов.



Рис 3.4.5. С.Е.Бреслер

Существенный вклад в этом направлении принадлежит Семёну Ефимовичу Бреслеру (1911–1983) (рис.3.4.5.)

Помимо работ по общей теории хроматографии [6–8], в первой половине 1950-х годов он занимался созданием теории хроматографии поливалентных ионов на полимерных сорбентах [9]. Эти работы позволили ему вместе с Г.В. Самсоновым (1920–1999) разработать препаративный метод очистки стрептомицина. Предложенный Бреслером вариант сорбционного хроматографического разделения вирусов на широкопористых стеклах [10,11] привел к появлению эффективной противогриппозной вакцины и не потерял своей актуальности до настоящего времени.

Дальнейшее распространение принципов ионного обмена на процессы разделения органических ионов на синтетических ионитах было реализовано в работах Георгия Васильевича Самсонова, которые были посвящены разделению и препаративному выделению высокомолекулярных соединений и антибиотиков [12–17]. Эти исследования проводились в Физико-техническом институте АН, в отделе физиологически активных полимеров Института высокомолекулярных соединений АН, и Ленинградском химико-фармацевтическом институте (ныне Санкт-Петербургская химико-фармацевтическая академия). Памяти Г.В. Самсонова посвящена специальная публикация в журнале «Сорбционные и хроматографические процессы» [18].

Широчайший круг интересов в различных областях хроматографии отличал профессора, заслуженного деятеля науки РФ, лауреата Государственной премии РФ Бориса Григорьевича Беленького (1926–2008). Окончив в 1950 г. химический факультет Ленинградского государственного университета (ЛГУ) по специальности «химик-органик» и защитив в 1954 г. кандидатскую диссертацию по органической химии, в 1961 г. он возглавил аналитическую лабора-

торию в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР, где в 1974 г. защитил докторскую диссертацию на тему «Жидкостная хроматография полимеров, биополимеров и их фрагментов». В 1989 г. Борис Григорьевич перешел на работу в Институт аналитического приборостроения, где до 2000 г. руководил лабораторией хроматографии. (рис.3.4.6.)



Рис 3.4.6. Б.Г.Беленький

Б.Г. Беленький – автор более 250 научных работ и 30 изобретений по аналитической химии, хроматографии, капиллярному электрофорезу, аналитической биохимии, аналитической химии полимеров, в том числе четырех монографий, посвященных хроматографии макромолекул и капиллярной жидкостной хроматографии, две из которых опубликованы в Нидерландах и США. Безусловные заслуги Б.Г. Беленького связаны не только с развитием хроматографии и аналитической химии, но и с огромным вкладом в развитие нового для нашей страны направления – научного приборостроения.

Б.Г. Беленький был членом бюро и руководителем секции тонкослойной хроматографии (ТСХ) Научного совета РАН по хроматографии, членом бюро Северо-Западного филиала Научного совета РАН по аналитической химии, членом двух Ученых советов ИАНП РАН, членом редколлегий журналов «Научное приборостроение» (Россия), «BioTechniques» (США) и «The Journal of Microcolumn Separations» (США).

Сотрудниками школы Б.Г. Беленького выполнено несколько циклов пионерских работ, которые принесли широкую известность их авторам в нашей стране и за рубежом.

Под руководством Б.Г. Беленького была разработана динамическая теория ТСХ, которая позволила оптимизировать этот метод. В результате на десять лет раньше зарубежных авторов был предложен метод высокоэффективной микро

тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ), применяемый для экспрессного высокочувствительного анализа липидов, аминокислот и их производных. Этот вариант разделения на специально разработанных и выпускаемых промышленностью ВЭТСХ-пластинках многоразового использования в настоящее время является основным аналитическим методом в более чем 5000 лабораториях Минздрава, Госсанэпиднадзора, Министерства сельского хозяйства, криминалистических и других служб.

Другим направлением развития ТСХ стало ее применение в химии полимеров [19,20]. Было показано, что этот метод можно использовать не только для анализа полимеров и олигомеров различного химического строения с разными наборами примесей, но и для анализа полимеров определенных типов полидисперсности: молекулярно-массовой и композиционной неоднородности, функциональности, геометрической изомерии. Под руководством Б.Г. Беленького были разработаны теоретические основы адсорбции макромолекул на пористых сорбентах и показано, что этот процесс представляет фазовый переход 1-го рода. Исследователи экспериментально подтвердили существование критической энергии и развили метод хроматографических «невидимок», который лег в основу критической хроматографии полимеров. Благодаря этим работам появилась возможность количественно изучать полидисперсность полимеров, которая играет важнейшую роль в их технологии и практическом использовании.

Приоритетное значение имеют работы Б.Г. Беленького и его сотрудников по оптимизации ионообменной хроматографии аминокислот на основе математического моделирования эксперимента путем совместного рассмотрения динамики процесса разделения, ионообменного равновесия и экстраколлоидного детектирования. Основываясь на них, в СКБ АП АН СССР был создан первый отечественный автоматический анализатор аминокислот «ХЖ-1301»(1970). Этот прибор фактически представлял собой высокоэффективный жидкостный хроматограф и не уступал по своим параметрам лучшим зарубежным аналогам, существовавшим в то время. В дальнейшем под руководством Б.Г. Беленького был создан первый отечественный жидкостный хроматограф «ХЖ-1304»(1978).

Б.Г. Беленький и его коллеги добились значительных успехов в области эксклюзионной хроматографии макромолекул и создали приборно-методическую базу этого метода. Ими были разработаны гель-хроматограф «ХЖ-1302» и высокотемпературный гель-хроматограф «ХЖ-1303», микрогель-хроматограф «ХЖ-1309», сорбенты, созданы компьютерные программы интерпретации хроматографических данных при анализе молекулярно-массового распределения полимеров (1969–1995 гг.). Была также продемонстрирована перспективность применения эксклюзионной хроматографии для анализа многотоннажных полимеров, в том числе полиолефинов (с одновременным определением степени их разветвленности), полиэлектролитов, блок-сополимеров, ассоциированных макромолекул, мицелл. Эти анализы внедрены на нескольких заводах синтетического каучука и полиимидов, во многих институтах нашей страны.

В качестве метода высокоэкономичного, экспрессного и ультрачувствительного анализа Б.Г. Беленький и его коллеги развивали капиллярную (микроколо-

ночную) жидкостную хроматографию (КЖХ) [21, 22]. Было показано, что при переходе к микроколонок не только уменьшается расход сорбентов, элюента и размер проб, но и, что характерно для диффузионно-зависимых методов, резко уменьшается время разделения. В то же время, уменьшение диаметра колонок ограничено только объемом экстраколоночных систем хроматографа.

Участники школы Б.Г. Беленького разработали приборно-методическую базу КЖХ: микроколоночные хроматографы с фотометрическим, первым в мире рефрактометрическим («ХЖ-1309»), флуоресцентным («ХЖ-1311»), лазер-индуцированным и амперометрическим детекторами, а также сорбенты и методы упаковки колонок. Подобные хроматографы эффективно используются для суперчувствительного анализа флуоресцирующих производных аминокислот, катехоламинов и других биологически активных веществ в физиологических жидкостях. Помимо этого, Б.Г. Беленький предложил использовать КЖХ для анализа молекулярно-массового распределения полимеров на эксклюзионном микрогель-хроматографе.

Развитие КЖХ в лаборатории Б.Г. Беленького в ИАНП РАН связано с разработкой приборно-методических основ ее прямого наследника – высокоэффективного капиллярного электрофореза (ВЭКЭ) и созданием прибора для ВЭКЭ с чувствительным спектрофотометрическим детектором. ВЭКЭ может применяться в экологическом мониторинге для анализа полинитросоединений и неорганических ионов в воде, а также для фракционирования ДНК в новой фракционирующей среде – растворах линейных полимеров.

Работая над оптимизацией градиентной хроматографии, Б.Г. Беленький обнаружил оптимум разрешения в критической точке колонки, после которой в бесполезной для сепарации части колонки не происходит дополнительного разделения компонентов аналита. При этом оказалось, что критическая длина колонки сильно зависит от молекулярной массы аналита и для белков она составляет несколько миллиметров. Это послужило предпосылкой для перехода от колоночной к высокоэффективной мембранной хроматографии (ВЭМХ). Синтезированные специальные сорбирующие мембраны для ВЭМХ были запатентованы в США и других странах. В этом методе экономятся время, сорбенты, растворители и энергия, поскольку работа ведется при низком и среднем давлении. В настоящее время в созданной Б.Г. Беленьким лаборатории ведутся работы по созданию нового варианта ВЭМХ с электромодуляцией электропроводящих перфузионных мембран. Можно считать, что аналитическая ВЭМХ и препаративная ВЭЖХ при низком давлении – техника будущего.

Значительный вклад в развитие хроматографических методов принадлежит заведующему кафедрой аналитической химии химического факультета СПбГУ, профессору, заслуженному деятелю науки РФ Леониду Николаевичу Москвину. Имя Л.Н. Москвина связано с созданием экстракционной хроматографии, непрерывной двумерной хроматографии, экспрессного радиохимического хроматографического анализа и, конечно же, жидкостно-газовой хроматографии (ЖГХ). Открытие ЖГХ явилось важнейшей предпосылкой обоснования возможности хромато-мембранного массообменного процесса.



Рис 3.4.7. Л.Н.Москвин

Л.Н. Москвин начал свою профессиональную деятельность в Радиовом институте им. В.Г.Хлопина (РИАН) после окончания кафедры радиохимии химического факультета ЛГУ (рис. 3.4.7.). В 1966 г. он защитил кандидатскую диссертацию «Развитие метода распределительной хроматографии и его применение в радиохимии».

Его по праву можно считать одним из основоположников метода обращенно-фазовой жидкостно-жидкостной (экстракционной) хроматографии [23]. При разработке этого метода Л.Н. Москвин впервые обосновал преимущества и предложил методику получения блочных компактных, или, в соответствии с современной терминологией, монолитных сорбентов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) [24].

В 70-е годы прошлого века параллельно в Научно-исследовательском технологическом институте (НИТИ) и в РИАН под руководством Л.Н. Москвина были сформулированы теоретические основы и нашла свое практическое воплощение аналитическая непрерывная двумерная хроматография как с жидкой, так и с газовой подвижными фазами [25, 26]. Основное достоинство этого метода – возможность непрерывного получения хроматографической информации о составе анализируемой среды, что особенно важно для контроля за быстротекущими процессами на объектах атомной энергетики [27]. В те же годы в НИТИ был разработан метод экспрессного хроматографического радиохимического анализа, основанный на сочетании последовательного сорбционного выделения радионуклидов из анализируемой пробы и измерения радиоактивного излучения сорбента [28]. Для реализации этого метода, в основном, использовались композиционные блочные монолитные сорбенты на основе ПТФЭ и неорганических ионитов.

В начале 80-х годов в НИТИ был реализован новый и, с точки зрения общепринятых представлений, парадоксальный вариант хроматографического процесса – жидкостно-газовая хроматография (ЖГХ) [29]. В этом методе подвижной фазой является жидкость, а стационарной фазой – газ, находящийся в порах не смачиваемого водой пористого сорбента (ПТФЭ) [30].

Приблизительно через год после появления первых публикаций Москвина об открытии ЖГХ без ссылок на эти работы было опубликовано краткое сообщение Гиддингса и Майерса [31], в котором авторы теоретически предсказывали более высокую эффективность ЖГХ по сравнению с традиционными вариантами хроматографии. В настоящее время наиболее востребованным является фронтальный вариант ЖГХ как средство выделения растворенных в водных растворах газообразных и легколетучих веществ с их последующим газохроматографическим определением [32].

Разработка метода ЖГХ, как уже отмечалось, привела Л.Н. Москвина и его сотрудников к созданию нового хромато-мембранного массообменного процесса (ХМП), основанного на сочетании принципов хроматографических и мембранных методов разделения в системах жидкость – жидкость или жидкость – газ [33–38]. ХМП может быть реализован при любом сочетании флюидных фаз, при этом в зависимости от того, какая из фаз является отдающей, а какая поглощающей, возможен целый ряд хромато-мембранных методов разделения: жидкостная экстракция, газовая экстракция и обратный последнему жидкостная абсорбция. Несмотря на общность принципов, каждый из этих методов имеет свою специфику и свои области применения. Основная область применения первых двух методов - концентрирование и выделение из водных растворов наиболее распространенных органических веществ - загрязнителей гидросферы: нефтепродуктов, фенолов и др. [39].

Газовая хроматография, безусловно, является одним из наиболее эффективных методов разделения и анализа в органической химии. В 1970 г. на химическом факультете ЛГУ была организована лаборатория газовой хроматографии, ставшая одной из первых в вузах страны, под руководством доктора химических наук, профессора кафедры органической химии Бориса Вениаминовича Иоффе (1921–1997). Впоследствии эта лаборатория ЛГУ стала одним из ведущих исследовательских и учебных центров в своей области. Следует отметить, что главная особенность органического анализа, в отличие от других областей применения хроматографии, – это широчайшее разнообразие объектов, хроматографических методов и характеров решаемых задач. Поэтому позиционирование лаборатории газовой хроматографии как части кафедры органической химии объясняет широкую тематику работ ее сотрудников. В рамках научной школы Б.В. Иоффе было подготовлено более 30 кандидатов и 5 докторов наук.

Борис Вениаминович являлся крупнейшим специалистом в области инструментальных физических методов для исследования органических соединений. Помимо большого внимания, которое он уделял применению методов оптической спектроскопии (УФ и ИК), ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H и ^{13}C и масс-спектрометрии, существенный вклад был сделан в развитие газохроматографического анализа.

Одно из основных направлений научной деятельности лаборатории (начало 1970-х годов) относится к газохроматографическому паровоздушному анализу (ПФА), причем этот термин был предложен Б.В. Иоффе в качестве русского аналога английского *head-space analysis*. Благодаря проф. Александру Григорьевичу Витенбергу ПФА превратился из способа подготовки проб, как его до сих пор представляют в зарубежной научной литературе, в самостоятельный раздел хроматографического анализа с разработанной теорией и многочисленными практическими приложениями. Развитие ПФА к началу 1980-х гг. привело к публикации монографий Б.В. Иоффе, А.Г. Витенберга: «Газовая экстракция в хроматографическом анализе» (Химия, СПб, 1982) и *Head-Space Analysis & Related Methods in Gas Chromatography* (Wiley, 1984).

Еще одно научное направление лаборатории газовой хроматографии ЛГУ, над которым с середины 1970-х годов работали Б.В. Иоффе, В.А. Исидоров и И.Г. Зенкевич, было связано с хромато-масс-спектрометрической идентификацией следов органических соединений в атмосфере [40–44]. Развитие этих исследований позволило определить летучие компоненты вулканических выбросов и биогенные компоненты атмосферного воздуха [45]. Впоследствии В.А. Исидоров некоторое время даже позиционировал органическую химию атмосферы как самостоятельную научную дисциплину.

Научные интересы доктора химических наук, профессора Игоря Георгиевича Зенкевича сместились в область совершенствования методов и алгоритмов хроматографической и хромато-спектральной идентификации органических соединений. В 1984 г. И.Г. Зенкевич предложил [46] новую систему хроматографических индексов удерживания, объединяющую известные системы логарифмических (Ковача) и линейных индексов. Применение таких индексов увеличивает воспроизводимость параметров удерживания как в газовой, так и в высокоэффективной жидкостной хроматографии [47–50]. Весьма важной задачей является расчет индексов удерживания соединений, еще не охарактеризованных экспериментальными значениями этих параметров, с использованием иной доступной справочной информации и различных подходов [51–55]. Среди многочисленных работ И.Г. Зенкевича (автор более 550 научных публикаций) следует также отметить исследование особенностей разделения термически нестабильных соединений [56,57], а также новые варианты количественного анализа [58,59].

Среди сотрудников лаборатории газовой хроматографии ЛГУ широтой интересов и разнообразием научных направлений и методов отличаются работы группы доктора химических наук, профессора Людмилы Алексеевны Карцовой. К ним относятся использование в качестве компонентов хроматографических фаз таких соединений как краун-эфиры, циклодекстрины и фуллерен C₆₀ [60], применение реакционной газовой хроматографии для решения экологических проблем [61,62], разработка способов синтеза монокристаллических сорбентов/колонок [63], а также применение современных хроматографических способов разделения для решения медико-биологических задач [64,65].

К сожалению, дальнейшая судьба лаборатории газовой хроматографии, несмотря на все ее достижения, оказалась печальной. В результате реорга-

низации всей структуры СПбГУ – преобразования химического факультета в Институт химии, замены лабораторий в составе различных кафедр так называемыми «Ресурсными центрами» с соответствующим реформированием штатов сотрудников и т.д. – с 2014 г. лаборатория газовой хроматографии без каких-либо комментариев со стороны руководства вуза исчезла из структуры Института химии. Тем не менее, традиции лаборатории и сегодня продолжают профессора И.Г. Зенкевич, Л.А. Карцова, их аспиранты и студенты.

Такая же участь выпала и на долю второй ленинградской лаборатории газовой хроматографии в Институте высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН). Отсутствие финансирования в 1990-е годы закономерно повлекло за собой невозможность приобретения современного оборудования, сокращение числа сотрудников и фактически ее «растворение» в существующей до настоящего времени аналитической лаборатории.

Тем не менее, следует подчеркнуть, что история хроматографии в Санкт-Петербурге далеко не исчерпывается достижениями только двух лабораторий. Целая плеяда петербургских исследователей продолжает свое научное служение этому разноплановому и поистине уникальному методу разделения и анализа.

Например, сотрудником кафедры аналитической химии ЛГУ доктором химических наук, профессором Олегом Васильевичем Родинковым развито теоретическое обоснование условий существования ранее упомянутой хроматографической системы «подвижная жидкая фаза – стационарная газовая фаза – несмачиваемый твердый адсорбент» (ЖГХ). Помимо этого, создана физико-химическая модель удерживания летучих веществ в этой системе [66, 67]. Полученные результаты нашли отражение в кандидатской диссертации О.В. Родинкова «Разработка методических основ жидкостно-газовой распределительной хроматографии».

Другое направление работ О.В. Родинкова связано с изучением закономерностей обменных процессов в системе «жидкость-газ» и развитием теоретических основ. Им разработано математическое описание стационарных и переходных режимов для прямоточной, двумерной и противоточной схем этого процесса. Полученные результаты обобщены в докторской диссертации «Жидкостно-газовая хроматография и хромато-мембранный массообменный процесс в системе жидкость – газ». В последние годы значительное внимание О.В. Родинков уделяет разработке поверхностно-слоистых сорбентов на основе полимерных и минеральных твердофазных носителей, а также сорбционно-активных материалов для экспрессного концентрирования летучих органических соединений из водных и газовых сред для их последующего газо- и жидкостно-хроматографического определения [68, 69].

Валерий Дмитриевич Красиков – доктор химических наук, профессор, закончивший химический факультет ЛГУ в 1973 г., с 1976 г. по настоящее время работает в ИВС РАН заведующим аналитической лабораторией. В 1985 году защитил кандидатскую диссертацию «Высокоэффективная эксклюзионная хроматография блок-сополимеров», а в 2006 г. – докторскую «Аппаратурно-методологические аспекты анализа сложных полимерных объектов и их фрагментов комплексными хроматографическими методами».

В.Д. Красиков – известный специалист в области физико-химических методов анализа, включая хроматографию, седиментацию и электрофорез, автор 210 печатных работ и 14 изобретений, в том числе монографии, посвященной современной ТСХ. Научную деятельность В.Д. Красиков совмещает с разработкой новых хроматографических сорбентов и высокоэффективных аналитических и препаративных колонок, планарных систем (ТСХ-пластинок, биочипов) в созданном в 1989 г. Научно-техническом центре «Ленхром», где он является бессменным научным руководителем и генеральным директором.

Владимир Сергеевич Гурский – заслуженный химик РФ, доктор технических наук (2013 г.), ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского технологического института им. А.П. Александрова (НИТИ) окончил кафедру электрохимии химического факультета ЛГУ. С конца 1980-х годов он начал работы по адаптации метода ионной хроматографии к решению задач аналитического контроля в атомной энергетике как в направлении совершенствования методик анализа, так и разработки специализированных аксессуаров к ионным хроматографам для расширения их функциональных возможностей. Для совершенствования анализа В.С. Гурский включил в методики стадию предварительного ионообменного концентрирования аналитов [70]. Позднее (2008 г.) этот же прием был положен в основу методических рекомендаций фирмы Dionex при определении анионного состава в теплоносителях первичных контуров АЭС. Еще одним методическим достижением В.С. Гурского является оптимизация условий выполнения анализов проб большого объема [71].

Для совершенствования техники ионохроматографического анализа и подавления фоновой проводимости элюентов им были разработаны как электромембранные системы, так и мембранные, в том числе капиллярные. Принцип работы последних основан на реализации непрерывного доннановского диализа в системе «элюент/ионообменная мембрана/регенерирующий раствор». В.С. Гурский предложил и обосновал принципиальную схему ионохроматографического анализатора для онлайн-определения ионных примесей в высокорадиоактивных водных средах, обеспечивающая минимизацию дозовых нагрузок на персонал [72].

Перечисленные разработки вошли в техническое задание для московской приборостроительной компании «Аквилон», по которому был разработан ионный хроматограф «Стайер А» для анализа высокочистых сред АЭС. После внесения в Госреестр средств измерений РФ прибор был рекомендован для использования на атомных электростанциях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сенченкова Е.М. М.С. Цвет – создатель хроматографии. М.: Янус-К, 1997. 440 с.
2. Никольский Б.П., Парамонова В.И. Законы обмена ионов между твердой фазой и раствором // Успехи химии. 1939. Т. 8. № 10. С. 1535–1567.

3. Преображенский Б.К. В кн. Радиохимия и химия ядерных процессов / Под ред. А.Н. Мурина, В.Д. Нефедова и В.П. Шведова. М.-Л.: Госхимиздат, 1960. 784 с.
4. Преображенский Б.К., Москвин Л.Н. Ионнообменное разделение групп элементов. VII Элементы пятой аналитической группы // Радиохимия. 1961. Т. 3. № 3. С. 309–315.
5. Москвин Л.Н., Новиков В.Т. Изучение анионного обмена в водноспиртовых растворах роданистого аммония // Радиохимия. 1972. Т. 14. № 1. С. 105–110.
6. Бреслер С.Е., Уфлянд Я.С. К теории неравновесной хроматографии // Журн. техн. физики. 1953. Т. 23. № 8. С. 1443–1451.
7. Бреслер С.Е. К теории неравновесной хроматографии образования стационарного фронта зоны // ДАН СССР. 1954. Т. 97. № 4. С. 899–902.
8. Бреслер С.Е. О явлении размывания зон при хроматографии / В сб. Хроматография. Л.: Изд. Ленинград. ун-та, 1956. С. 106–126.
9. Бреслер С.Е. Развитие синтеза и применения ионообменных и электронообменных смол // Успехи химии. 1960. Т. 29. № 8. С. 993–1010.
10. Бреслер С.Е., Жданов С.П., Коликов В.М. Сорбционная хроматография вирусов на макропористом стекле / В сб. Проблемы современной физики. М.: Наука, 1974. С. 333–349.
11. Бреслер С.Е., Коликов В.М., Красильников И.В. и др. Очистка и концентрирование вируса клещевого энцефалита путем адсорбционной хроматографии // ДАН СССР. 1977. Т. 234. № 4. С. 940–942.
12. Самсонов Г.В. Хроматография. Применение в биохимии. Л.: Медгиз, 1955. 180 с.
13. Самсонов Г.В. Сорбция и хроматография антибиотиков. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1960. 196 с.
14. Самсонов Г.В. Сорбция и хроматография высокомолекулярных веществ // Успехи химии. 1961. Т. 30. № 11. С. 1410–1423.
15. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 333 с.
16. Samsonov G.V. Ion Exchange sorption and preparative chromatography of biologically active molecules. N.Y.-London: Plenum Press, 1986. 163 p.
17. Самсонов Г.В., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986. 230 с.
18. Демин А.А. Георгий Васильевич Самсонов (5.09.1920–25.06.1999) // Сорбц. хроматогр. процессы. 2011. Т. 11. Вып. 6. С. 735–741.
19. Бельский Б.Г., Ганкина Э.С., Тенников М.Б., Виленчик Л.З. Хроматографическое исследование основных закономерностей адсорбции макромолекул на пористых адсорбентах // ДАН СССР. 1976. Т. 281. № 5. С. 1147–1149.
20. Бельский Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978. 342 с.
21. Бельский Б.Г., Ганкина Э.С., Мальцев В.Г. Капиллярная жидкостная хроматография / Под ред. Г.В. Самсонова. Л.: Наука, 1987. 207 с.
22. Бельский Б.Г. Микроколоночная жидкостная хроматография // Журн. Всесоюзн. химич. общ. им. Д.И. Менделеева. 1983. Т. 28. № 1. С. 43–47.

23. Москвин Л.Н. Распределительная хроматография на фторопласте-4. Отделение европия от других редкоземельных элементов // Радиохимия. 1963. Т. 5. № 3. С. 299–304.

24. Преображенский Б.К., Москвин Л.Н., Калямин А.В., Лилова О.М., Усиков Б.С. Использование компактного пористого фторопласта в распределительной хроматографии // Радиохимия. 1968. Т. 10. № 3. С. 377–379.

25. Москвин Л.Н., Мозжухин А.В., Царицына Л.Г. Непрерывное разделение многокомпонентных смесей веществ в ионообменной хроматографии // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. № 1. С. 39–43.

26. Москвин Л.Н., Гумеров М.Ф., Горшков А.И. Размытие зоны хроматографируемого вещества в непрерывной двухмерной газовой хроматографии // Журн. прикл. химии. 1974. Т. 47. № 8. С. 1867–1870.

27. Москвин Л.Н., Гумеров М.Ф., Горшков А.И., Орленков И.С. Непрерывный хроматографический анализ газообразных продуктов деления // Радиохимия. 1979. Т. 21. № 1. С. 104–107.

28. Москвин Л.Н., Мирошников В.С., Мельников В.А. Экспрессный хроматографический радиохимический анализ // Радиохимия. 1979. Т. 21. № 2. С. 311–314.

29. Москвин Л.Н., Горшков А.И., Гумеров М.Ф. Жидкостно-газовая распределительная хроматография // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. С. 378–381.

30. Гумеров М.Ф., Родинков О.В., Москвин Л.Н. Жидкостно-газовая распределительная хроматография на тонкопористых носителях // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 2. С. 501–504.

31. Giddings J.C., Myers M.N. Liquid gas partition chromatography. Liquid chromatography system with gaseous phase for determination gases // J. High resolution chromatogr. 1983. V. 6. № 7. P. 831–832.

32. Moskvin L.N., Rodinkov O.V. Analytical Application of liquid-gas and liquid-gas-solid Chromatography // Crit. Rev. Anal. Chem. 1994. V. 24. № 5–6. P. 317–325.

33. Moskvin L.N. Chromatomembrane method for the continuous separation of substances // J. Chromatogr. A. 1994. V. 669. P. 81–89.

34. Москвин Л.Н. Хроматомембранный метод разделения веществ // Докл. АН. 1994. Т. 334. С. 599–603.

35. Москвин Л.Н., Родинков О.В. Хроматомембранное концентрирование микропримесей органических загрязнителей природных вод и атмосферного воздуха // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1057–1053.

36. Москвин Л.Н., Родинков О.В. Хроматомембранный метод: физико-химические принципы, аналитические и технологические возможности // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 4. С. 719–736.

37. Rodinkov O.V., Moskvin L.N., Viktorova M.I., Dyakin A.A., Yakimova N.M. Chromato membrane headspace analysis of aqueous solutions at elevated temperatures // Chromatographia. 2015. 78. № 17. P. 1211–1220.

38. Родинков О.В., Рачковский И.Н., Москвин Л.Н. Хроматомембранное газоэкстракционное генерирование стандартных газовых смесей с применением композиционных угольно-фторопластовых матриц // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63, № 9. С. 941–947.

39. Мельниченко А.Н., Москвин А.Л., Поваров В.Г. Определение содержания легколетучих галогенсодержащих органических веществ в водопроводной воде on-line с непрерывной хроматомембранной газовой экстракцией // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16, № 4. С. 383–387.
40. Ioffe B.V., Isidorov V.A., Zenkevich I.G. Gas-chromatographic – mass-spectrometric determination of volatile organic compounds in an urban atmosphere // *J. Chromatogr.* 1977. V. 142. P. 787–795.
41. Иоффе Б.В., Исидоров В.А., Зенкевич И.Г. О некоторых закономерностях состава органических микропримесей атмосферы городов // *ДАН СССР*. 1978. Т. 234. № 5. С. 1186–1189.
42. Ioffe B.V., Isidorov V.A., Zenkevich I.G. Certain regularities in the composition of volatile organic pollutants in the urban atmosphere // *Environ. Sci. Technol.* 1979. V. 13. P. 864–868.
43. Исидоров В.А., Зенкевич И.Г. Хромато-масс-спектрометрическое определение следов органических соединений в атмосфере. Л.: Химия, 1982. 136 с.
44. Isidorov V.A., Zenkevich I.G., Ioffe B.V. Methods and results of gas-chromatographic- mass-spectrometric determination of volatile organic substances in an urban atmosphere // *Atm. Environ.* 1983. V. 17. P. 1347–1353.
45. Isidorov V.A., Zenkevich I.G., Ioffe B.V. Volatile organic compounds in the atmosphere of forests // *Atm. Environ.* 1985. V. 19. P. 1–8.
46. Зенкевич И.Г. Обобщенные индексы удерживания для газохроматографического анализа с линейным программированием температуры // *ЖАХ*. 1984. Т. 39. № 7. С. 1297–1307.
47. Zenkevich I.G., Ioffe B.V. System of retention indices for linear temperature programming regime // *J. Chromatogr.* 1988. V. 439. P. 185–194.
48. Зенкевич И.Г. Особенности использования системы линейно-логарифмических индексов удерживания в обращенно-фазовой ВЭЖХ // *ЖПХ*. 1995. Т. 68. № 8. С. 1321–1327.
49. Зенкевич И.Г. Обоснование линейно-логарифмической зависимости газохроматографических индексов удерживания от температур кипения органических соединений // *ЖФХ*. 1998. Т. 72. № 7. С. 1286–1291.
50. Zenkevich I.G., Kochetova M.V., Larionov O.G., Revina A.A., Kosman V.M. Retention indices as the most reproducible retention parameters in reversed phase HPLC. Calculation for hydrophylic phenolic compounds using reference n-alkyl phenyl ketones // *J. Liquid Chrom. & Related Technol.* 2005. V. 28. P. 2141–2162.
51. Зенкевич И.Г., Кузнецова Л.М. Логические критерии предсказания газохроматографических индексов удерживания по физико-химическим свойствам органических соединений // *ДАН СССР*. 1990. Т. 315. № 4. С. 881–885.
52. Zenkevich I.G., Kuznetsova L.M. A new approach to the prediction of GC retention indices from physicochemical constants // *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1991. V. 56. № 10. P. 2042–2054.
53. Зенкевич И.Г. Расчет газохроматографических индексов удерживания по физико-химическим константам органических соединений // *ЖАХ*. 1995. Т. 50. № 10. С. 1048–1056.

54. Zenkevich I.G. Quality control of GC retention indices data base for polymer sorbent Porapak Q // *Process Control Quality*. 1997. V. 9. P. 67–78.

55. Зенкевич И.Г. Взаимная корреляция газохроматографических индексов удерживания органических соединений разных рядов // *ЖАХ*. 1999. Т. 54. № 12. С. 1272–1279.

56. Зенкевич И.Г., Быстрова Г.Н. Количественный анализ смесей, нестабильных в условиях хроматографического разделения. Определение примеси пропиленгликоля в пропиленкарбонате // *ЖАХ*. 1985. Т. 40. № 9. С. 1686–1693.

57. Kornilova T.A., Ukolov A.I., Kostikov R.R., Zenkevich I.G. A simple criterion for GC/MS analysis of thermally unstable compounds, and reassessment of the by-products of alkyl diazoacetate synthesis // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2013. V. 27. № 3. P. 461–466.

58. Зенкевич И.Г., Рагозина Т.Н. Количественный газохроматографический анализ компонентов гетерофазных систем методом двойной стандартной добавки // *ЖПХ*. 1998. Т. 71. № 5. С. 763–767.

59. Зенкевич И.Г., Морозова Т.Н. Области применения и особенности количественного хроматографического анализа методом последовательных стандартных добавок // *ЖАХ*. 2014. Т. 69. № 4. С. 369–377.

60. Карцова Л.А., Столяров Б.В. Краун-эфиры – компоненты селективных подвижных и неподвижных фаз в хроматографии // *Журн. аналит. химии*. 1993. Т. 48. № 4. С. 582–591.

61. Столяров Б.В., Карцова Л.А., Филиппова О.В. Реакционная газовая хроматография в анализе объектов окружающей среды // *Журн. аналит. химии*. 1997. Т. 52. № 5. С. 2–16.

62. Столяров Б.В., Карцова Л.А., Мариничев А.Н. Определение формальдегида в атмосферном воздухе методами газовой и жидкостной хроматографии // *Экологическая химия*. 1995. Т. 4. № 2. С. 117–122.

63. Карцова Л.А., Поликарпов Н.А. Использование дендримеров и сверхсшитых полимеров в хроматографии и электрофорезе // *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67. № 3. С. 190–197.

64. Карцова Л.А., Обьедкова Е.В. Хроматографические и электрофоретические профили биологически активных соединений для диагностики различных заболеваний // *Журн. аналит. химии*. 2013. Т. 68. № 4. С. 291–299.

65. Обьедкова Е.В., Карцова Л.А., Кирсанов Д.О., Великанова Л.И., Легин А.В. Выявление характеристических профилей стероидных гормонов в обращенно-фазной высокоэффективной жидкостной хроматографии // *Журн. аналит. химии*. 2014. Т. 69. № 2. С. 200–204.

66. Родинков О.В., Гумеров М.Ф., Москвин Л.Н. Удерживание хроматографируемых компонентов в системе жидкость-газ-твердый сорбент // *Журн. физ. химии*. 1989. Т. 63. № 11. С. 3128–3190.

67. Родинков О.В., Москвин Л.Н. Жидкостно-газовая хроматография и ее аналитические возможности // *Журн. аналит. химии*. 1996. Т. 51. № 1. С. 102–109.

68. Rodinkov O.V., Bugaichenko A.S., Vlasov A.Yu. Compositional surface-layered sorbents for pre-concentration of organic substances in the air analysis // *Talanta*. 2014. V. 119. P. 407–411.

69. Rodinkov O.V., Bugaichenko A.S., Zhuravleva G.A., Viktorova M.I., Postnov V.N., Novikov A.G. Modification of hydrophobic sorbents by cobalt chloride in order to concentrate low molecular polar organic substances from the air for subsequent gas chromatographic determination // *Talanta*. 2015. V. 144. P. 427–431.

70. Епимахова Л.В., Воронина Н.В. Ионохроматографическое определение анионов с предварительным концентрированием // *Журн. аналит. химии* 1997. Т. 52, № 7. С. 737–740.

71. Гурский В.С., Харитонов Е.Ю. Ионохроматографическое определение следовых количеств анионов с прямым вводом проб // *Журн. аналит. химии*. 2000. Т.55. № 10. С.1086–1090.

72. Гурский В.С., Приданцев А.А., Харитонов Е.Ю., Цапко Ю.В. Ионохроматографическая система контроля ионного состава радиоактивных водных сред // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81. № 11. С.19–23.

3.5. Лаборатория хроматографии кафедры аналитической химии химического факультета МГУ от основания до наших дней

Рыбакова Е.В.

Как известно «хроматография» — это многогранное понятие, и оно не может быть охвачено одним единственным определением. Хроматография – это и явление, и процесс, и метод, и наука. Лаборатория, о которой идет речь, занимается хроматографией как методом аналитической химии, но истоки ее складывались из нескольких направлений работ, по крайней мере, двух кафедр. Хроматографические исследования начались на Химическом факультете МГУ с использования хроматографии как сорбционного и ионообменного процесса сначала на кафедре физической химии. Первые исследования по хроматографии и сорбционным явлениям были выполнены в послевоенный период профессором Андреем Владимировичем Киселевым в лаборатории адсорбции кафедры физической химии, которую он возглавлял с 1943 г. (первая публикация датирована 1950г. [1]). Впоследствии здесь в начале 1960-х годов им были развернуты работы по газовой хроматографии. На той же кафедре с середины 50-х годов занимались ионообменным разделением и сорбцией в лаборатории стабильных изотопов. На кафедре аналитической химии также с середины 50-х годов начали заниматься вопросами ионообменного разделения и сорбции различных элементов, которые использовались в промышленности в качестве полупроводниковых материалов. Эти исследования проводила научная группа под руководством академика Ивана Павловича Алимарина. В этой группе работали Елена Павловна Цинцевич, Татьяна Алексеевна Белявская, Таисия Александровна Большова, Галина Демьяновна Брыкина. В группе занимались исследованиями ионообменного разделения галлия и цинка, скандия и марганца методами ионообменной и распределительной хроматографии [2].

С конца 1970-х годов начался новый этап развития хроматографии в МГУ. В 1978 году на кафедру аналитической химии пришел Юрий Александрович

Золотов. По его словам, он видел свою задачу в том, чтобы ввести на кафедре новые научные направления. Одним из таких направлений, которое его заинтересовало, была ионная хроматография – в тот момент новый и неиспользуемый еще в СССР хроматографический метод. В группу к Ю.А. Золотову пришел Олег Алексеевич Шпигун, в тот момент кандидат наук, которому было поручено развитие нового метода. [3]. В последующие годы Олег Алексеевич Шпигун стал ведущим специалистом в стране в области ионной хроматографии и ВЭЖХ, в 1989г. защитил докторскую диссертацию по ионной хроматографии, в 1993г. стал профессором кафедры аналитической химии, в 2006г. избран членом-корреспондентом РАН.

В конце 1980 г. в составе группы появился Олег Николаевич Обрезков, в будущем д.х.н. Так как О.Н. Обрезков защищал диплом на кафедре физической химии, где занимался ионным обменом, в частности, разделением и концентрированием аминокислот, он «логически продолжил» свои исследования, но уже в области ионной хроматографии. Олегу Николаевичу была поставлена задача: во-первых, расширить области применения и круг определяемых ионов, а далее разработать теорию ионной хроматографии, то есть прогнозирование времени удерживания и т.п.

Олег Николаевич организовал работу со студентами и аспирантами следующим образом. Результаты экспериментальных исследований молодежь обычно докладывала на регулярно проводимых семинарах, где в ходе всеобщего обсуждения проблемных вопросов («мозговой штурм») находили оптимальное решение. Помимо экспериментальных работ на семинарах также заслушивали сообщения о наиболее интересных результатах, опубликованных в литературе. Отдавая должное О.Н. Обрезкову в вопросе научного руководства молодыми исследователями, следует отметить его значительный вклад в развитие теоретических проблем ионной хроматографии [4].



Рис.3.5.1. Монография Ю.А. Золотова и О.А. Шпигуна «Ионная хроматография в анализе вод»

В 1981 г. по инициативе Ю.А. Золотова была создана межотраслевая государственная программа развития метода ионной хроматографии. В 1991 г. за успешное выполнение программы Ю.А. Золотов, О.А. Шпигун, О.Н. Обрезков и др. получили Государственную премию РСФСР [5]. Опубликована монография Ю.А. Золотова и О.А. Шпигуна «Ионная хроматография в анализе вод» [6], ставшая учебником по этому методу и настольной книгой для аналитических лабораторий.

Первую кандидатскую работу в группе О.Н. Шпигуна выполнила Л.А. Бубчикова (ионохроматографическое разделение и определение ряда элементов в виде оксоанионов). Впоследствии в состав группы вошли или осуществляли совместные исследования: А.А.Ива-

нов (определение органических кислот ион-эксклюзионной хроматографией), И.Н. Волощик (использование аминокислот в качестве элюентов) [7], П.Н. Нестеренко (комплексобразовательная хроматография ионов металлов) [8], Е.М. Басова (ион-парная хроматография), В.И. Шлямин (кинетическое детектирование в ионной хроматографии), А.В. Пирогов (полиэлектролитные комплексы в ионной хроматографии) [9]; А.В. Иванов (хроматофокусирование) [10]; И.А. Родин (отравляющие вещества методом ВЭЖХ-МС) [11]; А.В. Затираха (синтез полимерных анионообменников) [12] и др.

В 1989 г. на кафедре аналитической химии была официально создана лаборатория хроматографии, руководителем которой был назначен О.А. Шпигун.

С 1990 г. начались работы в области ВЭЖХ. Появились и другие интересные направления: Е.Н. Шаповалова выполнила работу по хиральной хроматографии; О.В. Крохин впервые применил ароматические сульфоновые кислоты в качестве элюентов с кондуктометрическим и косвенным спектрофотометрическим детектированием [13]; А.Д. Смоленков ряд работ посвятил катионообменной хроматографии, в частности, гидразинам.



Рис.3.5.2. Групповая фотография лаборатории хроматографии (кафедра аналитической химии).

1995 г. На фото слева направо: 1-й (нижний) ряд: Брыкина Г.Д., Тихомирова Т.И. (ассистент, к.х.н., перешла в лабораторию концентрирования), Иванова Н.Ю., Шаповалова Е.Н. 2-й ряд: Нестеренко П.Н., Медведь А. (аспирантка), Шпигун О.А., Нарышкина Т. (аспирантка), Головки И. (аспирантка). 3-й ряд: Тарасенко Д. (аспирант), Свинцова Н. (аспирантка), Цигулев (аспирант), Пирогов А.В., Обрезков О.Н., Макаров А. (аспирант), Борзенко А.Г. (ст. преп, к.х.н.), Ревельский А.И., Яшин Ю.С., Глазков И. (аспирант), Вирус Д. (стажер с Кубы).

Если анализировать исследования лаборатории за последние 20 лет прошлого века, то очевидно, что преобладали исследования в области ионной хроматографии. Со временем к ним стали добавляться другие хроматографиче-

ские методы, начала формироваться полноценная лаборатория хроматографии. С 2000-х годов в области ионной хроматографии и ВЭЖХ акцент сместился на поиски селективных сорбентов и способов их производства, изучение их свойств и применение для анализа различных объектов. В настоящий момент в лаборатории функционируют 4 научные группы:

Группа доцента, к.х.н. Е.Н. Шаповаловой ведет разработку сепарационных материалов, в том числе для разделения оптических изомеров методом ВЭЖХ. Группа профессора, д.х.н. А.В. Пирогова широко применяет микроэмульсии в хроматографических процессах и развивает это направление в ВЭЖХ. Группа ст.н.с., д.х.н. И.А. Родина занимается хромато-масс-спектрометрией для объектов сложного состава. Группа доцента, д.х.н. А.Д. Смоленкова остается верной ионной хроматографии, синтезируются новые сорбенты, исследуются их свойства. Ведутся работы в области жидкостной хроматографии с гидрофильным взаимодействием (HILIC).

Так, начав свою историю с ионообменной, а позднее ионной хроматографии, за неполные четыре десятилетия лаборатория хроматографии стала ведущей в этой области в стране, она проводит фундаментальные и практически важные научные разработки, готовит высококлассных специалистов. Результаты научных исследований сотрудников лаборатории хроматографии опубликованы более чем в 600 статьях и в 25 монографиях и учебных пособиях. Лаборатория подготовила более 25 кандидатов и докторов наук.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киселев А.В., Неймарк И.Е. Структура силикагелей и ее влияние на адсорбционные свойства и разделение углеводов. Рефераты докладов по хроматографии. М.: Изд. Академии наук СССР. 1950. С. 51-53.
2. Алимарин И.П. Цинцевич Е.П. Вестн. МГУ. 1956. № 11. С. 1276-1279.
3. Золотов Ю.А. Записки научного работника. Изд. 2. М.: ЛЕНАРД. 2015.
4. Обрезков О.Н., Рыбакова Е.В. Вестн. МГУ. 1999. Сер.2. Химия. С. 45.
5. Рыбакова Е.В. Аналитика. 2017. Вып. 2. С. 114.
6. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. М.: МГУ, 1990. 200с.
7. Волощик И.Н. Аминокислоты как элюенты в ионной хроматографии: Автореферат дис. канд. хим. наук. М.: МГУ. 1987.
8. Нестеренко П.Н. Высокоэффективная комплексообразовательная хроматография ионов металлов. Автореферат дис. доктор. хим. наук. М.: МГУ, 1999.
9. Пирогов А.В. Полиэлектrolитные комплексы в ионной хроматографии и капиллярном электрофорезе. Автореферат дис. доктор. хим. наук. М.: МГУ, 2007.
10. Иванов А.В. Хроматофокусирование: новые подходы в концентрировании и разделении ионов металлов и биологически важных макромолекул. Автореферат дис. доктор. хим. наук. М.: МГУ, 2011.
11. Родин И.А. Определение продуктов трансформации отравляющих веществ в биологических объектах и объектах окружающей среды методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии. Автореферат дис. доктор. хим. наук. М.: МГУ, 2017.

12. Затираха А.В. Новые подходы к повышению разделяющей способности химически модифицированных анионообменников для ионной хроматографии. Автореферат дис. доктор. хим. наук. М.: МГУ, 2019.

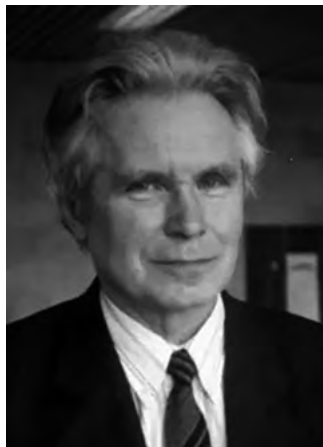
13. Крохин О.В., Обрезков О.Н., Шпигун О.А. Ж. анал. хим. 1993. Т.48. N.7. С.1180.

3.6. Лаборатория хроматографии ИНХС РАН

*Курганов А.А., Канатьева А.Ю.,
Попова Т.П., Ширяева В.Е.,
Сорокина Е.Ю., Новицкая Л.А.*

В конце 1962 г., когда директором ИНХС АН СССР был академик А.В. Топчиев, была организована лаборатория хроматографии. Заведующим был назначен молодой кандидат химических наук Виктор Григорьевич Березкин (Постановление Президиума АН СССР № 582 от 13 сентября 1963 г.). Это назначение открыло перспективы для реализации его научных и технических идей в области разработки новых эффективных методов лабораторного и промышленного анализа органических соединений, позволило заняться обоснованием и разработкой физико-химических основ газовой хроматографии [1].

Одним из главных направлений работы лаборатории стало развитие теории газовой хроматографии. Под руководством В.Г. Березкина была разработана аддитивная теория удерживания в газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Это позволило описать реальный хроматографический процесс, осложненный сорбционными взаимодействиями на границе раздела фаз газ-жидкость, газ-твердый носитель и жидкость-твердый носитель, и учитывать не только распределение летучих анализируемых соединений в системе газ-неподвижная жидкая фаза (НЖФ), но и их адсорбцию на поверхностях раздела фаз газ-НЖФ и НЖФ-твердый носитель. Таким образом, ГЖХ представляет собой частный случай хроматографии в системе газ-НЖФ-твердое тело, и использование традиционных хроматографических констант для описания такой системы оказывается недостаточным. В.Г. Березкиным были предложены новые инвариантные (не зависящие от условий хроматографического анализа) относительные величины удерживания: инвариантный логарифмический индекс удерживания и инвариантный коэффициент удерживания, которые использовали в качестве хроматографических постоянных. В лаборатории была организована серия исследований, позволившая значительно повысить воспроизводимость новых инвариантных относительных характеристик удерживания. Эти исследования были обобщены в монографии «Газо-жидко-твердофазная хроматография», (М. Химия, 1986).



В работе были систематически рассмотрены вопросы теории и практики реального хроматографического процесса, изложена теория удерживания анализов, рассмотрены вопросы старения хроматографических колонок и сорбентов, а также оценено влияние величины фазового отношения на разделение. Важные результаты были получены в области описания химических превращений, протекающих непосредственно в хроматографической колонке, и их влияния на форму хроматографического пика сорбата. Работы в этом направлении были продолжены в лаборатории в 2000-х и последующих годах для описания процессов хроматографического анализа полимеров сверхвысокой молекулярной массы. Таким образом, к 1990-м гг., благодаря работам сотрудников лаборатории, в распределительной хроматографии сформировалось новое направление – газо-жидко-твердофазная хроматография, в которой учитываются все возможные в хроматографической системе процессы и равновесия – абсорбция (растворение) аналитов в НЖФ, адсорбция на поверхности твердого носителя или внутренней поверхности стенок капилляра, химические превращения, происходящие с аналитами. Было показано, что адсорбционные явления играют значительную роль в ГЖХ, оказывая влияние на все параметры хроматографического процесса: эффективность разделения, удерживание аналитов, селективность процесса, результаты качественных и количественных определений. С учетом этих явлений были предложены новые физико-химические приложения газовой хроматографии, направленные на определение адсорбции на межфазных границах.

Одним из важнейших направлений работы лаборатории являлось развитие хроматографического приборостроения. Так, были предложены металлические (медные и латунные) капиллярные колонки для газовой хроматографии, а позднее совместно со специалистами научно-исследовательской лаборатории электровакуумного стекла (сейчас ОАО «Научно-производственный центр НИИЭС») были разработаны кварцевые капиллярные колонки. Для получения капилляров в лаборатории использовали кварцевые трубки, изготовленные из очищенного горного хрусталя, которые непосредственно после вытягивания покрывали слоем полиимида. Удельная эффективность полученных колонок достигала 3000 теоретических тарелок (ТТ)/м, а высокополярные соединения (этанол, пиридин, уксусная кислота) элюировались из колонки в виде узких симметричных пиков, что говорит о слабой адсорбционной активности кварцевого капилляра, особенно по сравнению с распространенными в 80-е гг. металлическими и стеклянными колонками.

Цикл работ лаборатории был посвящен разработке новых систем детектирования. В 1974 г. сотрудниками лаборатории было опубликовано описание детектора для газовой хроматографии, содержащего пленочный термочувствительный элемент, который был включен в мостовую измерительную схему и выполнен из металлизированного диэлектрика. Поток газа, выходящего из колонки, направлялся в пространство между термочувствительным элементом и нагревателем, расстояние между которыми не превышало 1 мм, а рабочая длина составляла 2 мм. В связи с малыми размерами системы объем газа, переносящего теплоту, и масса металлической пленки на поверхности чувствительного элемента оказы-

вались так малы, что практически не влияли на размытие хроматографических зон аналитов. Такой малоинерционный детектор мог быть успешно использован для работы с капиллярными колонками. В 1985-1990 гг. сотрудниками лаборатории была опубликована серия работ, посвященная модифицированному термоионному детектору с использованием оксида углерода (II) в качестве пламя образующего агента. Совместно с сотрудниками АН ГССР в этот период разрабатывается и детектор плотности для газовой хроматографии.

Важным направлением деятельности лаборатории всегда оставалось аналитическое применение газовой хроматографии. Были предложены варианты реакционной хроматографии для аналитических целей, особенно для высокочувствительного определения примесей, а также изучены хроматографические методы исследования кинетики жидкофазных реакций [2]. Так, в соавторстве с сотрудниками других организаций были предложены методы реакционно-хроматографического определения продуктов термодеструкции смазочно-охлаждающих жидкостей, винилхлорида в поливинилхлориде. Большое число работ сотрудников лаборатории посвящено и классическим аналитическим газохроматографическим задачам: оптимизации условий разделения, поиску релевантных неподвижных фаз для анализа смесей различных органических соединений, повышению эффективности и селективности разделения.

Значительное место в работах лаборатории занимает планарная хроматография. С точки зрения аппаратного оформления тонкослойная хроматография (ТСХ), как наиболее распространенный вариант планарной хроматографии, является одним из наиболее простых. Несмотря на некоторые сложности, обусловленные необходимостью ручного труда и сложностью количественных оценок, в аналитической практике ТСХ часто используется для качественного и количественного контроля протекания химических реакций, оценки состава смесей. Были предложены новые варианты круговой ТСХ, применение которых позволило в несколько раз (по сравнению с линейным вариантом) увеличить эффективность процесса, реализовать ТСХ-разделение легколетучих соединений.

В серии публикаций 2000-х гг. предложен и реализован на практике фронтальный вытеснительный вариант ТСХ для концентрирования и последующего разделения компонентов разбавленных растворов. Сотрудниками лаборатории были предложены новые варианты электроосмотической ТСХ на пластинах с закрытым сорбционным слоем, с использованием низколетучих подвижных фаз, которые позволили увеличить скорость разделения, а также исключить некоторые недостатки ТСХ, характерные для использования низкокипящих элюентов, такие как образование сухих зон вследствие испарения ПФ. В 2005 г. под руководством В.Г. Березкина была защищена первая в России диссертационная работа, выполненная в области ЭО-ТСХ (к.х.н. Балущкин А.О.). Был предложен новый подход к развитию n-мерной ТСХ, в котором хроматограмму, полученную в результате первичного разделения, разрезали на несколько пластинок. Каждая пластинка содержала частично разделенные зоны аналитов, которые затем использовали для вторичного разделения, выбирая элюенты, позволяющие проводить хроматографический процесс наиболее селективно по отношению к конкретной группе веществ.

В 2002 г. заведующим лабораторией стал доктор химических наук Александр Александрович Курганов. Под его руководством в лаборатории велись работы по созданию новых типов хроматографических материалов, среди которых были монолитные сорбенты для газовой и жидкостной хроматографии, в том числе ТСХ, полимерные неподвижные фазы для газовой хроматографии. В области жидкостной хроматографии были получены и исследованы монолитные капиллярные колонки на основе гидрофобных и гидрофильных органических матриц, изучены их физико-химические, структурные и хроматографические параметры, такие как эффективность, селективность, пористость, проницаемость, поровая структура, и установлено, что параметры сорбента определяются, в первую очередь, условиями синтеза и составом исходной полимеризационной смеси. Даже небольшие отклонения от оптимальных условий синтеза приводят к значительным изменениям свойств сорбента и ухудшению разделительных свойств монолита. Таким образом, особенностью монолитных сорбентов является необходимость строгого контроля условий синтеза для получения, наиболее подходящих с точки зрения эффективности, селективности и разрешающей способности структур. Предложены способы модификации монолитных матриц с целью получения ионообменных монолитных капиллярных колонок для ионной хроматографии анионов. При этом было продемонстрировано, что структура монолитной матрицы, оптимальная для ОФ ВЭЖХ, не является оптимальной для получения ионообменных НФ.

В области ГХ на монолитных сорбентах были получены капиллярные колонки на основе органических полимеров, обладающие уникальной для ГХ эффективностью. Удельная эффективность монолитных колонок оптимальной структуры в ГХ оказалась сравнима с эффективностью сорбентов в жидкостной хроматографии – значения высоты эффективной теоретической тарелки (ВЭТТ) в минимуме кривой Ван Деемтера могут составлять 10 мкм, что соответствует эффективности до 100 000 ТТ/м. Оптимальные условия работы монолитных сорбентов в ГХ при этом оказываются за пределами «традиционных» газохроматографических параметров – давление на входе монолитной колонки может достигать 100 атм. В связи с этим очевидно, что влияние природы газа-носителя на эффективность и селективность разделения для этого типа колонок значительно превосходит аналогичный эффект у полых капиллярных колонок. Работа в оптимальных условиях позволяет проводить скоростные разделения с эффективностью до 1000 ТТ/с, что является для ГХ чрезвычайно высоким значением. Была получена модифицированная форма кинетического уравнения, которая позволила учесть вклад вихревой диффузии в уширение хроматографической зоны аналита. Использование полученного уравнения позволило спрогнозировать потенциальную эффективность монолитных сорбентов на уровне в 1,5 раза выше, чем эффективность полых капиллярных колонок и создать модельную ГХ систему высокого давления, позволяющую непосредственно соединять полую и монолитную капиллярные колонки.

Необычные свойства монолитных сорбентов позволили предположить, что их структура может быть пригодной для несорбционных разделений полиме-

ров. Эта гипотеза была успешно подтверждена в дальнейших работах лаборатории, посвященных синтезу макропористых монолитных неподвижных фаз со структурой, оптимизированной для неадсорбционных хроматографических разделений. Экспериментальная проверка показала, что колонки, полученные как на основе полярных, и так и на основе неполярных мономеров, позволяли проводить разделение анализов в широком диапазоне молекулярных масс – от низкомолекулярных мономеров до полимеров с массами до 1 млн. Да. Следует обратить внимание и на работоспособность обратного метода, когда разделение олигомеров и полимеров с различной молекулярной массой в эксклюзионно-гидродинамическом режиме используется для описания пористости монолита в капиллярной колонке.

На основе полимера дивинилбензола созданы монолитные капиллярные колонки с внутренним диаметром 0,01-0,53 мм, которые показали высокую нагрузочную емкость и позволили проводить разделение минимальных проб с высокой скоростью. Монолитные колонки на основе диакрилатов этиленгликолей оказались высокоэффективными в селективном разделении в одном цикле газообразных и жидких углеводородов, в том числе ароматических соединений, в частности, геометрических изомеров ксилола. Кроме этого, разработан новый тип монолитных колонок на основе макропористых полимерных сорбентов, позволяющий проводить определение молекулярных масс полимеров в очень широком диапазоне их значений (4-5 порядков).

Результаты работ сотрудников лаборатории хроматографии опубликованы более чем в 500 статьях, 125 изобретениях и в 25 книгах. Несмотря на небольшую численность лаборатории, под руководством В.Г. Березкина и А.А. Курганова 14 сотрудников лаборатории и 28 аспирантов защитили кандидатские диссертации, а общее число аспирантов и соискателей за время существования лаборатории превышает 60 человек.

В 2018 г. в связи со значительной реорганизацией структуры ИНХС РАН лаборатория хроматографии была объединена с лабораторией спектральных исследований. Новая лаборатория получила название «Лаборатория спектральных и хроматографических исследований». Возглавляет лабораторию к.х.н. Р.С. Борисов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химики-аналитики о себе и своей науке / Редакторы-составители Золотов Ю.А., Шапошник Н.А. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2011, 320 с., С.106–107.
2. Березкин В.Г. Аналитическая реакционная газовая хроматография. / Ответственный редактор д.х.н., проф. А.А. Жуховицкий. М.: Наука, 1966, 184 с.

**3.7. Лаборатория сорбционных методов
Института геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН**

Хамизов Р.Х.

Об основателе лаборатории

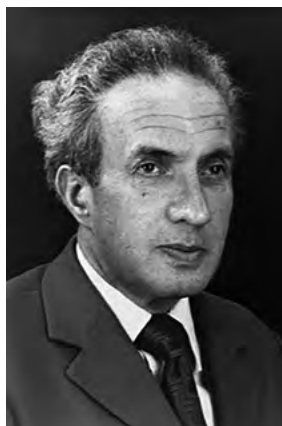


Рис.3.7.1. Основатель
лаборатории
и ее заведующий в
1967–1989 гг.
профессор
Марк Моисеевич Сенявин
(1917–1989)

Лаборатория сорбционных методов ГЕОХИ РАН была организована в 1967 г. М.М. Сенявиным (рис.3.7.1), она короткое время носила название лаборатории физической химии водных растворов, а впоследствии получила известное всем специалистам название лаборатории сорбционных методов. Сенявин руководил лабораторией до своей смерти в 1989 г.

Невозможно рассказать о лаборатории, основных направлениях ее работы и ее вкладе в развитие теории и практики хроматографии без рассказа о судьбе ее основателя – М.М. Сенявина, который родился 9 мая 1917 г. в Москве. После окончания в 1940 г. химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова он был распределен в Научно-исследовательский химический институт Красной Армии (НИХИ РККА). В начале войны работники НИХИ РККА не подлежали призыву на фронт и в обязательном порядке оставались на своих рабочих местах. С 13 августа 1941 г. вступил в силу приказ №0066 о реорга-

низации управления военно-химической защиты в Главное военно-химическое управление Красной Армии, которому НИХИ был передан в прямое воинское подчинение для бесперебойного обеспечения армии «средствами химической защиты, химическим вооружением и боевыми химическими веществами». В течение всей войны группа, в которую входил М.М. Сенявин, занималась вопросами совершенствования противогазовой техники, в том числе противогазов для конницы. Эту программу курировал лично маршал С.М. Буденный. После расформирования группы, занимавшейся, как говорил Сенявин, "лошадиными" противогАЗами, он был включен в небольшой коллектив, который занимался новыми перспективными разработками для обычных противогАЗов, а именно процессами адсорбции газовых смесей на различных адсорбентах. Впоследствии НИХИ РККА был преобразован в Центральный научно-исследовательский военно-технический Институт (ЦНИВТИ), затем в Центральный научно-исследовательский Институт инженерных войск (33 ЦНИИИ МО), а впоследствии (после 1960 г.) передислоцирован на военно-химический полигон на Волге. Теперь по адресу, где в годы войны размещался НИХИ РККА (Москва, Богородский вал, д.3), находится Научно-исследовательский институт химических реактивов

и особо чистых химических веществ (ИРЕА), вошедший в структуру НИЦ «Курчатовский институт». М.М. Сениявин всегда мечтал заниматься наукой, и сразу после войны, в 1946 г., ему удалось уйти из оборонного учреждения и устроиться сотрудником Физико-химического института им. Л.Я. Карпова (НИФХИ) Минхимпрома СССР, где он проработал до 1948 г. В течение последующих полутора лет, с 1948 по 1949 гг., он работал преподавателем в вузе – ассистентом кафедры физической химии Института стали и сплавов (МИСИС). В 1948 г. им была защищена кандидатская диссертация по работам, проведенным им в Карповском институте и в МИСИС под научным руководством проф. А.А. Жуховицкого. Наконец в 1949 г. Марк Моисеевич окончательно определился с местом работы: он был приглашен на должность старшего научного сотрудника в Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ) АН СССР руководителем научной группы в лабораторию проф. Д.И. Рябчикова. В ГЕОХИ он проработал более 40 лет, т.е. всю свою оставшуюся жизнь.

О приоритетах в открытии газовой хроматографии

Академик Ю.А. Золотов в выступлении на одном из заседаний ученого совета ГЕОХИ РАН, посвященном юбилею М.М. Сениявина, отметил, что имеются основания полагать, что адсорбционная газовая хроматография впервые была открыта советскими учеными, возможно, даже Сениявиным и коллегами раньше, чем кем-либо в мире. К сожалению, предпринятые Юрием Александровичем поиски архивов НИХИ РККА, которые к настоящему времени должны быть рассекречены, оказались безуспешными. Установление фактического приоритета ни к чему бы формально не привело, но для восстановления истинной истории развития хроматографии имело бы важное значение. Этому посвящены две статьи с участием Ю.А. Золотова. Одна из них, написанная группой авторов, вышла в *Journal of Chromatography* [1]. Вторая, написанная им совместно с профессором И.А. Ревельским, вышла в *Журнале аналитической химии* под заголовком «К вопросу о первых работах по газовой хроматографии в Советском Союзе» [2]. Авторы показали, что практически параллельно с западными учеными первые работы в области аналитической газовой хроматографии (в наиболее важном ее элюативном варианте) выполнили в 1940-е годы советские исследователи М.М. Сениявин, Н.М. Туркельтауб, А.А. Жуховицкий и Д.А. Вяхирев. Это были работы по газоадсорбционному разделению, выполненные задолго до широко известной статьи А. Джеймса (A. James) и А. Мартина (A. Martin), опубликованной в 1952 г. [3], от которой официально отсчитывается история газовой хроматографии. В работах английских авторов впервые описан получивший наибольшее распространение газожидкостный способ хроматографического разделения веществ. В то же время, не следует забывать и о вкладе советских ученых в развитие газовой хроматографии.

В статье [1] приведен подробный обзор различных периодов истории газовой хроматографии, из которого следует, что все известные из литературы работы вплоть до 1941 г. относятся к использованию фронтального разделения или сочетанию фронтального и вытеснительного режимов. В 1941–1942 гг. появились работы Г. Гессе (H. Hesse) [4], который считается первым, кто исполь-

зовал газ-носитель. В обзорной статье Ю.А. Золотова и соавт. [1] упоминаются работы Г. Дамколера (G.Damkohler) и Г. Тиле (H.Theile) [5, 6], «посвященные хроматографическому разделению метанола и этанола, а также бензола и циклогексана на носителе из измельченного кирпича с адсорбированным глицерином. Работы были опубликованы в малоизвестных изданиях. Кроме того, авторы работали в промышленных и, скорее всего, секретных лабораториях и не собирались разрабатывать газожидкостную хроматографию как таковую».

Интересна история работ Эрики Кремер (E.Cremer). В 1944 г. в ее лаборатории были проведены эксперименты по газовой хроматографии. Был сконструирован газовый хроматограф, система которого стала использоваться во многих лабораториях к концу 1950-х годов. Статья Кремер была принята в журнал *Naturwissenschaften* в ноябре 1944 г., но здание издательства было разрушено при бомбежке. Статья была опубликована только через 30 лет [7].

Если сравнивать перечисленных выше ученых по приоритету в области газовой хроматографии, то нам кажется, что фигуру Марка Моисеевича Сеньявина следует выделить отдельно. Авторы [1] пишут: «М.М. Сеньявин был первым или одним из первых ученых, которые проводили хроматографические исследования в СССР в 1947–1949 гг.» Эти годы указаны потому, что у Сеньявина именно тогда появилась возможность публикации некоторых полученных ранее научных результатов и защиты диссертации. В этих работах берут начало исследования в области газовой хроматографии в нашей стране. Некоторое время полученные результаты были запрещены для публикации. Не случайно в обзорной статье Марка Моисеевича, опубликованной в 1949 г. в журнале «Успехи химии» [8], он очень осторожно пишет о газохроматографическом разделении бензола и циклогексана с использованием азота в качестве газа-носителя, приведя в том числе прекрасно разделенные пики и сравнивая времена удерживания компонентов смеси и чистых веществ. Эту осторожность и невозможность публикации более детальных комментариев заметили и Ю.А. Золотов с И.А. Ревельским [2]. Многие помнят слова самого Марка Моисеевича: «В СССР я, пожалуй, был первым, кто начал заниматься газовой хроматографией». Поскольку М.М. Сеньявин был хорошо знаком с проводившимися еще с 1930-х годов работами М.М. Дубинина и его коллег, также занимавшихся противогАЗами, посвященными фронтальной газовой хроматографии, он, конечно, имел в виду свои ранние исследования по аналитической хроматографии.

Разделение редкоземельных элементов (РЗЭ) и препаративная ионообменная хроматография

Сейчас хорошо известно, что в рамках Манхэттенского проекта в США работали две группы специалистов по ионному обмену и хроматографии. Через три года после окончания Второй мировой войны им разрешили опубликовать свои работы по разделению сильнорадиоактивных, а также редкоземельных элементов. Благодаря этим публикациям мы узнали о ранних работах Г. Бойда и Дж. Маринского (J.Marinsky) [9], посвященных ионообменной хроматографии, о градиентном режиме элюирования в хроматографии с применением комплексобразующих реагентов, о препаративном методе «неразмы-

вающихся полос» Ф. Спеддинга (F.Spedding) [10] для разделения близких по свойствам элементов. Предложенный метод позволил получать растворы с концентрациями чистых компонентов, которые были приемлемы технологически. К сожалению, мы не всегда можем прочесть в открытой печати работы советских ученых, которые «переоткрыли» эти методы. Что касается работ

М.М. Сенявина, достаточно сказать, что только с использованием части своих результатов по ионообменной хроматографии он смог в 1966 г. защитить докторскую диссертацию, посвященную созданию технологии ионообменного разделения редкоземельных элементов. До этого, уже в 1958 г. он был соавтором книги, посвященной работам по разделению РЗЭ [11]. Из более поздних доступных сейчас книг [12, 13] (рис. 3.7.2.), видно, что советские химики владели уже к началу 50-х годов прошлого столетия всем арсеналом методов, перечисленных выше.

Работы М.М. Сенявина в области ионного обмена с комплексобразованием, проводившиеся на системах с редкоземельными элементами (РЗЭ), способствовали созданию технологии сорбционного разделения РЗЭ: они были внедрены в п/я №12 (г. Подольск). Именно такая технология использовалась на начальной стадии во время становления отечественной редкоземельной промышленности. Впоследствии, в 1972 г., М.М. Сенявин в числе других разработчиков был удостоен Государственной премии СССР.



Рис.3.7.2. Сенявин М.М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980

Основные направления и достижения лаборатории в «Сенявинский» период

Фронтальная ионообменная хроматография и водоподготовка.

Задача, для решения которой была организована лаборатория М.М. Сенявина, звучала так: «Для решения крупномасштабных проблем, связанных с очисткой поверхностных вод, в том числе в особый период». Результаты многолетних исследований М.М. Сенявина и его сотрудников, в том числе В.А. Никашиной и В.А. Новиковой, по комплексной очистке питьевой воды с использованием доступных природных сорбентов, например, природных цеолитов, были использованы для решения ряда практических задач, в том числе при ликвидации последствий аварии в 1986 г. в Чернобыле. Эти работы были отмечены высокими правительственными наградами. М.М. Сенявин был одним из первых специалистов, который понял значение развития теории ионного обмена и возможностей компьютерного расчета для решения сложных задач динамики процессов массопереноса в колоннах. С этой целью он наладил тесное сотрудничество с такими известными учеными, как академик А.Н. Тихонов (МГУ им. М.В. Ломоносова) и член-корреспондент АН СССР М.Г. Слинько (НИФХИ им. Л.Я. Карпова), а впоследствии создал в лаборатории специальную математическую группу, кото-

рой руководил Е.В. Веницианов. Большую роль в развитии работ в области моделирования многокомпонентной ионообменной фронтальной хроматографии, как и моделирования и оптимизации многостадийных ионообменных процессов, направленных на решение задач водоподготовки для тепловых и атомных станций, сыграли Р.Н. Рубинштейн, Н.К. Галкина, И.В. Комарова. За период с 1975 по 1983 гг. этими авторами были опубликованы 3 монографии [14–16] и 3 атласа технологических зависимостей (совместно с СоюзТехЭнерго), превосходивших, по оценке некоторых крупнейших профильных компаний, соответствующие зарубежные аналоги. Они и сегодня являются незаменимым инструментом для экономии времени и материальных ресурсов в процессах проектирования и эксплуатации схем водоподготовки, очистки конденсата и очистки сточных вод. Полученные в лаборатории результаты по моделированию, расчету и оптимизации ионообменных процессов, помимо большого научного значения, способствовали решению крупных народно-хозяйственных задач в области подготовки воды для тепловых и атомных станций. Результаты были внедрены на многих промышленных объектах, в том числе на Калининской АЭС, Ленинградской АЭС. Волгоградской ТЭЦ-2, Нижнекамской ТЭЦ-1, Новочеркасской ГРЭС, Сыктывкарской ТЭЦ.



Рис. 3.7.3. Доктор химических наук Рафаил Наумович Рубинштейн - главный теоретик лаборатории, к.х.н. Ирина Владимировна Комарова (в центре) и к.х.н. Валентина Алексеевна Никашина (справа) с молодыми сотрудниками внедряют результаты оптимизации работы ионитных фильтров на Волгоградской ГРЭС (1974 г.).

Исследования в области ионной хроматографии

В последнее десятилетие жизни Марка Моисеевича лаборатория сконцентрировала свои усилия на решении двух задач, как иногда говорили сотрудники, «двух любимых» задач Сеньявина. 1. Создание сорбентов, колонок и отечественных приборов для хроматографии, а также развитие теории и практики этого метода. 2. Разработка технологий извлечения ценных компонентов из природных вод, главным образом из океанской воды. Следует более подробно остановиться на первой из них.

Основную роль в работах по ионной хроматографии сыграли исследования А.М. Долгоносова, который начал их с создания сорбентов нового типа для ион-

ной хроматографии: анионообменных с малой емкостью и локализацией емкости не в тонком поверхностном слое гранул, а в их центре, а также катионообменных сорбентов. Разработанные материалы обладали рядом преимуществ перед своими аналогами. Например, они достаточно устойчивы к механическим и другим воздействиям на поверхность сорбента. Сорбенты типа КанК использовались для обеспечения первых отечественных приборов для ионной хроматографии. Усилиями группы А.М. Долгоносова были разработаны новые подходы к моделированию хроматографических процессов, созданы программы ИонХром для оптимизации ионохроматографического анализа. Впоследствии вклад лаборатории сорбционных методов в развитие ионной хроматографии был высоко оценен, и Марк Моисеевич в 1991 г. оказался в списке лауреатов Государственной премии РСФСР в области науки и техники. В 1992 г. А.М. Долгоносов обобщил результаты исследований по ионной хроматографии и опубликовал монографию [17] (рис.3.7.4.), которую М.М. Сенявин, к сожалению, уже не увидел.

Сегодня А.М. Долгоносов является одним из признанных в мире специалистов в области теории адсорбции и хроматографии, и он автор ряда монографий. В его группе проводятся экспериментальные работы по созданию новых высокоэффективных сорбентов, например, нанокомпозитов, разрабатываются новые схемы анализа сложных объектов. Несколько его учеников защитили кандидатские диссертации. Один из его сотрудников – А.Г. Прудковский защитил диссертацию по теории хроматографии на соискание степени доктора ф.-м. наук. Работы в области извлечения ценных компонентов и морские экспедиции – большая самостоятельная страница из жизни лаборатории сорбционных методов и ее руководителя. Все было организовано по-сенявински, с большим размахом. Во-первых, в рамках научно-технического проекта «Мировой океан» ГКНТ СССР была создана специальная программа «Океанская вода», впоследствии – «Минеральные ресурсы океанской воды», под руководством М.М. Сенявина. К выполнению этой программы были привлечены сотрудники многих вузов, академических и отраслевых институтов, включая ГЕОХИ как ведущую организацию, МГУ им. М.В. Ломоносова, РХТУ (МХТИ) им. Д.И. Менделеева, Институт химии ДВО АН СССР, Институт Механобр Минцветмета, Южно-Сахалинский педагогический институт. Во Владивостоке был создан Дальневосточный сектор ГЕОХИ АН СССР. Помимо лабораторных работ, осуществляемых в Москве, проводились пилотные испытания на трех объектах: на Черном море, вблизи пос. Кацивели, на морской платформе была установлена конвейерная лента из селективного сорбционного материала, которая сначала контактировала с морской водой для сорбции микрокомпонентов, а затем проходила через регенерационный раствор; на Японском море на ТЭЦ-2 Владивостока проводились натурные испытания по сорбции урана группами



Рис.3.7.4. Долгоносов А.М., Сенявин М.М., Волощик И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография. М.: Наука, 1993

из двух лабораторий, в том числе лаборатории академика Б.Ф. Мясоедова; на Охотском море в цехе химводоподготовки Сахалинской ГРЭС был установлен и в течение нескольких лет успешно эксплуатировался пилотный комплекс, где отрабатывались технологии и были получены образцы солей стронция, лития, рубидия и брома (рис.3.7.5.).



Рис.3.7.5. Пилотная установка по извлечению из морской воды Li, K, Cs и Sr. Сахалинская ГРЭС, 1986 год

Была спроектирована первая в мире опытно-промышленная установка для переработки морской воды на 270 м³/ч, изготовлена одна из крупнейших в мире противоточных ионообменных колонн и начато строительство объекта на ТЭЦ-2 Владивостока. Результаты исследований теоретических и практических аспектов поведения сложных массообменных процессов были опубликованы в работе [18]. Что касается практического продолжения работ по минеральным ресурсам океанской воды, может быть, и хорошо, что Марк Моисеевич не застал начало 1990-х годов, развал Советского Союза и прекращение финансирования государственных научно-технических программ.

Лаборатория сорбционных методов под руководством Б.А. Руденко

Привыкшая к решению крупных задач под руководством выдающегося ученого лаборатория после смерти М.М. Сеньявина нуждалась в крупном руководителе, и руководство Института искало ученого соизмеримого масштаба и такую же яркую личность. В течение целого года тяжкое бремя руководства «кучей непослушных индивидуальностей» в роли исполняющей обязанности взяла на себя Галина Михайловна Колосова, бывший заместитель М.М. Сеньявина. В 1990 г. на место заведующего лабораторией согласился перейти проф. Борис Антонович Руденко (рис.3.7.6.), до этого занимавший пост директора Института душистых веществ (ВНИИСНДВ). Для нас, сотрудников лаборатории, которые его лично не знали, он был известен как крупный специалист в хроматографии, сыгравший в свое время важную роль в развитии капиллярной хроматографии, которой он посвятил замечательную монографию [19]. Следует также остановиться на биографии этого неординарного человека и ученого.



Рис.3.7.6. Профессор Борис Антонович Руденко, заведующий лабораторией в 1990–2002 годы.

Б.А. Руденко начал свою трудовую деятельность с 1955 г. после окончания Института тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова. С 1955 по 1981 г. работал в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского АН СССР, с 1981 по 1984 г. заведовал кафедрой аналитической химии 1-го Московского медицинского института им. И.М. Сеченова, в 1984–1990 гг. был директором Всесоюзного научно-исследовательского института синтетических и натуральных душистых веществ. В 1960-х годах Руденко увлекся малоизвестной в то время областью – газовой хроматографией органических соединений, что определило дальнейшую его творческую жизнь. Исследования начинались практически на пустом месте, и Руденко пришлось самому конструировать все основные блоки газового хроматографа. Добиваясь повышения чувствительности определения органических соединений, Б.А. Руденко опробовал для детектирования ионизацию пламенем. Эти эксперименты были предприняты практически одновременно с работами зарубежных исследователей (1958). Не менее остро в то время стояла проблема повышения эффективности хроматографических колонок. Исследования Б.А. Руденко привели к созданию совершенно нового варианта газовой хроматографии (Б.А. Руденко и В.П. Чижков) – препаративной циркуляционной хроматографии, позволяющей разделять с эффективностью до 30 тыс. теоретических тарелок граммowe количества веществ [20]. С помощью этого метода впервые удалось осуществить препаративное разделение ряда изотопно-замещенных соединений, близких по свойствам пространственных и структурных изомеров органических соединений, оптических изомеров ряда аминокислот.

Мы ожидали, что Б.А. Руденко произведет резкие изменения в направлениях работ, и немного боялись этого. Действительно, он принял на работу несколько специалистов в области газовой хроматографии и усилил соответствующую группу. Во всем остальном он проявил себя весьма деликатно и не

тронул ничего из наследия М.М. Сеньявина. Более того, как один из последних ученых-универсалов, обладавший энциклопедическими знаниями во многих областях, он активно подключился к проводимым в лаборатории исследованиям. В 2002 г. он обратился с просьбой к автору этих строк заменить его на посту заведующего, «так как у него много задумок, и он хочет написать большую книгу по хроматографии – итог своей жизни». Он написал такую книгу в двух томах вместе со своей супругой и верной спутницей в науке Г.И. Руденко [21].

Продолжая рассказ о деятельности Б.А. Руденко, отметим, что он искал возможности продолжения работ по разным направлениям, включая исследования по морской тематике, участвовал в привлечении коммерческих структур, включая фирмы в России, Германии, Швейцарии, Саудовской Аравии и Арабских Эмиратах. Центр натурных исследований переместился на Ближний Восток. Была создана лаборатория пилотных установок в Университете Абдул-Азиза. Одна из небольших пилотных установок по комплексной переработке морской воды из ГЕОХИ РАН была установлена на опреснительной установке в г. Аджман, ОАЭ, где прошли ее успешные испытания по переработке сбросных рассолов после опреснения. После этого установка демонстрировалась на Всемирной выставке WETEX в г. Дубае. Были подготовлены проекты демонстрационных промышленных установок для технопарка г. Дубая, для химического кластера в Актау (Казахстан) и для Украины. Первый проект начал финансироваться арабско-германской совместной компанией, но, к сожалению, продвигался очень медленно.

Борис Антонович говорил, что М.М. Сеньявин был прав, довольно рано инициировал работы по морской тематике. Были развиты новые теоретические подходы и созданы уникальные процессы разделения, которые оказались актуальными и востребованными для улучшения других, в том числе действующих промышленных процессов. Совместно с Б.А. Руденко был установлен общий характер явления ионообменного изотермического прессыщения [22], получила развитие теория кинетики и динамики массопереноса в многокомпонентных многофазных системах, появилось направление «ионный обмен в пересыщенных растворах и коллоидных системах». Большую роль в этом сыграл Н.А. Тихонов с физического факультета МГУ, приглашенный к сотрудничеству с лабораторией еще при жизни М.М. Сеньявина и продолжающий с нами работать. Разработаны так называемые самоподдерживающиеся процессы умягчения и опреснения соленых вод. Появились новые модифицированные процессы ситового разделения кислот и солей в концентрированных растворах. Большую роль в этих исследованиях сыграли А.Н. Крачак и А.Н. Груздева [23].

Впоследствии совместно с химическим факультетом МГУ был разработан метод двухтемпературного безреагентного разделения. Было дано физическое обоснование и теоретическое описание методов фронтальной хроматографии, где разделение связано с изменением скорости распространения концентрационных фронтов в колонке, а также методов вытеснительной хроматографии, где температура влияет на расширение или сжатие концентрационных пиков [24]. По прошествии большого количества лет становится понятно, что эти работы на каком-то ином уровне возвращают нас к трудам А.А. Жуховицкого,

учителя М.М. Сенявина. По сути, продолжением дальнейшего развития идей, разрабатывавшихся Сенявиным и Руденко, являются современные исследования в области наноразмерных ионообменных материалов [25]. Приходя на работу в кабинет, где работал Марк Моисеевич Сенявин, а позже – Борис Антонович Руденко, автор этих строк нередко смотрит на их портреты, висающие на стене. При этом часто и невольно возникает беспокойство и вопрос, сможем ли мы – сотрудники сегодняшней лаборатории сорбционных методов удержать уровень, заданный нашими учителями?

ЛИТЕРАТУРА

1. Kolesnikov I.G., Efremov A.M., Tikhomirova T.I., Sorokina N.M., Zolotov Yu.A. Early Stages in the History of Gas Chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2018. Vol. 1537. P. 109–117.
2. Золотов Ю.А., Ревельский И.А. К вопросу о первых работах по газовой хроматографии в Советском Союзе // *Ж. аналит. химии*. 2018. Т. 73. №8. С. 646–648.
3. James A.T., Martin A.J. Gas-liquid partition chromatography; the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid // *Biochem.J.* 1952. Vol. 50. No.5. P. 679–90.
4. Hesse G., Tschachotin B. Adsorptionsanalyse von Gasen und Dämpfen // *Naturwiss.* 1942. Vli. 30. P. 387–392.
5. Damkohler G., Theile H. *Chemie*. 1943. Vol. 56. P. 353.
6. Damkohler G., Theile H. *Ver. dtsh. Chemiker*. 1944. No.49.
7. Ettre L.S. Professor Erika Cremer Ninety Years Old // *Chromatographia*. 1990. Vol. 29. P. 413–414.
8. Сенявин М.М. Хроматографический адсорбционный анализ // *Успехи химии*. 1949. Т. 18. №2. С. 183–205.
9. Marinsky J.A., Glendening L.E. and Coryell C.D. The Chemical Identification of Radioisotopes of Neodymium and of Element 61 // *J. Am. Chem. Soc.* 1947. 69 (11). P. 2781–2785.
10. Speeding F.I., Powell E. Wheelright. The Separation of Adjacent Rare Earths with Ethylenediamine-tetraacetic Acid by Elution from an Ion-exchange Resin // *J. Am. Chem. Soc.*, 1954. 76, 612.
11. Виноградов А.П., Рябчиков Д.И., Сенявин М.М. Редкоземельные элементы / М., Изд-во АН СССР, 1958, 251 с.
12. Редкоземельные элементы / под ред. Д.И. Рябчикова. М.: Наука, 1963. 393 с.
13. Сенявин М.М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980. 272 с.
14. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Венецианов Е.В., Галкина Н.К., Комарова И.В., Никашина В.А. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М.: Наука, 1972. 174 с.
15. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Комарова И.В., Смагин В.Н., Ярошев-

ский Д.А., Галкина Н.К., Никашина В.А. Теоретические основы деминерализации пресных вод. М.: Наука, 1975. 326 с.

16. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика обмена в жидких средах. М.: Наука, 1983. 237 с.

17. Долгоносов А.М., Сеньявин М.М., Волощук И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография. М.: Наука, 1993. 222 с.

18. Khamizov R., Muraviev D., Warshawsky A. Recovery of Valuable Mineral Components from Seawater: in Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances, Marcel -Dekker, Inc. New York, 1996. P. 93–148.

19. Руденко Б.А. Капиллярная хроматография, М.: Наука, 1978. 222 с.

20. Руденко Б.А., Чижков В.П., Забокрицкий М.П. Препаративное разделение близких изомеров и изопротоннозамещенных соединений методом высокоэффективной газовой хроматографии // Успехи химии. 1984. Т. 53. №9. С. 1572.

21. Руденко Б.А., Руденко Г.И. Высокоэффективные хроматографические процессы: В 2 т. М.: Наука, 2003. Т. 1. 425 с. Т. 2. 288 с.

22. Хамизов Р.Х., Мясоедов Б.А., Тихонов Н.А., Руденко Б.А. Об общем характере явления изотермического пересыщения в ионном обмене // ДАН. 1997. Т. 356. №2. С. 216–220.

23. Хамизов Р.Х., Крачка А.Н., Груздева А.Н., Болотоков А.А., Хамизов С.Х., Смирнов А.Н., Жигулева Т.И. Сорбционное концентрирование и выделение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Вып. 1. С. 29–39.

24. Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Tikhonov N.A. Dual-temperature Methods of Separation and Concentration of Elements In Ion-Exchange Columns. In Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances, Volume 20 / ed. A.Sen Gupta. 2011. Ch. 5. P. 171–232.

25. Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Колотилина Н.К. Наноиониты – модификаторы хроматографических фаз и источники аналитического сигнала // Ж. аналит. химии. 2019. Т. 74. №4. С. 285–296.

3.8. Хроматография в ИНЭОС РАН

Павлова Л.А., Курганов А.А.

Кратко о заведующем лабораторией стереохимии сорбционных процессов

В связи с состоявшимся летом 2017 г. в Вене международным симпозиумом ISSS (International Symposium on Separation Science) журнал «The Analytical Scientist» опубликовал интересную подборку ответов пятерых известных специалистов из бывших социалистических стран на просьбу поделиться с читателями своими впечатлениями о работе «за железным занавесом» и в «открытом мире». (В пятерку вошли Ева Смолкова (Eva Smolková-Keulemansová, Prague, Czech Republic), Вадим Даванков (Россия), Андраш Гутман (András

Guttman, Hungary), Франтишек Шве́ц (Frantisek Svec, California, USA) и Богуслав Бушевский (Bogusław Buszewski, Torun, Poland). На обращение редакции только В.А. Даванков ответил, что много и успешно работал и в советское время, и после падения Берлинской стены в 1989 г. Интересно, что сам момент возведения стены весной 1961 г. застал его студентом Высшей технической школы Дрездена в ГДР. Годом позже там ему была вручена красочная грамота – диплом об успешном окончании этого вуза по специальности «химия». В последствии, свободное владение немецким и английским языками немало способствовало его активному участию в многочисленных международных симпозиумах, однако, несомненно, главную роль здесь сыграли важность и нетривиальность его вклада в отечественную и мировую науку.

Профессор Вадим Александрович Даванков руководил лабораторией стереохимии сорбционных процессов Института элементоорганических соединений РАН, которая приказом директора ИНЭОС академика А.Н. Несмеянова в 1975 г. была специально организована для развития предложенных Даванковым нетривиальных направлений сразу в нескольких разделах химии. К настоящему времени в возникшей самостоятельной школе под его руководством защитили диссертации 5 докторов и порядка 30 кандидатов наук. Работы школы высоко котируются во всем мире: в системе Web of Science зарегистрировано около 450 публикаций автора, которые цитировались более 7500 раз, индекс Хирша 43. Количество лекций и докладов, прочитанных Даванковым и его сотрудниками на многих симпозиумах по хроматографии, стереохимии, химии высокомолекулярных соединений, новым материалам и другим направлениям, приближается к 500, количество патентов и авторских свидетельств превысило 50. В разные годы В.А. Даванков был членом редколлегий нескольких международных химических журналов, был организатором целого ряда конференций. Наиболее запоминающимися из них были международные 5th Danube Symposium on Chromatography (1985) в Ялте и 100 Years of Chromatography (2003) в Москве.

В.А. Даванков всегда активно участвовал в научно-организационной жизни, два периода (с 1989 по 2001 гг.) работал Председателем Научного совета по хроматографии РАН, был бессменным председателем его Секции по жидкостной хроматографии, членом многих диссертационных советов, дважды был секретарем партбюро ИНЭОС РАН. Дважды побеждал на выборах директора ИНЭОС по результатам голосования коллектива института (однако, решения Президиума каждый раз были иными), был титулярным членом ИЮПАК. Кандидатскую диссертацию «Синтез и исследование дисимметрических ионообменных сорбентов» защитил в ИНЭОС в 1966 г., докторскую «Лигандообменная хроматография рацематов» – в 1975 г. В.А. Даванков – автор открытия, лауреат Государственной премии, Заслуженный деятель науки России, лауреат Премии им. академика В.А. Каргина по полимерам Президиума РАН, обладатель международных золотых медалей (Chirality Medal и Martin Gold Medal), международных персональных премий (Molecular Chirality Award и Tswett-Nernst Separation Science Award).

Хотя именно результатам разносторонней научной деятельности В.А. Даванкова в этой статье должно быть уделено основное внимание, несколько слов здесь стоит посвятить и некоторым биографическим вехам его жизни. Вадим

Александрович родился 20 ноября 1937 года в семье доцента Московского химико-технологического института имени Д.И. Менделеева. Примечательно, что химиком был не только отец Александр Борисович, но и работавшая в том же институте мать Вадима, Надежда Ивановна, а позже химиками стали и обе сестры Диана и Людмила. Понятно, что Вадим рано пристрастился к химии, часто приходил в лабораторию к отцу и в 1954 г. сразу после окончания школы с золотой медалью по призванию поступил в МХТИ. Однако с третьего курса он в числе самой первой группы успешных советских студентов был направлен за рубеж для «завершения образования». «Завершение» растянулось на пять лет напряженной учебы в Высшей технической школе г. Дрездена в ГДР. Старая школа немецкой химии в те годы еще не была «модернизирована» Болонской системой и послужила отличным фундаментом для дальнейшей научной работы с широким спектром интересов в Москве (с 1962 г.) в Институте элементоорганических соединений (ныне им. А.Н. Несмеянова) РАН.

Хиральная лигандообменная хроматография

В Москве Вадим Александрович начал работать старшим лаборантом в ИНЭОС АН СССР и сохранил верность этому академическому институту, постепенно пройдя ступени аспиранта, младшего и старшего научного сотрудника, заведующего лабораторией, заместителя директора и, наконец, вновь завлаба. Еще в ранней юности Вадима Александровича увлекла и поразила своими возможностями идея ионного обмена. Большое впечатление на него произвел маленький королёк золота, извлеченного его отцом из морской воды с помощью впервые синтезированного амфотерного комплексообразующего ионообменника. Поэтому в качестве темы для дипломной работы в Дрездене Даванков выбрал «живущую» полимеризацию стирола, а темой аспирантской работы в Москве (1962–65 гг.), несмотря на неодобрение своего руководителя (академика В.В. Коршака), – хиральные ионообменники на основе оптически активных (хиральных) природных аминокислот и сополимеров стирола с дивинилбензолом. С помощью этих сорбентов он намеревался разделять пространственные изомеры (энантиомеры) синтетических аминокислот. В те годы решить эту задачу не удавалось никому, несмотря на многочисленные попытки и испытания в качестве хиральных сорбентов самых разнообразных природных оптически активных материалов (типа оптически активного кварца, крахмала, шелка, целлюлозы). Впервые успех был достигнут в газовой хроматографии Е. Гиль-Авом (1966 г.), а в жидкостной хроматографии – В.А. Даванковым (1968 г.). В первом случае решающую роль сыграла громадная эффективность (порядка 100 тыс. теоретических тарелок) входящих в то время в обиход капиллярных ГХ колонок, во втором – небывалая селективность предложенного В.А. Даванковым принципиально нового механизма взаимодействия сорбент-сорбат, т.е. хиральной лигандообменной хроматографии (патенты от 1968 г.).

Ключевой и нетривиальной находкой здесь было вовлечение комплексообразующего катиона металла (двухвалентной меди, цинка, никеля) в хроматографическую систему. Этот принцип был испытан на сорбенте, полученном введением хлорметильных групп в сополимер стирола с дивинилбензолом, заменой хлора

сначала на более активный йод, а затем на природную оптически активную аминокислоту, например, L-пролин. Ионы указанных металлов формируют вокруг себя координационную сферу, образуя смешанный комплекс, который включает хиральную аминокислотную группировку сорбента и одну молекулу из двух стереоизомеров сорбата, движущихся с подвижной фазой. Естественно, что для взаимодействия с катионом металла как активная группа сорбента, так и связываемая молекула сорбата должны содержать электронодонорные группы (аминную, гидроксильную, сульфидную, тиольную), способные играть роль донора электронов при комплексообразовании с металлом. Еще лучше, если оба связываемых лиганда выступают в качестве бидентатных лигандов, имея по два донорных атома на оптимальном расстоянии друг от друга. Тогда они образуют с центральным ионом металла хелатные циклы. В любом случае в координационной сфере металла лиганды смешанного комплекса свободны от гидратной оболочки и находятся в тесном контакте друг с другом, а это и является ключевым условием для того, чтобы они могли распознать пространственную конфигурацию друг друга. Ионы меди, цинка, никеля образуют лабильные комплексы, в которых одни лиганды могут заменяться другими. Поэтому в хроматографическом процессе тот энантиомер рацемического образца аминокислоты, который образует более прочный комплекс с участием сорбента, удерживается в хроматографической колонке дольше, чем изомер противоположной конфигурации. Отношение времен удерживания пространственных изомеров аминокислот, т.е. энантиоселективность разделения в лигандообменной хроматографии, оказалось колоссальным, достигающим десятков единиц. Для сравнения можно отметить, что у Гиль-Ава в хиральной газовой хроматографии производных аминокислот селективность не превышала 1.01.

Одним из первых (и крайне удачных) примеров полного разделения энантиомеров в работах В.А. Даванкова была хроматография рацемического пролина на сорбенте с оптически активным L-пролином (рис. 3.8.1) в качестве хирального селектора.

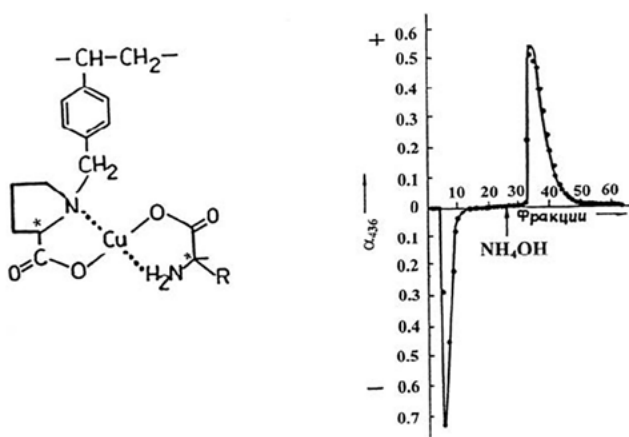


Рис. 3.8.1. Первая хроматограмма с количественным разделением энантиомеров методом жидкостной хроматографии. Лигандообменный полистирольный сорбент (0.03-0.05 мм) с группировками L-пролина в форме комплексов с медью Cu(II); колонка 47,5 x 0,8 см; проба 0,5 г DL-пролина; подвижная фаза - вода, затем 0,1 М NH₄OH; детектирование поляриметрическое в отдельных фракциях. [2, 3]

Этот пример попал в первые открытые публикации [1-3] по хиральной лигандообменной хроматографии, и именно он продолжает фигурировать в обзорах и монографиях по жидкостной хроматографии в качестве первого случая количественного разделения энантиомеров. В данной системе L-пролин совершенно не удерживался сорбентом и полностью вымывался из колонки водой. Напротив, D-энантиомер образовывал прочный сорбционный комплекс и вытеснялся из него раствором аммиака. Громадная энантиоселективность лигандообменного процесса указывала на его применимость не только в аналитических, но и в препаративных целях.

Кроме пролина, на аналогичной колонке с L-гидроксипролином в качестве хирального селектора количественно разделялись изомеры всех остальных аминокислот, а также многих альфа-оксикислот, диаминов, аминспиртов [4]. По-видимому, эти первые публикации были встречены в научном мире с определенным недоверием, и настоящий бум в области хиральной жидкостной хроматографии разразился лишь в 80-х годах. До этого периода Даванковым с сотрудниками был опубликован такой массив важных результатов, что его приоритет в хиральной жидкостной хроматографии уже никем не оспаривался. (Особенно цитировались фундаментальная монография [5] и ряд подробных обзоров [6-8] В.А. Даванкова в данной области).

Важным шагом явился переход к высокоэффективной хроматографии при фиксации L-пролина и особенно L-гидроксипролина на поверхности пористого силикагеля [9]. Для повышения гидролитической стабильности сорбентов на основе силикагеля было также предложено прививать к его поверхности не индивидуальные молекулы хирального селектора, а короткие полистирольные цепи со многими точками прикрепления к силанольным группам и многими привитыми аминокислотными лигандами. Это позволило проводить хроматографию в водных и даже аммиачных средах при 70 °C и сразу анализировать целый набор аминокислот в одной пробе [10]. Еще более удачным было предложение закреплять хиральный лиганд на поверхности обращенно-фазового C18-силикагеля непосредственно в готовой ВЭЖХ-колонке простой адсорбцией [11] хиральной аминокислоты, например, L-гидроксипролина. Для этого ее по аминогруппе модифицировали длинным алкильным C10-заместителем. Вскоре адсорбционная модификация неподвижной фазы, а затем и модификация хиральным селектором подвижной фазы стали широко использоваться в ВЭЖХ. Появились и тонкослойные пластинки с адсорбированным производным L-гидроксипролина для лигандообменного энантиомерного анализа многих соединений. Высокоэффективные хиральные колонки с адсорбированным на обращенной фазе L-гидроксипролином не одно десятилетие продавались под названием «колонки Даванкова» американской фирмой «Риджис». Кстати, она была единственной, которая спросила разрешение на использование имени автора для рекламы продукции. Все остальные фирмы просто нарушали права авторов советских патентов.

Адсорбционная модификация гидрофобных поверхностей хроматографических сорбентов хиральными лигандами приобрела большую популярность благодаря своей простоте и универсальности. В.А. Даванков обратил внимание на

тот факт, что энантиоселективность таких систем зачастую оказывалась выше, чем на аналогичных полимерных системах или в соответствующих низкомолекулярных модельных комплексах. Это натолкнуло Даванкова на очень нетривиальную мысль об участии плоской поверхности в хиральном распознавании лигандов хиральным селектором. Хотя в принципе распознавание пространственной конфигурации партнера непременно требует его трехточечного взаимодействия с селектором [12]. Однако на плоской поверхности энантиоселективность проявляется уже и при двухточечном взаимодействии [13, 14]. Этот феномен участия ахиральных поверхностей (или координируемых металлом ахиральных молекул растворителя) в хиральном распознавании энантиомеров после оживленных дискуссий было признано открытием, что и было оформлено одним из последних дипломов патентного ведомства СССР [15].

Хиральные лигандообменные системы несколько десятилетий пользовались особой популярностью в связи с целым рядом явных преимуществ даже перед позднее появившимися не менее эффективными хиральными системами. Во-первых, они позволяли анализировать множество полярных соединений, растворимых в спиртах и даже в воде, без какой бы то ни было дополнительной модификации. Во-вторых, при лигандном обмене энантиомеры на выходе из колонки частично оказывались в виде комплекса с ионами меди и потому надежно детектировались с помощью простейшего и наиболее распространенного спектрофотометрического детектора при 254 нм, даже если до колонки они в УФ-области не поглощали. Наконец, механизм координации функциональных групп сорбата с ионом меди и хиральным лигандом неподвижной фазы, как правило, легко поддавался осмыслению и даже предвидению последовательности элюирования конфигурационных изомеров. В этом отношении чрезвычайно полезными оказались очень информативные публикации В.А. Даванкова и А.А. Курганова о структуре индивидуальных и смешанных комплексов меди с аминокислотами, аминспиртами, дикарбонильными соединениями [16-18]. Кстати, этими авторами впервые были обнаружены энантиоселективные эффекты при образовании этих комплексов, т.е. зависимость стабильности комплекса от конфигурации входящих в него двух лигандов. Эти эффекты непосредственно коррелировали с энантиоселективностью хроматографических разделений соответствующих рацематов.

Примечательно, что хиральные лигандообменные системы послужили первоосновой для развития непрерывных препаративных хроматографических процессов методом симулированного подвижного слоя (SMB), а затем и для развития хирального капиллярного электрофореза и капиллярной электрохроматографии [19].

Бурный рост интереса к появлению новых аналитических и препаративных хроматографических методов разделения энантиомеров имел своим непосредственным следствием небывалый подъем стереохимии и привел к ряду важных открытий в области биохимии, асимметрического синтеза и катализа, археологии, космохимии и, особенно, медицины и фармацевтики. После запрета на использование синтетических лекарств в виде рацемических смесей без исследования каждого из двух индивидуальных энантиомеров [20] основным

двигателем прогресса стала фармацевтическая промышленность. До появления быстрых и точных хроматографических методов анализа энантиомерного состава разнообразнейших соединений и столь же удобных методов получения обоих энантиомеров в чистом виде хотя бы в малых количествах прогресс во всех упомянутых областях стереохимии был бы немислим [21].

В конце раздела об успехах В.А. Даванкова в области стереохимии и хроматографии уместно подчеркнуть, что они отличаются нестандартностью подхода, принципиальной новизной выдвигаемых идей, часто противоречащих устоявшимся классическим представлениям. Это относится прежде всего к самой идее лигандообменной хроматографии, когда в хроматографическую систему вводится новый компонент — ион переходного металла, а позже и хиральный модификатор подвижной фазы [22]. Совершенно необычными были также утверждения о возможности количественного разделения энантиомеров в хроматографии с помощью хирального селектора с малой оптической чистотой (что было потом подтверждено множеством экспериментов), и об участии ахиральных структур в хиральном распознавании (что позже было признано открытием и давало чрезвычайно полезные практические рекомендации для выбора оптимального сорбента). Важными для понимания механизма хирального распознавания были утверждения о необходимости трехточечного взаимодействия селектора с энантиомерами [12, 13], а также о возможности частичного разделения нерацемических смесей в ахиральных хроматографических системах [23]. Наконец, огромную роль для развития асимметрического синтеза и катализа сыграли открытие энантиоселективных эффектов в металлокомплексах и их теоретическая трактовка [16—18].

Основываясь на понимании принципов распознавания энантиомеров в комплексах и используя хорошо отработанные методы и имеющиеся хиральные ГХ, и ЖХ колонки для быстрого анализа энантиомерного состава самых различных соединений, в лаборатории В.А. Даванкова за последние десятилетия очень успешно развиваются работы по асимметрическому металлокомплексному катализу целого ряда органических реакций [напр. 24—25]. Предложено применение хиральных аминокислот и фосфамидов в качестве носителей хиральности в комплексах с металлами, вместо ранее использовавшихся триарилфосфинов, крайне дорогих и чувствительных к кислороду и влаге. Напротив, соединения трехвалентного фосфора с атомами кислорода или азота при фосфоре свободны от этих недостатков и, как оказалось, обеспечивают даже более высокую энантиоселективность катализа. За короткий срок в лаборатории были защищены шесть кандидатских диссертаций по данной тематике, а Сергей Евгеньевич Любимов защитил еще и докторскую.

Вклад В.А. Даванкова в области стереохимии и хиральной хроматографии был по достоинству оценен и на родине, и за рубежом. Автор был удостоен диплома на открытие, Государственной премии России (1996 г.), Золотой медали по стереохимии Chirality Medal 1999, Золотой медали по хроматографии (Martin Gold Medal 2006), Международной премии Molecular Chirality Award 2005, Международной премии М.Цвета-В.Нернста (2010). С благодарностью хочется сказать, что под руководством В.А. Даванкова немалый вклад в успех развития стереохимических и хроматографических исследований внесли многие аспиранты, среди которых

особенно хочется отметить Юрия Александровича Золотарева и Александра Александровича Курганова. Оба защитили затем и докторские диссертации и в настоящее время заведуют лабораториями в академических институтах.

Сверхсшитые полимерные материалы

Столь же нетривиальными и плодотворными, как в хроматографии, оказались и идеи В.А. Даванкова в области полимеров. Надо упомянуть, что первоначальный успех лигандообменной хроматографии энантиомеров аминокислот на хиральных сорбентах полистирольного типа был связан не только с использованием этого принципиально нового хроматографического процесса, но и с введением совершенно нового типа полимерных структур. Дело в том, что хиральные сорбенты, полученные на основе стандартного сополимера стирола с дивинилбензолом (ДВБ), не могли обеспечить достаточной эффективности колонок. Хроматографические пики разделённых энантиомеров получались широкими даже при малой скорости потока водного элюента. Причина была ясна: медленный межфазный массообмен вследствие крайне малого набухания гидрофобных полистирольных гранул сорбента в водной среде и неспособности привитых аминокислотных групп в форме хелатных комплексов с медью в достаточной степени улучшить ситуацию. В.А. Даванков предложил совершенно неожиданный, т.е. неклассический путь решения проблемы [26, 27]: надо дать гранулам исходного сополимера стирола с ДВБ сильно набухнуть в хорошем для него растворителе, например, дихлорэтано, а затем вставить между полистирольными цепями относительно длинные жесткие распорки. Образующаяся при этом жесткая ажурная структура не должна уплотняться даже после удаления из нее дихлорэтана и замене его на воду, а значит, должна оставаться достаточно проницаемой для множества сорбатов, в том числе для обмена лигандов. Действительно, такая жесткая ажурная полимерная сетка создается при взаимодействии набухшего сополимера стирола с 0.5 % ДВБ с п-ксилилендихлоридом или монохлордиметиловым эфиром по реакции Фриделя-Крафтса, если в ней создано достаточно много мостиков-распорок, например:

Хиральный лигандообменный сорбент на такой матрице показывал значительно более высокое разрешение энантиомеров, чем все аналогичные сорбенты, синтезированные на обычных матрицах зарубежными последователями, пытавшимися проверить эффективность лигандообменного процесса. Это нововведение дало автору большой выигрыш во времени для дальнейшего совершенствования метода хиральной хроматографии.

Еще больший запас времени для бесконкурентных публикаций у Даванкова образовался в области химии полимеров. Ведь описанная выше идея увеличения проницаемости гидрофобной сетки в водной среде противоречила устоявшимся представлениям о том, что дополнительные шивки всегда только уменьшают способность полимерной сетки набухать даже в «хороших» для нее растворителях. Несмотря на «антинаучность» самой идеи, В.А. Даванкову и его сотруднице Марии Петровне Цюрупа удалось в короткий срок доказать, что идея синтеза жестких трехмерных сеток низкой плотности открывает путь

к новому классу полимерных материалов – так называемым «сверхсшитым» жестким полимерам. Наиболее полная информация о синтезе, структуре, свойствах и применении этих материалов была впоследствии изложена авторами в монографиях [28-29] и обзорах [30-33].

Крайне необычными с научной точки зрения особенностями этих материалов оказались способность высушенных полимеров набухать в любых жидкостях, т.е. быть совместимыми с любыми средами [34], а также отсутствие выраженной температурной зоны перехода между стеклообразным и высокоэластичным состояниями полимера [35]. С практической же точки зрения наиболее важно то, что сверхсшитые полимеры обладают громадной внутренней удельной поверхностью (до 1000-2000 м²/г), проявляют уникальную адсорбционную емкость, и по существу являются первыми микропористыми полимерными сорбентами (получившими в отечественной литературе название «Стиросорб»). В последующие годы этим сорбентам удалось найти ряд крайне важных, порой уникальных, областей применения. Тем более, что после окончания срока действия патентов СССР к авторам обратилась английская фирма Purolite и совместно с ней было организовано многотоннажное производство серии сверхсшитых полистирольных сорбентов «MacroNet, MN». Прежде всего, эти сорбенты оказались крайне полезными в процессах очистки производственных жидких и газовых выбросов от вредных компонентов, а также для улавливания и возвращения в производственный цикл полезных компонентов, осветления сахарных сиропов, очистки питьевой воды, выделения антибиотиков из культуральных жидкостей и др. [33].

Особо следует отметить, что ажурная нанопористая [36] структура сверхсшитого полистирола предоставляет для взаимодействия с сорбируемыми молекулами огромное число незаслоненных соседями ароматических ядер, которые охотно вступают не только в гидрофобные, но и в электронные пи-пи-взаимодействия. Поэтому, в дополнение к ароматическим и неполярным веществам, эти гидрофобные сорбенты удерживают и молекулы с полярными группами, например, смеси всех нитрофенолов и хлор- и алкилфенолов, или смеси всех водорастворимых и жирорастворимых витаминов, пестицидов, лекарственных препаратов, экстрагентов для ионов благородных металлов и пр. В этом отношении микрочастицы сверхсшитого полистирола оказались незаменимыми в качестве универсальных сорбентов для твердофазной экстракции (и последующего анализа) всего комплекса экотоксикантов из природных вод и воздушных сред. Исключительно важна и возможность концентрирования многих полярных примесей из гексановых или спиртовых экстрактов [37]. Это открывает совершенно новые перспективы для определения нерастворимых в воде соединений при анализе жиров, масел, пищевых и промышленных продуктов, а также твердых материалов.

Специфика обозначенного выше общего подхода к синтезу сверхсшитых ароматических полимеров заключается еще и в том, что реакция алкилирования ароматических ядер не снижает их активности в реакции Фриделя-Крафтса, что позволяет каждому ядру вступать в образование не одного, а многих межцепных мостиков, приводя к структурам с любой степенью сшивки. Да и сами образующиеся по приведенной выше схеме межцепные мостики могут

вовлекаться в образование новых мостиков. В результате на основе полистирола можно получать трехмерные полистирольные структуры с формальной степенью сшивки не только 100%, но и 200, 300, 400 и 500%. В последнем случае каждое фенильное кольцо полистирола вовлекается в образование пяти новых метиленовых мостиков. Сорбенты со столь высокими степенями замещения ароматических колец [38-40] приобретают глубокую окраску, проявляют резко повышенную способность к электронным взаимодействиям и неожиданно начинают активно сорбировать минеральные кислоты (особенно азотную), аммиак, мочевины и другие малые высоко полярные молекулы, что безусловно должно найти свое практическое применение.

Селективность сверхсшитых полимеров можно регулировать в разных направлениях. Так, кроме интенсификации пи-пи-взаимодействий с сорбатами, можно ввести ограничение по размерам молекул сорбатов (например, до 500 Да). Для этого нужно получать такую нанопористую сетку матрицы, в которой отсутствуют каналы большого размера, необходимые для диффузии больших молекул. Действительно, такие сорбенты исключают сорбцию белковых молекул, фульвеновых и гуминовых кислот, но эффективно поглощают молекулы меньших размеров. В итоге получаются материалы ограниченной доступности [41] крайне полезные для концентрирования, например, лекарственных препаратов и их метаболитов непосредственно из плазмы крови. Исключая крайне неприятную стадию предварительного осаждения белков крови, (которые к тому же захватывают с собой немалую часть целевых компонентов), такие сорбенты очень востребованы и в медицине, и в анализе пищевых продуктов.

Расширению областей применения сверхсшитых полимеров очень способствует возможность их использования в любых полярных и неполярных средах, высокая механическая прочность, химическая стабильность, долговечность, легкость регенерации. Сорбенты с такими свойствами явились бы идеальными для упаковки аналитических ВЭЖХ-колонок, и первые результаты испытания монодисперсных микросферических сверхсшитых полистиролов в этом направлении очень обнадеживают [42, 43]. Кроме того, на базе сверхсшитого полистирола удобно создавать высокопроницаемые ионообменные смолы, носители селективных экстрагентов, а также магнитные и каталитически активные наноккомпозиты - путем включения в ажурную матрицу полимера наночастиц металлов или их оксидов [44]. Пиролиз сверхсшитых полистирольных гранул приводит к высокопористым и прочным углеродным сорбентам [45]. Перспективно повышение проницаемости полимерных первапорационных мембран включением в их матрицу микрочастиц сверхсшитого компонента [46]. Ждут своего квалифицированного применения сферические «наногубки» - продукты сверхсшивки индивидуальных макромолекул, главная особенность которых – растворимость, без потери всех прочих свойств [47]. В принципе, они могут служить нанореакторами, модификаторами подвижной фазы в хроматографии, твердофазными экстрагентами, носителями катализаторов или лекарств и т.д.

Следует подчеркнуть, что разнообразные сверхсшитые полимерные материалы могут быть получены не только сшивкой готовых полимерных цепей подходящими полифункциональными реагентами, но и прямой полимериза-

цией или поликонденсацией мономеров в растворе [48]. Можно варьировать природу исходных мономеров, полимеров, тип сшивающего агента, состав и термодинамическое качество растворителя, активность катализаторов, физические условия формирования сетки и массу иных параметров. Важно, чтобы в итоге синтеза получалась жесткая набухшая ажурная трехмерная сетка [49].

Таким образом, предложенный Даванковым принцип создания сверхсшитых сеток открывает оригинальное и широкое направление в полимерной химии. Неслучайно поэтому авторам работ – В.А. Даванкову и М.П. Цюрупа в 2017 году была присвоена высшая премия страны в области полимеров – Премия им. академика В.А. Каргина Президиума РАН.

Рассказ о работах В.А. Даванкова, относящихся одновременно к разделам хроматографии и получению сверхсшитых полимеров, будет неполным, если отдельно не остановиться на принципиально новых возможностях, постепенно открывающихся на стыке разных областей науки и техники. Так, например, в гидрометаллургии известна огромная потребность в удешевлении крупномасштабных процессов разделения концентрированных растворов кислот, солей и щелочей. В отличие от ионообменных технологий, нанопористый сверхсшитый полистирольный сорбент позволяет разделять ряд электролитов высокопродуктивным «зеленым» безреагентным и безотходным процессом в соответствии с простым ситовым (эксклюзионным) механизмом [50–52]. Способ базируется на близости размеров гидратированных минеральных ионов и размеров диффузионных каналов в микропористой матрице сорбента – в области единиц нанометров. Крупные гидратированные ионы (типа Li^+ , Cu^{+2} , La^{+3} , Ti^{+4} , HPO_4^{-2} , SO_4^{-2}) и комплексные ионы не могут проникнуть через «тонкие» каналы вглубь зерна сорбента и покидают хроматографическую колонку вместе с более крупными противоионами исходной смеси раньше, чем электролиты, составленные более мелкими и менее гидратированными ионами (типа Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- и др.). Гидратированный протон и анион гидроксония ведут себя как малые ионы. По этой причине соли крупных ионов могут быть освобождены от избытка соответствующих кислот или оснований, которые вытесняются из колонки водой в конце хроматографической зоны. Этот обнаруженный ранее на кислотах эффект был ошибочно назван «задержкой кислоты» (Acid Retardation). Однако нейтральный сверхсшитый полистирол никак не удерживает минеральные ионы, и чисто ситовая природа явления разделения однозначно доказана работами В.А. Даванкова с сотр. примерами «задерживания» оснований или солей [53], и даже частичным «самопроизвольным» расщеплением нейтральных солей на соответствующие кислоту и основание (процесс теоретически совершенно противоестественный) [54].

Более того, только эксклюзионный механизм разделения позволяет получать (во фронтальном хроматографическом процессе) все разделенные компоненты в концентрации, значительно превышающей их концентрацию в исходной смеси [55]. Этот замечательный эффект никогда не наблюдался в хроматографических процессах, базирующихся на адсорбционных взаимодействиях сорбатов с неподвижной фазой (рис. 2). В случае адсорбции для продвижения по колонке сорбирующийся компонент исходной пробы требует прокачки значительных ко-

личеств подвижной фазы, а это неизбежно приводит к разбавлению каждого из них. Эксклюзионная хроматография свободна от этого недостатка. Здесь разделение происходит в объеме введенной пробы, и каждый аналит концентрируется в определенной части этого объема. Особенно перспективен процесс в случае двухкомпонентных смесей с существенно различными по размерам ионами (например, $\text{HCl} + \text{LiCl}$), а также при концентрировании комплексных ионов благородных металлов или редких земель из концентрированных кислотных экстрактов. Хочется надеяться, что новый высокопродуктивный «зеленый» процесс привлечет внимание специалистов отечественной гидрометаллургической и металлообрабатывающей промышленности и найдет своевременное практическое признание.

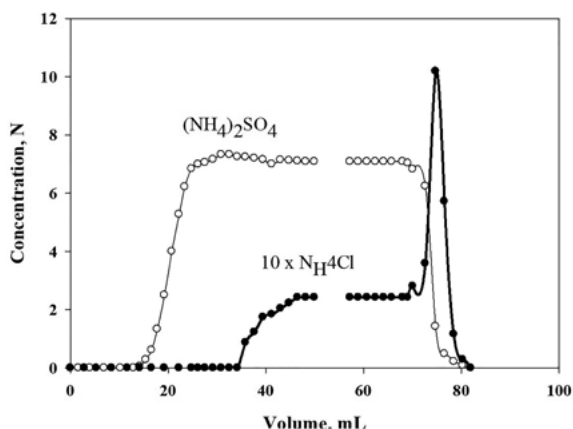


Рис. 3.8.2. Пример удаления и самоконцентрирования 1%-ной примеси NH_4Cl из 40% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. На графике концентрация NH_4Cl увеличена в 10 раз.

Наконец, с гордостью хочется сказать об успехе применения сверхсшитых сорбентов в медицине. В.А. Даванков с др. [41] достаточно рано установили тот необычный факт, что сверхсшитый материал не сорбирует крупные молекулы белков, тромбоциты и другие клеточные элементы крови, в отличие от обычных полистирольных поверхностей. Вероятно, ажурная структура поверхности гранул полимера просто не предоставляет клеткам и макромолекулам белка твердой сплошной гидрофобной поверхности для адсорбции. (Для наглядности можно упомянуть, что липкая лента не пристает к шероховатым поверхностям, хотя отлично держится на гладкой поверхности той же химической природы). Используя эту уникальную гемосовместимость сверхсшитых полидивинилбензольных и полистирольных сорбентов, были разработаны высокоэффективные бипористые гемосорбенты для быстрого комплексного удаления из крови токсичных веществ (основные работы выполнены Людмилой Александровной Павловой и Марией Петровной Цюрупа). Новые сорбенты эффективны как при острых отравлениях химическими или лекарственными веществами, так и в случае борьбы с сепсисом, когда срочно требуется удалять из крови липополисахариды (эндотоксины) и малые белковые токсины (цитокины). Эти гемосорбенты очень успешно используются и в России, и за рубежом, спасая жизни людей в самых критических

ситуациях [56—57]. Так, отечественные сверхсшитые гемосорбционные колонки «Эфферон-ЛПС» доказали свою высокую эффективность в борьбе с «цитокиновым штормом» в тяжелых случаях протекания ковидного заболевания.

Термодинамика набухания полимеров в парах и жидкостях

Подробное изучение свойств сверхсшитых полимеров выявило существенное различие в величинах их набухания в насыщенных парах и в соответствующих чистых жидкостях. В.А. Даванков и Александр Валерианович Пастухов доказали, что это различие характерно для любых сетчатых полимеров и любых находящихся в равновесии с ними и друг с другом паров и жидкостей (или растворов). Это различие особенно велико и заметно для ионообменников и нейтральных сеток с малыми степенями сшивки и, соответственно, большими величинами набухания. Такое несоответствие («парадокс Шрёдера») резко противоречит требованию термодинамики, согласно которому активности находящихся в равновесии жидкой фазы и насыщенных паров равны. Парадокс не находил достоверного объяснения, пока В.А. Даванков не выдвинул смелое утверждение, что данный термодинамический постулат ошибочен и что при его математическом обосновании Гиббс, основатель термодинамики, ввел некорректное допущение [58, 59].

Параметры удерживания в газовой хроматографии

В начальный период работы В.А. Даванкова председателем Научного совета по хроматографии РАН возникло предложение создать комиссию по хроматографической терминологии. Необходимость в ней диктовалась тем, что области газовой, жидкостной, ионообменной хроматографии и возникающих электрохроматографических методов в значительной мере развивались достаточно независимо, и в одни и те же термины в этих областях вкладывался разный физический смысл. Для ускорения работы комиссии В.А. Даванков представлял проект определения каждого термина, чтобы затем формулировки могли уточняться и шлифоваться при коллективном обсуждении. Особенно продуктивен был Е.Ф. Литвин, который проявлял удивительную эрудицию и четкость мышления. Неожиданно проект формулировки терминов «Коэффициент Джеймса и Мартина» и «Удельный объем удерживания» встретили резкую критику, в особенности, со стороны Р.В. Головни, которая всю жизнь проработала в области газовой хроматографии. Обращение к первоисточникам показало, что в выведенном в 1952 г. Джеймсом и Мартином совершенно правильном уравнении для удельного удерживаемого объема появляется член, который потом стали называть «фактором коррекции на сжимаемость газовой подвижной фазы»:

Однако такое название не передавало физический смысл этого коэффициента, и никто из многочисленных последователей и авторов фундаментальных учебников по ГХ даже не попытался его осмыслить и сформулировать в виде определения. В.А. Даванкову, который не побоялся спорить с авторитетами,

удалось доказать, что этот коэффициент переводит измеряемый при атмосферном давлении объем удерживания к усредненному по длине колонки реальному (эффективному, ref) давлению подвижной фазы в колонке, т.е. он равен отношению давления на выходе из колонки к рабочему давлению внутри колонки:

При такой трактовке физического смысла коэффициента становится очевидным, что полученный с его использованием удельный удерживаемый объем вещества отражает объем затраченной (на элюирование данного пика) подвижной фазы в реальных условиях работающей колонки, т.е. при температуре колонки и при усредненном по длине колонки давлении.

Также (благодаря дотошности Даванкова) стало ясно, что более позднее предложение Литлвуда приводить удельный удерживаемый объем к стандартной температуре 273 К путем умножения его на множитель $273/T_k$, где T_k есть температура колонки, принципиально ошибочно. Оно полностью искажает физический смысл удерживаемого объема, уничтожает его термодинамическую значимость. Эта ошибка попала во множество учебников и смириться с ее дальнейшим распространением Даванков просто не смог. Инициировав научную дискуссию на страницах журнала *Chromatographia*, он добился выпуска специального документа ИЮПАК по параметрам удерживания в ГХ [60, 61], исправляющего эту ошибку. К великому сожалению, она просуществовала более 50 лет и привела к тому, что ГХ-измерения стали считаться непригодными для термодинамических исследований (в отличие от аналитических применений, где пользуются индексами Ковача - относительными, а не абсолютными величинами удерживания). Как ни парадоксально, но указанная ошибка со «стандартной температурой» объемов удерживания до сих пор продолжает переключиваться из одного учебника в другой.

Работа комиссии по терминологии закончилась изданием официального документа «Хроматография. Основные понятия. Терминология» [62], однако в связи с появлением многих новых родственных методов разделения работа над их классификацией и интерпретацией продолжается. Ведь даже понимание сущности самого метода и термина «хроматография» еще не стало общепринятым [63].

О происхождении гомохиральности биоматерии на Земле

Самостоятельность, нетривиальность и даже парадоксальность мышления В.А. Даванкова проявлялись во всех областях, в которые заводило его здоровое научное «любопытство». Это касается не только рассмотренных нами выше примеров создания метода хиральной лигандообменной хроматографии, открытия явления участия симметричных систем в хиральном распознавании энантиомеров, разработки принципа синтеза сверхсшитых сеток, установлении термодинамического смысла удерживаемого объема в ГХ или закономерностей межфазных равновесий, но и в таком, казалось бы, отдаленном от эксперимента вопросе, как поиск источника хиральности материи во Вселенной. Речь идет о проблеме происхождения жизни и поразительной избирательности живой природы в отношении энантиомеров основных строительных блоков биополимеров, составляющих львиную

долю органической материи. Это – белки, построенные исключительно из L-изомеров двух десятков α -аминокислот, а также полисахариды, хитин, целлюлоза и нуклеиновые кислоты, содержащие исключительно D-изомеры сахаров. D-аминокислоты и L-сахара с противоположной пространственной конфигурацией встречаются крайне редко, например, в антибиотиках, причем всегда выполняют очень специфическую роль.

Теперь не вызывает сомнения, что самовоспроизводящиеся («живые») макромолекулярные системы могли самостоятельно возникнуть только в энантиомерно чистом «первичном бульоне» органических молекул. Поэтому вопрос о происхождении живой материи также не разрешим без выяснения механизмов строгого отбора энантиомеров первичных блоков синтеза, как не разрешима и дилемма «Что сначала – курица или яйцо?». Занимаясь вопросами разделения энантиомеров и асимметрического катализа, В.А. Даванков не мог не возвращаться к этой дразнящей его мозг проблеме.

Дело в том, что все известные явления селекции энантиомеров локальны. Они могут обеспечить некоторое преобладание определенных энантиомеров в одной точке территории или космического пространства, но, непременно, приводят к преобладанию противоположных структур – в другой точке, так что от рацемической суммы избавиться все равно невозможно.

Единственная инвариантная гомохиральность характерна только для так называемых слабых ядерных взаимодействий – ничтожных хиральных сил, связывающих нуклоны в ядра атомов. Вследствие этого «нарушения четности», остающегося абсолютно мистическим феноменом, открытым Ли и Янгом еще в 1956 г., слабые взаимодействия придают хиральность ядрам всех атомов нашей материи. В.А. Даванков выдвигает дерзкую гипотезу [64]: все элементарные частицы нашей материи составляют гомохиральный набор «строительных кирпичиков», т.е. принадлежат к единому типу пространственной симметрии. Противоположную хиральность должны иметь все элементарные частицы антиматерии, если антимир где-то существует. Из этого постулата вытекает ряд важных следствий. Во-первых, что истинным энантиомером, например, для аниона L-аминокислоты должен быть катион D-аминокислоты, построенный из антиатомов (знак заряда иона должен меняться, так как отделяющийся при диссоциации антипротон имеет отрицательный заряд, в отличие от положительного протона нормальной карбоксильной группы). Действительно, физики предполагают, что вследствие нарушения четности слабых ядерных взаимодействий, L- и D-аминокислоты являются диастереомерами, а не энантиомерами, причем L-аминокислоты должны быть чуть более стабильны. Во-вторых, из постулируемого В.А. Даванковым предположения следует, что самосборка органических молекул непосредственно из хиральных элементарных частиц и атомов может приводить к нерацемическим соединениям, причем во всей Вселенной должны преобладать энантиомеры одной и той же конфигурации, как L-аминокислоты на Земле [65-67]. Такой прямой синтез молекул из атомов и ионов происходит при остывании высокотемпературной плазмы. И действительно, результаты последних тщательных исследований продуктов плаз-

менного синтеза согласуются с предсказаниями гипотезы Даванкова: в них L-аланин обнаружен в количествах, значительно превышающих количество D-аланина. Это исследование проведено международной группой ученых с помощью хиральной газовой хроматографии и масс-спектрометрии для продуктов сверхскоростного удара (порядка 6 км/сек) алмазных «снарядов» из углеродного изотопа ^{14}C по мишени из нитрата аммония [68].

Фотолиз воды как основной источник атмосферного кислорода

Пожалуй, только стремлением самостоятельно осмыслить даже общепринятые «истины» в соответствии с принципом «Во всем сомневайся!» можно объяснить и неожиданный недавний критический обзор Даванкова на тему о происхождении атмосферного кислорода. Исходя из стехиометрии реакции фотосинтеза, в которой молекула воды и молекула двуокиси углерода превращаются в звено полисахарида и молекулу кислорода, Даванков попытался оценить количества произведенных зелеными растениями и водорослями кислорода и биомассы. Точную корреляцию этих количеств провести невозможно, т.к. не известны ни количество захороненной в осадочных породах биомассы, ни масса кислорода, потраченного на окисление первичной восстановительной материи Земли. По крайней мере, наблюдаемого в атмосфере кислорода - 2 тонны на каждый квадратный метр земной поверхности – на несколько порядков больше, чем накопленной биомассы. Даванков указывает на неучтенный второй мощный источник свободного кислорода – фотолиз излучением Солнца молекул воды в верхних слоях атмосферы Земли с диссипацией в космос легких атомов водорода и удерживанием гравитацией в 16 раз более тяжелых атомов кислорода. Этот процесс функционирует в течение всего периода существования Земли и непрерывно производит свободный кислород, но привел к потере колоссальных количеств воды [69]. Исследователи космоса быстро подхватили эту нетривиальную гипотезу Даванкова, например, для объяснения исчезновения океанов на Марсе.

Даванков как руководитель лабораторией и как индивидуальность

Многие из приведенных выше примеров еще раз убедительно подтверждают известное наблюдение, что самые интересные и неожиданные находки и открытия в естествознании и материаловедении лежат на стыке смежных дисциплин, например, на стыке стереохимии, координационной химии, хроматографии, химии полимеров, аналитической химии, ядерной физики, медицины и др., как это имеет место в исследованиях В.А. Даванкова и сотрудников его лаборатории в ИНЭОС РАН, руководимой им более 47 лет. Ясно также, что значительная часть результатов не могла быть получена без помощи и участия многочисленных партнеров и в России, и за рубежом. Их особенно привлекают четкость формулируемых В.А. Даванковым проблем, его стремление понять причины и физический смысл наблюдаемых явлений, логичность в сопоставлении и анализе большого

количества фактов, нетривиальность предлагаемых решений. Призывая критично относиться к любым общепринятым догмам и мнению высокопоставленных авторитетов, он требовал столь же критично анализировать и результаты собственных исследований, и их интерпретацию. Многогранность интересов и широкая эрудиция позволяли В.А. Даванкову постоянно продуцировать разного рода идеи и предлагать новые подходы к решению возникающих затруднений, он с легкостью дарил эти идеи коллегам и партнерам по научной работе. Он отличался доброжелательностью и всегда был открыт для любых дискуссий в общении с людьми любого уровня: будь это студенты, аспиранты или членкоры и академики.



Рис. 3.8.3. Сотрудники лаборатории стереохимии сорбционных процессов 2008г. На фото, слева направо, нижний ряд: Ильин М.М. старший, Цюрупа М.П., Даванков В.А., Пастухов А.В. Верхний ряд: Бенецкий Э.Б., Маерле К.В., Любимов С.Е., Блиnnикова З.К., Давидович Б.А., Проскурина Н.А., Папков М.В., Ильин М.М. младший, Павлова Л.А.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.В. Рогожин, В.А. Даванков. Докл. АН СССР. 1970. Т. 192. С. 1288—1290.
2. В.А. Даванков, С.В. Рогожин. Докл. АН СССР. 1970. Т. 193. С. 94—96.
3. V.A. Davankov, S.V. Rogozhin. Chromatography. 1971. V. 60/ P. 280—283.
4. В.А. Даванков, С.В. Рогожин, И.И. Песлякас, А.В. Семечкин, Т.П. Сачкова. Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. С. 854—857.
5. V.A. Davankov, J.D. Navratil and H.F. Walton, Ligand Exchange Chromatography. CRC-Press, Boca Raton, USA. 1988; В.А. Даванков, Дж. Навратил, Х. Уолтон. Лигандообменная хроматография. М.: Мир. 1989. 294с.
6. V.A. Davankov. Advances in Chromatography. 1980. V.18. P.139—195.
7. V.A. Davankov. J. Chromatogr. A. 1994. V. 666. P. 55—76.

8. V.A. Davankov. *J. Chromatogr. A*. 2003. V. 1000. P. 891–915.
9. P. Roumelioyis, K.K. Unger, A.A. Kurganov, V.A. Davankov. *Angew. Chem. Int. Ed. English*. 1982. V. 21 №12. P. 930–931.
10. A.A. Kurganov, A.V. Tevlin, V.A. Davankov. *J. Chromatogr.* 1983. V. 261. P. 223–233.
11. V.A. Davankov, A.S. Bochkov, A.A. Kurganov, P. Roumeliotis, K.K. Unger. *Chromatographia*. 1980. V. 13. P. 677–685.
12. V.A. Davankov. *Chirality*. 1997. V. 9. P. 99–102.
13. V.A. Davankov. *Chromatographia*. 1983. V. 17. N. 12. P. 686–690.
14. V.A. Davankov, V.E. Meyer, M.A. Rais. *Chirality*. 1990. V. 2. P. 2018–210.
15. В.А. Даванков, С.В. Рогожин, А.А. Курганов. Свойство ахиральных молекулярных структур участвовать в распознавании энантиомеров. Диплом на открытие № 372 (1992).
16. В.А. Даванков. *Изв. АН СССР, Сер. хим.* 1972. №11. С. 2407–2410.
17. В.А. Даванков, А.А. Курганов, С.В. Рогожин. *Успехи химии*. 1974. Т. 43 №9. С. 1610–1641.
18. A.A. Kurganov, T.P. Ponomareva, V.A. Davankov. *Inorg. Chim. Acta*. 1984. V. 86. P. 45–149.
19. В.А. Даванков. Электромиграционные методы разделения энантиомеров, в кн. «Капиллярный электрофорез» (Проблемы аналитической химии, т. 18) Ред. Л.А. Карцова, М.: Наука. 2014. С. 263–323. ISBN 978-5-02-039087-4.
20. N. Chhabra, M. Aseri, D. Padmanabhan. *Int. J. Appl. Basic Med. Res. PubMed*. 2013 V. 3. P. 16–18.
21. В.А. Даванков. Лигандообменная хроматография – прорыв в области энантиоселективных технологий, в кн. «100 Лет хроматографии», ред. Б.А. Руденко, М.: Наука. 2003. С. 212–232.
22. V.A. Davankov, A.A. Kurganov, T.M. Ponomareva. *J. Chromatogr.* 1988. V. 452. P. 309–316.
23. В.А. Даванков. *ЖФХ*. 2016. Т. 90. № 10. С. 1593–1595.
24. С.Е. Любимов, Д.В. Озолин, В.А. Даванков. *Изв. АН, Сер. хим.* 2017. № 6. С. 1059–1061.
25. С.Е. Любимов, Т.А. Вербицкая, Е.А. Расторгуев, П.В. Петровский, В.Н. Калинин, В.А. Даванков. Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2011. Т. 6. № 2. С. 27–34.
26. В.А. Даванков, С.В. Рогожин, М.П. Цюрупа. Способ получения макро-сетчатых сополимеров. Авт. свид. СССР 299165 (1969); Пат. США 3729457, Пат. ФРГ 2045096.
27. В.А. Даванков, С.В. Рогожин, М.П. Цюрупа. *Высокомол. соед.*, 1973. Т.15Б. № 6. С. 463–465.
28. V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa. *Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials, Synthesis, Structure, Properties and Application*, Elsevier 2010, ISBN: 978-0-444-53700-3, ISSN: 0166-526X, 648 p.
29. В. Даванков, М. Цюрупа. Сверхсшитые полистирольные сорбенты. Структура, свойства, применение. *Palmarium Academic Publishing*, 2012, Saarbrücken, Deutschland, ISBN 978-3-659-98063-3, 69 с.

30. V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa, *Reactive Polymers*. 1990. V. 13. P. 27–42.
31. M.P. Tsyurupa, A.V. Pastukhov, Z.K. Blinnikova, L.A. Pavlova, M.M. Il'in, Yu.A. Davidovich, V.A. Davankov. Chapter 7. Hypercrosslinked Polystyrene: A New Life of the Old Polymer, in “Polystyrene: Synthesis, Characteristics and Applications”, Ed. C. Lynwood, Nova Publishers, New York, 2014, pp. 143-199. ISBN 978-1-63321-371-5 (eBook)
32. M.P. Tsyurupa, V.A. Davankov. *React. Funct. Polymers*. 2006. V. 66. N 7. P. 768–779.
33. Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Павлова Л.А., Пастухов А.В., Даванков В.А. Сверхсшитому полистиролу полвека: От нетривиальной идеи до промышленной реализации. *Лаборатория и производство*. 2020 №1. С. 86–96 DOI: 10.32757/2619-0923.
34. М.П. Цюрупа, В.В. Лалаев, В.А. Даванков. *Докл. АН СССР*. 1984. Т. 279. № 1. С. 156–159.
35. М.П. Цюрупа, А.В. Пастухов, В.А. Даванков. *Докл. Акад. Наук*. 1997. Т. 352. № 1. С. 72–73.
36. M.P. Tsyurupa, Z.K. Blinnikova, N.A. Proskurina, A.V. Pastukhov, L.A. Pavlova, V.A. Davankov. *Nanotechnologies in Russia*. 2009. T. 4. № 9–10. С. 665–675.
37. C.S. Sychoy, V.A. Davankov, N.A. Proskurina, A.Ju. Mikheeva. *LC-GC Europe*. 2009. V. 22. P. 20–27.
38. М.П. Цюрупа, З.К. Блинникова, В.А. Даванков.// *ЖФХ*. 2010. Т. 84. № 10. С. 1937–1942.
39. M.P. Tsyurupa, Z.K. Blinnikova, Y.A. Borisov, M.M. Ilyin, T.P. Klimova, K.V. Mitsen, V.A. Davankov. *J. Separation Sci.* 2014. V. 37. N 7. P. 803-810.
40. M. Tsyurupa, Z. Blinnikova, V. Davankov. Chapter 2: Ion Size Exclusion Chromatography on Hypercrosslinked Polystyrene Sorbents as a Green Technology of Separating Mineral Electrolytes, in Eds.: A. Mohammad & D. Inamuddin, “Green Chromatographic Techniques: Separation and Purification of Organic and Inorganic Analytes”, Springer, 2014, 19–54.
41. M. Beth, K.K. Unger, M.P. Tsyurupa, V.A. Davankov. *Chromatographia*. 1993. V. 36. P. 351–355.
42. V.A. Davankov, C.S. Sychoy, M.M. Ilyin, K.O. Sochilina. *J. Chromatogr. A*. 2003. V. 987. P. 67–75.
43. М.П. Цюрупа., З.К. Блинникова, Ю.А. Давидович, В.А Даванков. Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 5. С. 582–590.
44. А.В. Пастухов, В.А. Даванков, К.И. Лубенцова, Е.Г. Косандрович, В.С. Солдатов// *ЖФХ*. 2013. Т. 87. № 10. С. 1721–1727.
45. А. Пастухов, В. Даванков. Углеродные сорбенты на основе сверхсшитых полистиролов. Термодеструкция сшитых полистиролов и свойства их карбонизатов. Lambert Academic publishing. 2014. 124 с. ISBN 978-3-659-66028-3
46. Г.С. Голубев, И.Л. Борисов, Е.Г. Литвинова, В.С. Хотимский, Д.С. Бахтин, А.В. Пастухов, В.А. Даванков, В.В. Волков. Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 3. С. 165–178.
47. V.A.Davankov, M.M.Ilyin, G.I.Timofeeva, M.P.Tsyurupa, I.V.Yaminsky. *J. Polymer. Sci., Part A: Polymer Chem*. 1999. V. 37. P. 1451–1455.

48. Л.А. Павлова, М.В. Павлов, В.А. Даванков. Докл. Акад. Наук. 2006. Т. 406. №2. С. 200–202.
49. М.Р. Tsyurupa, V.A. Davankov. *Reactive & Functional Polymers*. 2002. V. 53. N 2-3. P. 193–203.
50. М.П. Цюрупа, В.А. Даванков. Докл. Акад. наук. 2004. Т. 398. С. 198–200.
51. V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa, N.N. Alexienko. *J. Chromatogr. A*. 2005. V. 1100. N 1. P. 32–39.
52. З.К. Блинникова, К.В. Маерле, М.П. Цюрупа, В.А. Даванков. Сорбционные и хроматографические процессы, 2009. Т. 9. № 3. С. 323–331.
53. М.П. Цюрупа, З.К. Блинникова, В.А. Даванков. Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 5. С. 541–552.
54. V. Davankov M. Tsyurupa. *J. Chromatogr. A*. 2006. V. 1136. P. 118–122.
55. V. Davankov, M. Tsyurupa, Z. Blinnikova, L. Pavlova. *J. Separation Science*. 2009. V. 32. P. 64–73.
56. А.С. Морозов, И.В. Бессонов, Н.В. Карелина, А.В. Нуждина, И.Ю. Саркисов, Л.А. Павлова, М.П.Цюрупа, З.К. Блинникова, В.А. Даванков// *ЖФХ*. 2016. Т.90. № 12. С. 1876–1882
57. V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa, L.A. Pavlova. Chapter 4: Detoxification of Blood and Plasma by Means of Hypercrosslinked Polymeric Hemosorbents: State-of-the-Art, in “Immunopathogenesis of Sepsis and Use of the Hemosorption for Treatment of Cancer Patients with Sepsis”, Ed. N.Yu. Anisimova, NOVA Publishers, New York, USA, 2014, (135 pages), pp 57–113. ISBN 978-1-62948-709-0 (eBook)
58. В.А. Даванков, А.В. Пастухов// *ЖФХ*. 2011. Т. 85. № 5. С. 805–814.
59. V.A. Davankov, A.V. Pastukhov. *Z. Phys. Chem*. 2014. V. 228. P. 691–710.
60. В.А. Даванков// *ЖФХ*. 2000. Т. 74. № 10. С. 1911–1917.
61. V.A. Davankov. *Chromatographia Suppl*. 2003. V. 57. P. 195–198.
62. В.А. Даванков (ред). *Хроматография. Основные понятия. Терминология*. Сборник научно-нормативной терминологии. Вып. 113 (1997), Москва. РАН.
63. В.А. Даванков// *Ж. анал. хим*. 2001. Т. 56. № 11. С. 1211–1214.
64. V.A. Davankov. *Chirality* 2006. V. 18. P. 459–461.
65. В.А. Даванков// *ЖФХ*. 2009. Т. 83. С. 1405–1416.
66. V.A. Davankov. *J. Chem*. 2016 V. 56. P. 1036–1041
67. V.A. Davankov. *Symmetry*. 2018. V. 10. P. 749; doi:10.3390/sym10120749
68. G.G. Managadze, M.H. Engel, S. Getty, P. Wurz, W. B. Brinckerhoff, A.G. Shokolov, G.V. Sholin, S.A. Terent'ev, A.E. Chumikov, A.S. Skalkin, V.D. Blank, V.M. Prokhorov, N.G. Managadze, K.A. Luchnikov. *Planetary and Space Science*. 2016. V. 131. P. 70–78.
69. V.A. Davankov. *Planetary and Space Science*. 2020. V. 190. P. 105023.

3.9. Хроматография в Уфе

Вождаева М.Ю.

Основоположником внедрения хроматографических методов в Республике Башкортостан, бесспорно, является к.х.н. Айвазов Борис Викторович.

Борис Викторович Айвазов родился 30 марта 1911 г. в Санкт-Петербурге. С 1931 г. Борис Викторович работал в Гидрологическом институте (Ленинград), с 1934 г. трудился в Институте химической физики АН СССР (Москва). В 1949 г. защитил кандидатскую диссертацию, и с того же года назначен заведующим лабораторией Горьковского университета. С 1951 г. переведен на должность старшего научного сотрудника Отдела химии Башкирского филиала АН СССР.



Рис. 3.9.1.
Борис Викторович Айвазов
(1911–2004)

Свою работу в Башкирском государственном университете Борис Викторович начал с сентября 1958 г., а в 1960–1967 гг. возглавлял кафедру физической и аналитической химии. В 1962 г. был назначен проректором по научной работе и на этой должности Борис Викторович оставался до последних дней своей работы в университете. В 1982 г. в возрасте 71 года по состоянию здоровья вынужден был уйти на пенсию.

За период работы в университете Б.В. Айвазовым созданы общие и специальные курсы по хроматографии, оборудована лаборатория хроматографических методов анализа. С 1975 г. он организовал работу республиканского хроматографического семинара, в котором принимали участие преподаватели вузов, научные сотрудники НИИ г. Уфы, с лекциями приезжали видные ученые страны.

Наиболее важным вкладом Бориса Викторовича в российскую хроматографию стали его знаменитые учебники. В издательстве «Высшая школа» многократно переиздавали учебники и учебные пособия для вузов: «Практическое руководство по хроматографии» (первый выпуск 1968), «Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции» (1973), «Основы газовой хроматографии» (1977) и «Введение в хроматографию» (1983). Качество созданных Б.В. Айвазовым учебных материалов было настолько велико, что до сих пор его книги широко используются по всей стране в процессе обучения студентов.

За долгие годы работы Айвазов Б.В. был удостоен различных наград:

- Медаль «Ветеран труда»
- Медаль «За доблестный труд» в Великой Отечественной войне (1946)
- Отличник высшего образования СССР (1975)
- Заслуженный деятель науки Башкирии (1967)
- Орден Трудового Красного Знамени (1954).

Научные труды Айвазова Б.Ф. посвящены разработке хроматографических методов анализа сероорганических соединений, содержащихся в нефтяных дис-

тиллятах и воздухе, изучению механизма низкотемпературного окисления углеводородов, смесевых твердых ракетных топлив, применению меченых атомов в исследовании химических процессов. За долгую и плодотворную карьеру Борисом Викторовичем было опубликовано более 100 различных научных трудов.

В это же время, начиная с 1950 г., в городе Уфе активно развивается химическая и нефтехимическая промышленность, создается целый ряд научно-исследовательских институтов (НИИ) и организаций: «Уфимский нефтеперерабатывающий завод», ПО «Уфаоргсинтез», ПО «Химпром», Башкирский НИИ нефтепереработки, НИИ Нефтехим, УФНИИ транспортировки нефти и др. Созданные НИИ занимались вопросами усовершенствования технологий производства и разрабатывали методы контроля качества выпускаемой на этих предприятиях продукции. Для решения поставленных задач, а также для исследования состава сложных смесей органических соединений в работу заводских лабораторий и НИИ началось активное внедрение хроматографических методов – газовой хроматографии с различными видами детектирования с использованием насадочных и капиллярных колонок.

Эстафету от Бориса Викторовича приняла Флорида Хусаиновна Кудашева. Она была руководителем Уфимской школы хроматографии на протяжении 34 лет (1982–2016).

Флорида Хусаиновна родилась 22 сентября 1940 г. в Уфе. В 1963 г. после завершения обучения на химическом факультете она первой поступила в только что созданную аспирантуру при кафедре физической и аналитической химии. В 1968 г. она защитила кандидатскую диссертацию на тему: «Хроматографическое определение примесей некоторых серосодержащих соединений в воздухе» под руководством доцента Айвазова Б.В. После окончания аспирантуры осталась работать в коллективе преподавателей химического факультета и в лаборатории хроматографических методов анализа. Долгие годы Флорида Хусаиновна трудилась под руководством своих учителей, Айвазова Б.В. и Гимаева Р.Н., в области изучения нефтяных пеков и по оборонной тематике. Ей пришлось сохранить и развивать хроматографическую школу в Уфе в тяжелейшие 90-е годы прошлого века. В 1994 г. Флорида Хусаиновна защитила докторскую диссертацию на тему: «Физико-химические закономерности получения углеродных волокон из нефтяного сырья».

В круг ее научных интересов входили усовершенствование или создание новых адсорбентов для хроматографии, изучение механизмов адсорбции, применение хроматографических методов в нефтехимии и нефтепереработке, а также в экоаналитическом контроле объектов окружающей среды. Флоридой Хусаиновной разработаны и внедрены методы определения температуры размягчения высокоплавких пеков методом обращенной газовой хроматографии, а также методики определе-

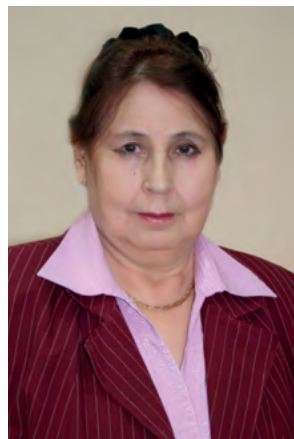


Рис. 3.9.2.
Флорида Хусаиновна
Кудашева (1940–2016)

ния молекулярных масс фракций асфальтенов пека методом гелепроникающей хроматографии и содержания полициклических ароматических углеводородов в мальтенах и асфальтенах пека. Ею подготовлены 18 кандидатов химических наук и 2 доктора химических наук, опубликовано более 170 научных работ и 18 патентов Российской Федерации. Общие и специальные дисциплины по хроматографии продолжали вести сама Флорида Хусаиновна, а также подготовленная ей ученица – Валинурова Эльвира Рафиковна. Э.Р. Валинурова защитила кандидатскую диссертацию в 1990 г. на тему: «Хроматография нефтяных пеков и их структурно-групповой состав». Совместные работы Флориды Хусаиновны и Эльвиры Рафиковны были посвящены исследованию группового и компонентного состава узких фракций нефтяных волокнообразующих пеков методами ГЖХ, ВЭЖХ, ТСХ и ОГХ. Предварительно выделенные селективной экстракцией растворителями фракции подвергали разделению методами колоночной жидкостной хроматографии, тонкослойной хроматографии, и далее анализировали методами ГЖХ и ВЭЖХ. В 2010 г. Кудашевой Ф.Х. и Валинуровой Э.Р. были организованы курсы повышения квалификации для специалистов, работающих в области хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, которые функционируют в настоящее время в двух вузах Республики - в Башкирском государственном университете и в Уфимском государственном и нефтяном техническом университете.

В связи с резким ухудшением экологической обстановки в г. Уфе в 1990-х годах, в городе были созданы Башкирский республиканский экологический центр («БРЭЦ») под руководством к.х.н. Э.А. Круглова, «диоксиновая» лаборатория № 9 на базе Всесоюзного научно-исследовательского института гербицидов и регуляторов роста растений («ВНИТИГ») под руководством к.х.н. Я.Б. Ясмана, Центр аналитического контроля качества воды (ЦАККВ) на предприятии МУП «Уфаводоканал» под руководством технического директора к.т.н. Кантора Л.И. Была усилена лаборатория Управления государственного аналитического контроля Министерства природопользования по РБ («УГАК») под руководством д.х.н. Сафаровой В.И.

Основными объектами исследования Башкирского республиканского экологического центра «БРЭЦ» являлись, так называемые, СОЗы (стойкие органические соединения: диоксины, диоксиноподобные вещества, полихлорированные бифенилы), которые определяли в природных и питьевых водах г. Уфы, донных отложениях, воздухе, продуктах питания (мясо, рыба, молоко) и в биологических пробах (грудное молоко, кровь, жиры и др.). Основные исследования проводились методом хромато-масс-спектрометрии высокого и среднего разрешения, методом газовой хроматографии с селективным детектированием. Качество аналитического определения регулярно подтверждалось международными исследованиями. БРЭЦ входит в перечень лабораторий I уровня ЮНЕП. Научные разработки БРЭЦ докладывались на 20 симпозиумах «Dioxin».

Помимо образовательных и научно-исследовательских лабораторий хроматографические методы с различными видами детектирования стали широко распространяться и в контролирующих аналитических лабораториях. Одновременно в стране проводился пересмотр предельно допустимых concentra-

ций ряда загрязнителей воды. Для реализации новых требований СанПиН и организации надежного лабораторно-производственного контроля на предприятии МУП «Уфаводоканал» в Центральной химико-бактериологической лаборатории (ЦХБЛ) был создан отдел хроматографии, который возглавила к.х.н. Цыпышева Ляля Газизовна. Здесь не только внедрялись отдельные аналитические методики контроля, распространенные в мире (методики ЕРА, ASTM, ВОЗ), но и разрабатывались хроматографические методы определения летучих галогенуглеводородов (ЛГУ), летучих ароматических углеводородов (ЛАУ), пестицидов, фенолов, крезолов, ксиленолов, галогенфенолов, бенз(а)пирена и 16 ПАУ, 9 галогенуксусных кислот, фталатов, полихлорированных бифенилов (ПХБ) и др. Параллельно с методической работой в ЦХБЛ МУП «Уфаводоканал» под общим руководством Цыпышевой Л.Г. проводилась разработка научных подходов по углубленному изучению качества природной и питьевой воды, по организации системы мониторинговых наблюдений за качеством воды. По результатам проведенных исследований опубликованы более 150 научных статей и монография «Экологический мониторинг органических загрязнителей в системе аналитического контроля качества воды», защищены 7 кандидатских и одна докторская диссертационные работы, оформлены 5 патентов РФ на изобретение.

Еще одной контролирующей организацией, где широко используются хроматографические методы анализа, является Государственное бюджетное учреждение Республики Башкортостан Управление государственного аналитического контроля (ГБУ РБ УГАК), бессменным руководителем которого является д.х.н., проф. Сафарова В.И. Основной задачей управления является контроль и мониторинг объектов окружающей среды и источников их загрязнения. Всего в управлении разработано 20 хроматографических методик определения загрязняющих веществ (полиароматических углеводородов, пестицидов, фенолов, сапонины, терефталевой кислоты, летучих органических соединений, бензина) в различных объектах. Важным направлением работы ГБУ РБ УГАК является аналитическое сопровождение аварийных ситуаций, связанных с загрязнением компонентов природной среды. В таких случаях максимально используются возможности хроматографических методов анализа, в частности, ХМС.

В управлении в последние годы активно внедряются в систему мониторинга окружающей среды автоматические приборы и оборудование. В частности, в Республике Башкортостан при непосредственном участии ГБУ РБ УГАК созданы автоматизированные станции контроля атмосферного воздуха (АСКАВ) и передвижные лаборатории экологического контроля, оснащенные современным оборудованием, в том числе газовыми хроматографами. Отличительной особенностью АСКАВ в РБ является то, что они позволяют определять в атмосферном воздухе не только общераспространенные загрязняющие примеси, но галогенорганические и другие специфические (маркерные) соединения, характерные для выбросов промышленных предприятий. Приборы контроля, в том числе хроматографы, установлены и на источниках выбросов. Они позволяют в on-line режиме получать информацию о содержании загрязнений в источнике выбросов и атмосферном воздухе.

С 2009 г. в лаборатории хроматографии Башкирского государственного университета произошла смена поколений. Пришли молодые сотрудники лаборатории, защитившие кандидатские диссертации: Гуськов В.Ю. (2012 г. тема: «Сорбционные и термодинамические свойства сорбентов на основе пористых полимеров»), Гайнуллина Ю.Ю. (2015 г. тема «Термодинамика сорбции органических молекул на модифицированных меламинам и урацилами сорбентах») и Аллаярлова Д.А. (2018 г. тема: «Адсорбция органических соединений на графитированной термической саже и адсорбентах типа МСМ-41, модифицированных супрамолекулярными структурами меламина и циануровой кислоты»). Тематика исследований лаборатории с 2009 г. связана с созданием новых перспективных адсорбентов на основе супрамолекулярных структур гетероциклических соединений. В 2014 г. было найдено применение таких адсорбентов в хиральной хроматографии. Особенностью разработанных хиральных неподвижных фаз является отсутствие асимметрического атома углерода – хиральность проявляется на супрамолекулярном уровне и индуцируется процессом, получившим название «созревание Виедмы». С 2019 г. тематика исследований лаборатории сместилась в область изучения энантиоморфных кристаллов и их способности к хиральному распознаванию. На сегодняшний день лаборатория хроматографии БашГУ является одной из самых продуктивных в университете. Регулярно выходят статьи в зарубежных высокорейтинговых изданиях, исследования поддерживаются грантами Российского научного фонда, закупается новое оборудование, совершенствуется образовательный процесс. И каждый год из стен лаборатории выходят 5-7 юных хроматографистов, из которых большинство находит работу в области хроматографии в Республике Башкортостан.

3.10. Очерки о воронежских хроматографистах

Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б.

История развития хроматографии в Воронеже неразрывно связана с Воронежским государственным университетом (ВГУ). Однако со временем хроматографии стало тесно в рамках одного вуза. Выпускники ВГУ начали внедрять этот метод в других вузах города, и сегодня самостоятельные хроматографические школы работают в университетах инженерных технологий, аграрном и архитектурно-строительном, Институте государственной противопожарной службы МЧС и др. В статье сообщается о зарождении и становлении хроматографии в Воронеже и выдающихся ученых, стоявших у ее истоков.

ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

В 2018 г. Воронежский государственный университет отметил свое 100-летие, а химический факультет ВГУ – 85-летний юбилей. Воронежский государственный университет был создан на базе Императорского Юрьевского университета, эвакуированного из г. Юрьева (ныне Тарту). В 1918 г. в связи с

угрозой германской интервенции часть преподавателей и студентов были вывезены в Воронеж, для которого эти годы были трудными временами. Накануне прибытия первого эшелона с эвакуированными из Юрьева преподавателями и студентами территория Воронежской губернии была очищена от кайзеровских войск. Однако одновременно с этим началось наступление белогвардейцев генерала П.Н. Краснова, что привело к окружению города. Несмотря на трудные условия Гражданской войны, местные и правительственные органы Советской Республики старались максимально содействовать устройству на новом месте университета и его преподавателей.

В то время в состав университета входило 4 факультета – медицинский, физико-математический, историко-филологический и юридический. В 1920 г. после заключения Тартуского мирного договора между РСФСР и Эстонией Тартускому университету было возвращено эвакуированное в Россию имущество: библиотеки, архивы, учебные пособия, документы и прочие предметы. Однако большая часть преподавателей, выехавших в Воронеж, не вернулись в Эстонию.

Химический факультет был сформирован в 1933 г., хотя его первые учебные и научные лаборатории были созданы еще в 1918 г., на физико-математическом факультете проф. А.Д. Богоявленский организовал первую кафедру химии. У истоков создания факультета стояли ученые и педагоги из Юрьевского университета, в числе которых были А.Д. Богоявленский, Н.И. Виноградов, А.В. Думанский, М.С. Цвет, а также пришедшие в ВГУ в 20–30-е годы XX века ученые: Н.В. Култашев, А.П. Бунтин, Е.К. Харин, А.П. Палкин, А.В. Павлинова, П.М. Силин и Ф.А. Санталов.

Среди названных выше фамилий особое место занимает Михаил Семенович Цвет (1872–1919), который известен как ботаник, физиолог и биохимик растений, создатель метода хроматографического анализа, ставшего впоследствии предтечей новой междисциплинарной науки: хроматографии.

По прибытии в Воронеж Михаил Семенович сразу же включился в работу по организации учебного процесса и по устройству кафедры, однако ранняя кончина ученого прервала его работу.

К числу ученых-воронежцев, которые внесли большой вклад в развитие хроматографии, следует отнести одного из основоположников коллоидной химии в Советском Союзе Антона Владимировича Думанского. Родился он в 1880 г. в Иваново-Вознесенске, в 1903 г. окончил Киевский политехнический институт. Дипломная работа Антона Владимировича «Коллоидальное серебро» обратила на себя внимание присутствовавшего на защите Д.И. Менделеева, который предсказал автору многообещающее научное будущее.

А.В. Думанский остался работать в политехническом институте и организовал первую лабораторию коллоидной химии. Стажировка в Германии у



Рис. 3.10.1.

Антон Владимирович
Думанский (1880–1967)

Г. Фрейндлиха позволила не только установить научные связи с немецкими учеными, но и познакомиться с новыми подходами к образованию адсорбционных слоев на границах сред жидкость – газ, твердое тело – жидкость, твердое тело – газ. Фактически эти же процессы изучал для разделения М.С. Цвет, причем и Антон Владимирович, и Михаил Семенович проходили научную командировку в лабораториях Г. Фрейндлиха в одно и то же время.

Вернувшись в Киев, А.В. Думанский в 1907 г. разработал метод ультрацентрифугирования для определения размеров коллоидных частиц. Однако приоритет в разработке этого метода в 1919 г. был отдан шведу Т. Сведбергу, который и получил за эту работу Нобелевскую премию по химии в 1926 г.

После защиты магистерской диссертации в 1913 г. в Киеве А.В. Думанский был приглашен заведовать кафедрой неорганической химии в только что созданный Воронежский сельскохозяйственный институт. С этого времени развернулась разносторонняя и плодотворная научная, педагогическая и общественная деятельность Антона Владимировича в учебных заведениях Воронежа, продолжавшаяся до осени 1941 г. В Воронежском СХИ А.В. Думанский организовал коллоидно-химическую научно-исследовательскую лабораторию, в которой были разработаны оригинальные способы физико-химического анализа коллоидов с применением триангулярных диаграмм. За эти исследования в 1932 г. А.В. Думанский был удостоен Большой Менделеевской премии, а в 1933 г. он был избран член-корреспондентом АН СССР. В 1930 г. из Воронежского СХИ выделился Воронежский химико-технологический институт, где Антон Владимирович возглавил кафедру физической и коллоидной химии. Для химиков Воронежского госуниверситета особо значимым стало избрание в 1933 г. А.В. Думанского первым деканом только что созданного химического факультета и заведующим кафедрой коллоидной химии.

А.В. Думанским и его учениками в течение 1930-х годов проведены фундаментальные исследования в области гидрофильных свойств дисперсных систем и связанной воды. Им были выдвинуты представления о нерастворяющем объеме, о льдоподобной структуре гидратных оболочек, о различных формах связанной воды и индикаторном методе ее определения. Особого внимания заслуживают представления А.В. Думанского об адсорбционных явлениях в гетерогенных системах, о природе электрических зарядов на границе двух фаз и об обменной адсорбции ионов адсорбента, эквивалентно обменивающихся на ионы раствора.

Основатель воронежской хроматографической школы и будущий ректор ВГУ (1965–1972) Валентин Пименович Мелешко и будущий декан химфака ВГУ (1967–1975) Ростислав Эрнестович Нейман вспоминали о А.В. Думанском как о прекрасном лекторе. Эмоциональный заряд, окрашивающий его лекции, прекрасное знание материала всегда позитивно воспринимались студентами. Они постигали основы коллоидной химии по учебному пособию «Дисперсность и коллоидное состояние вещества», а также по оригинальному учебнику «Учение о коллоидах», который выдержал три издания. Этот учебник стал настольной книгой В.П. Мелешко, который в 1933 г. поступил на химфак ВГУ, был оставлен для продолжения научной работы в университете, а после

войны стал организатором прорывных технологических проектов по ионному обмену. Валентин Пименович вспоминает, что от Антона Владимировича он впервые услышал об адсорбционных явлениях, о различных формах связанной воды, а также об исследованиях М.С. Цвета в области хроматографии.

Благодаря работам А.В. Думанского удалось обнаружить связь между открытыми М.С. Цветом хроматографическими процессами и процессами адсорбции с участием воды в коллоидных системах. Уже работая директором Института общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского в Киеве, Антон Владимирович провел исследования в различных областях физической химии, в том числе в химии ионообменных процессов, лежащих в основе одного из хроматографических методов.

Благодаря энергичным усилиям Антона Владимировича с 1935 по 1941 г. в Воронеже издавался «Коллоидный журнал», объединивший вокруг себя ученых-коллоидников Советского Союза. По его инициативе в Воронеже в 1934 г. состоялась Первая Всесоюзная коллоидная конференция. В трех воронежских вузах в послевоенные годы остались работать многочисленные ученики А.В. Думанского, что способствовало созданию научного сообщества ученых-химиков в Воронеже. Имя Антона Владимировича прочно вошло в историю коллоидной химии и стоит в одном ряду с именами корифеев отечественной науки.

Яркие страницы в историю Воронежского госуниверситета вписал Валентин Пименович Мелешко, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, заслуженный деятель науки и техники РФ, почетный доктор университета г. Галле (ГДР), ректор ВГУ с 1965 по 1972 годы. Этому ученого по праву считают создателем воронежской школы хроматографистов.

Родился Валентин Пименович 14 августа 1911 г. в городе Конотопе Черниговской губернии, а в 1925 г. вместе с родителями переехал в Воронеж, где окончил школу и начал трудовую деятельность рабочим на кирпичном заводе «Глинозем». Начиная с молодых лет, Валентин Пименович привык быть лидером. Вначале его увлек спорт. Он и его брат Григорий стали лучшими лыжниками в области. Наряду с этим, Валентин Пименович был виртуозом-мотоциклистом, выступал в Воронежском цирке-шапито в гонках по вертикальной стене.

Следующей страстью, которая определила его научные интересы в дальнейшем, стала химия. В 1933 г. он поступил на химический факультет Воронежского государственного университета, где слушал лекции известных ученых-химиков: А.Д. Богоявленского, Н.И. Виноградова, Н.В. Култашева, А.П. Бунтина, А.В. Думанского. Из лекций Антона Владимировича и из его книги «Учение о коллоидах» Валентин Пименович впервые узнал о явлениях адсорбции и ионного обмена. После окончания учебы в ВГУ в 1939 г. он был оставлен для продолжения научной работы



Рис. 3.10.2.
Валентин Пименович
Мелешко
(1911–1978)

и преподавания аналитической химии, однако этим планам помешала война. С первого дня войны и до Великой Победы Валентин Пименович доблестно сражался на фронтах в рядах Советской Армии. После окончания войны Валентин Пименович два года служил в Германии в составе специальной команды, которая занималась поисками следов разработки атомного оружия. В поле зрения спецкоманды оказалась книга венгерских химиков Л. Цехмейстера и Л. Чолноки «Хроматографический адсорбционный метод». Процессы ионного обмена применялись для обогащения радиоактивных изотопов и их разделения. По словам самого Валентина Пименовича, эта книга помогла ему вспомнить те сведения о сорбентах и способах их использования, о которых он слышал на лекциях Антона Владимировича Думанского.

В.П. Мелешко пришел к выводу о небывалой перспективности изучения и применения хроматографических процессов, которые сочетают возможности выделения, разделения и концентрирования веществ и их анализа. После демобилизации в 1947 г. В.П. Мелешко сразу приступил к преподавательской работе на кафедре аналитической химии ВГУ и в качестве темы своей работы выбрал ионный обмен. Эту тематику Валентин Пименович постепенно и постоянно расширял, но никогда не отходил от ее основных направлений. Он посвятил хроматографии и ионному обмену всю свою жизнь, создав в Воронеже научную школу, к которой мы имеем честь принадлежать.

После защиты в 1951 г. кандидатской диссертации «Исследование процессов обмена ионов в катионитовых фильтрах» В.П. Мелешко был избран доцентом кафедры аналитической химии. Круг его интересов в этот период был обширен и включал исследование физико-химических свойств ионообменников, теоретическое обоснование ионообменных процессов в фильтрующем слое, синтез катионитов и анионитов в виде гранул или мембран. Мелешко сформировал вокруг себя круг единомышленников и учеников. Олег Николаевич Мягкой, Вадим Болеславович Войтович, Александр Аронович Мазо, Ольга Викторовна Червинская, Михаил Николаевич Романов, Ирина Петровна Решетникова – вот те первые ученики Валентина Пименовича, которые стояли у истоков его хроматографической школы в Воронеже.

Для В.П. Мелешко всегда было характерно органическое сочетание фундаментальных и прикладных работ. Фундаментальные исследования были посвящены теории послойного расчета ионообменных реакторов, теории их регенерации, выявлению активной роли воды при использовании ее изотопных разновидностей, установлению физико-химических закономерностей набухания/контракции ионообменников в различных реакциях обмена. Особенно активен Валентин Пименович был в инновационных работах. Например, он со своими учениками создал и внедрил в производство ионообменную технологию получения высокоомной воды. Были времена, когда воронежские телевизоры, самолеты, видеоманитофоны были лучшими в стране. Для важнейших воронежских предприятий электроники, радиопромышленности, атомной энергетики, предприятий, работающих на космос, была необходима ультрачистая вода. В многостадийном производстве интегральных схем каждая хи-

мическая операция требовала отмывки высокоомной водой, не содержащей примесей. Любой ион мог замкнуть элементы интегральной схемы, и она становилась браком. Многие полагали получение ультрачистой воды неразрешимой проблемой. Валентин Пименович с сотрудниками провели лабораторные исследования, а затем на их основе разработали ионообменную технологию получения ультрачистой воды, спроектировали и внедрили первую в Советском Союзе промышленную установку на Воронежском заводе радиодеталей. Соответствующая документация по получению высокоомной воды была затем передана для серийного производства установок на предприятие в город Искитим Новосибирской области.

Эта прорывная в рамках всей страны технология была реализована в то время, когда Валентин Пименович работал не в ВГУ, а заведующим кафедрой общей и аналитической химии в Воронежском технологическом институте (1959–1961 гг.), где организовал отраслевую научно-исследовательскую лабораторию «Ионообменные процессы и сорбция». Работу лаборатории финансировал Воронежский Совнархоз, объединяющий производственную деятельность всех областей Центрального Черноземья.

В 1960 г. В.П. Мелешко организовал первую в Воронеже Всесоюзную конференцию по ионному обмену. Конференция, получившая название «Иониты», стала традиционной и превратилась в один из центров координации исследований в нашей стране в области сорбции и ионного обмена. В 1961 г. Валентин Пименович вернулся в ВГУ на должность заведующего кафедрой аналитической химии, а с 1965 г. стал его ректором. По примеру лучших отечественных и зарубежных коллективов он организовал Научно-исследовательский институт хроматографии (химии) (НИИХ ВГУ), в состав которого вошла Проблемная лаборатория хроматографии. Помимо работ по созданию технологии производства ультрачистой воды, коллектив НИИХ спроектировал и внедрил в производство более 50 промышленных ионообменных установок по очистке сточных вод и электролитов гальванических производств, очистке свеклосахарных и сахарно-рафинадных сиропов, глицерина, маннита, оксикислот, аминокислот, газов и жидких аэрозолей по всему Советскому Союзу.

Научно-исследовательская работа В.П. Мелешко в области ионного обмена и хроматографии была тесно связана с разработками Проблемной лаборатории химии высокомолекулярных соединений (ПНИЛ ХВМС) ВГУ, работами которой с 1964 г. руководил профессор Борис Иванович Михантьев. Созданная под его руководством лаборатория высоких давлений (автоклавная) позволила разработать основы синтеза новых классов мономеров и полимеров для биологии. Благодаря барометодам, исследователями ПНИЛ ХВМС были синтезированы многие полимерные материалы, используемые сотрудниками ПНИЛ в качестве сорбентов для хроматографии.

В.П. Мелешко всегда считал одной из важнейших задач своей деятельности популяризацию научных идей отечественных ученых, работающих в области хроматографии, ионного обмена и мембранных процессов. Он вместе со своими учениками В.Б. Войтовичем, О.Н. Мягким собрал сведения о педа-

гогической и научной деятельности М.С. Цвета в Тарту и Воронеже, а также установил место проживания первооткрывателя хроматографии (флигель дома А.И. Веревкина по ул. Батурина, 18) и предполагаемое место его захоронения. По воспоминаниям Валентины Дмитриевны Валовой (Копыловой), одной из известнейших в стране специалистов в области ионного обмена, сведения о последних годах жизни М.С. Цвета и его работе в ВГУ В.П. Мелешко сообщил научному сообществу на одном из заседаний Научного совета по хроматографии в 1961 г. Усилиями К.И. Сакодынского с помощью воронежских ученых на территории женского Акатова монастыря была установлена памятная стела Цвету с надписью: «Ему дано открыть хроматографию, разъединяющую молекулы и объединяющую людей».

В.П.Мелешко возглавлял секцию «Ионообменная технология» Научного совета по хроматографии АН СССР при кафедре аналитической химии ВГУ с начала ее образования и до 1978 г.

В 1996 г. вышел в свет первый выпуск ежегодного сборника «Теория и практика сорбционных процессов». Этот сборник, редактором которого был В.П. Мелешко, а с 1979 по 1996 годы, после кончины Валентина Пименовича, – профессор Геннадий Афанасьевич Чикин, стал на тридцать лет консолидирующим изданием для всех специалистов в области ионного обмена и мембран в нашей стране.

Уходя из Воронежского технологического института, Валентин Пименович пригласил на свое место электрохимика Николая Ивановича Исаева для интенсификации НИР по электрохимии ионообменников. В ВГУ Валентин Пименович предложил сотрудничество в области электромембранных процессов заведующему кафедрой физической химии ВГУ, профессору Анатолию Яковлевичу Шаталову – одному из ведущих ученых в стране в области электрохимии.

Следует отметить, что в эти и последующие годы у Валентина Пименовича сложились тесные научные и дружеские отношения со многими ведущими учеными Советского Союза, работающими в области теории и практики ионного обмена. Годы, проведенные в кресле ректора, были для Валентина Пименовича успешными не только в научном плане, но и в его деятельности по продвижению ВГУ в когорту лучших вузов Советского Союза. В университете открывались новые учебные корпуса и общежития, приобрели достойный вид учебные базы, спортивный лагерь «Веневитиново», Ботанический сад им. Б.М. Козо-Полянского. Сборные команды ВГУ по гимнастике и легкой атлетике занимали ведущие позиции среди вузов Российской Федерации.

Особую страницу в истории университета и кафедры аналитической химии занимает совместная учебная и научная работа с зарубежными коллегами, в частности, университетом Мартина Лютера в г. Галле (ГДР). К общей работе были привлечены преподаватели и сотрудники не только химического, но и исторического, филологического, физического, биолого-почвенного, романо-германской филологии факультетов ВГУ. А началось все с того, что Валентин Пименович в Москве на совещании ректоров разных стран познакомился с ректором университета Мартина Лютера (ГДР) профессором Фридрихом Вольфом. В.П. Мелешко в 1968 г. был приглашен для чтения лекций в г. Галле, где был удостоен звания «Почетный доктор Университета М. Лютера».

За успешную подготовку научных и педагогических кадров в течение многих лет ВГУ в период ректорства В.П. Мелешко был награжден орденами Ленина и «Знамя Труда» (ГДР), а сам Мелешко был отмечен орденами Ленина и «Знак Почета». В это же время ВГУ было присвоено имя Ленинского Комсомола. Подводя итог деятельности Валентина Пименовича, нужно сказать, что В.П. Мелешко был одним из тех людей, которые смыслом всей жизни считали науку. Он воспринимал свою миссию в хроматографии как систематический, целенаправленный, повседневный, творческий, организованный поиск. И сейчас, спустя более сорока пяти лет после его кончины, нам и нашим ученикам многие его идеи и замыслы помогают в решении оригинальных теоретических и практических задач, связанных с хроматографией и ионным обменом. Широко известны его слова: «Обязательно пишите хотя бы по две страницы в день, и это Вам воздастся сторицей».

Одним из первых понял важность и необходимость изучения взаимодействия ионообменников с органическими веществами природных вод Александр Аронович Мазо. Наиглавнейшей проблемой при обессоливании воды для нужд прецизионных производств он считал удаление именно органических примесей. Под его руководством в 1962 г. в ВГУ были начаты систематические исследования сорбции высокомолекулярных гуминовых веществ. Несмотря на то, что ассортимент сорбентов в то время был крайне ограничен, Мазо удалось установить некоторые закономерности поглощения органических веществ смолами на фенольной основе. Исследования механизма сорбции не проводились, так как не были разработаны методы полной деминерализации гумусовых кислот. Эти работы выполнили в ВГУ его ученики Г.В. Славинская и Г.Л. Грановская.

Особое внимание А.А. Мазо уделял проблемам удаления из воды органических веществ негумусового происхождения и вопросам снижения микробиологических показателей воды на всех этапах ее обессоливания. В результате цикла экспериментов были даны обоснованные рекомендации по предотвращению роста числа бактерий на ионитах путем изменения режимов эксплуатации ионообменных установок.

Повышение требований к качеству обессоленной воды привело Александра Ароновича к необходимости тщательного изучения работы смешанного слоя ионитов с целью выявления условий глубокого удаления слабых кислот: угольной и кремниевой. Были исследованы кинетические и равновесные характеристики сорбции минеральных ионов в смешанных слоях катионитов и анионитов разного типа, что позволило рекомендовать марки смол и их объемное соотношение в фильтрах смешанного действия (ФСД). Правильность выводов подтверждена многолетней успешной эксплуатацией ФСД во всех многочисленных установках обессоливания воды, внедренных А.А. Мазо, Г.В. Славинской и А.А. Образцовым на прецизионных производствах.



Рис. 3.10.3.

Александр Аронович
Мазо
(1918–1997)

А.А. Мазо предложил математическую модель регенерации ионитов разных марок, позволившую минимизировать расход регенерантов для восстановления обменной емкости ионитов как в монофильтрах, так и в ФСД.

А.А. Мазо, Г.В. Славинская и А.Е. Серебряков разработали метод нахождения рациональных технологических схем получения высокоомной обессоленной воды из природных и технических вод разного состава. Для этого была разработана классификация вод и предложены возможные схемы их обессоливания. Кроме того, были выведены уравнения целевой функции применительно к каждой возможной технологической схеме, что дало возможность реализовать оптимальные схемы ионообменных установок на предприятиях оборонной промышленности страны.

А.В. Думанский, В.П. Мелешко и А.А. Мазо стояли у истоков хроматографической школы Воронежа. Эти ученые сумели по-новому осмыслить взаимодействия, происходящие на границе раздела фаз, и внести весомый вклад в теорию хроматографии и ионного обмена. Вместе со своими коллегами и учениками они создали научные лаборатории хроматографии в Воронежском государственном университете и ряде других институтов города. Наряду с фундаментальными работами в этих подразделениях разрабатывались прикладные новаторские технологии, находящие свое применение в промышленности.

Помимо этих выдающихся ученых в Воронеже работала целая плеяда крупных химиков, известных далеко за пределами России, а созданные ими научные школы успешно развиваются и сегодня, продолжая заложенные традиции.

Г.А. Чикин родился в 1935 г. в г. Россошь Воронежской области и после окончания школы поступил на химический факультет Воронежского государственного университета. Еще студентом он активно занимался научной работой под руководством профессора В.П. Мелешко, а по окончании университета по рекомендации Валентина Пименовича продолжил свою деятельность в отраслевой лаборатории ионитов Воронежского Совнархоза. С 1963 г. Г.А. Чикин стал ассистентом кафедры аналитической химии ВГУ. Обобщив результаты своих исследований по сорбции пигментов сахарных производств ионитами, в 1969 г. он защитил кандидатскую диссертацию и стал одним из ведущих специалистов в стране в этой области. Под руководством Чикина впервые в СССР был разработан ионообменный способ обесцвечивания сахарорафинадных сиропов, успешно внедренный в производство на Краснопресненском сахарном заводе им. Ф.М. Мантулина в Москве и на двух тульских сахарорафинадных заводах.



Рис. 3.10.4.
Геннадий Афанасьевич
Чикин
(1935–1999)

В 1971 г. Геннадий Афанасьевич был избран доцентом кафедры аналитической химии. Он читал лекции по хроматографии, аналитической химии, ионообменной технологии, руководил дипломными работами. В 1975 г. Чикин стал деканом химическо-

го факультета, в 1977 г. – проректором по вечернему и заочному обучению, а затем проректором по общим вопросам. На последней должности Г.А. Чикин проработал 22 года до конца своей жизни, снискав признательность и глубокое уважение всех сотрудников университета.

В 1977 г. Геннадий Афанасьевич получил звание профессора, а в следующем году был избран заведующим кафедрой аналитической химии, которой руководил до 1988 г., одновременно возглавляя Проблемную лабораторию хроматографии. В 1978 г. Г.А. Чикин возглавил работу секции «Ионообменная технология» в Научном Совете по хроматографии АН СССР. В этой должности Геннадий Афанасьевич организовывал Всесоюзные и Республиканские конференции по ионному обмену, мембранным процессам и хроматографии. Конференции в Воронеже под председательством Г.А. Чикина объединяли сообщества исследователей, работающих в области мембранных процессов и ионного обмена. В эти годы продолжалась традиция проведения Всероссийских конференций по ионному обмену «Иониты». В течение 20 лет Чикин в качестве редактора возглавлял выпуск ежегодного межвузовского сборника «Теория и практика сорбционных процессов».

В 1984 г. вышло в свет учебное пособие под редакцией Г.А. Чикина и О.Н. Мягкого с грифом Минвуза РСФСР «Ионообменные методы очистки веществ», в написании которого приняли участие 16 ученых кафедр аналитической и физической химии ВГУ. В нем рассмотрены основные технологические аспекты выделения, концентрирования, разделения неорганических и органических веществ из водных растворов и газовых смесей с использованием ионообменных материалов.

В период с 1978 по 1988 гг., когда Г.А. Чикин руководил учебной и научной деятельностью кафедры, в производство были внедрены оригинальные разработки с использованием ионообменной и мембранной технологий:

- ионообменная очистка сточных вод и отработанных электролитов гальванических производств, которая позволила решить на ряде предприятий Бежецка, Воронежа, Днепродзержинска, Днепропетровска, Самары, Саранска, Славянска, Тирасполя, Энгельса проблему оборотного водоснабжения и возврата в производственный цикл ионов переходных металлов (Cr, Ni, Co, Zn, Mo, Cd);
- получение высокоомной воды для контуров оборотного водоснабжения и охлаждения (совместно с ФИАН, г. Москва) в аппаратах спутниковой связи;
- очистка природных вод от гумусовых и фульвокислот пористыми анионитами для получения ультрачистой воды на предприятиях атомной, электронной, химической промышленности и теплоэнергетики (заводы «Мезон», «Кулон», ПО «Электрон», ПО «Светлана», НИИ «ГИРИКОНД», ПО «Авангард» в Ленинграде; Электротехнический завод в Таллине);
- осветление сахарорафинадных сиропов ионитами на заводах Слуцка, Уссурийска, Яготина;
- ионообменный способ выделения лимонной кислоты из производственных растворов в виде кристаллов на предприятии в Белгороде;
- промышленный способ выделения лизина из микробиологических сред в форме кристаллов с использованием сульфокатионитов на НПО «Лизин» (Чаренцаван, Армянская ССР) совместно с московским ВНИИ генетики;

- пилотные испытания ионообменных установок по рекуперации газов и паров на предприятиях судостроения;
- судовые испытания промышленной электродиализной установки для получения обессоленной воды из морской на рыболовецких траулерах.

Под руководством Г.А. Чикина кафедра аналитической химии вместе с другими кафедрами химфака приняла самое активное участие в совершенствовании учебно-воспитательного процесса при сочетании обучения с научными исследованиями студентов. В 1979 г. химфак ВГУ получил разрешение Минвуза РСФСР на создание и апробирование собственного экспериментального учебного плана, в соответствии с которым последние 1,5 года обучения отводились на выполнение дипломной работы в отраслевых и проблемных лабораториях НИИ хроматографии (НИИ химии), на предприятиях или в НИИ АН СССР. Интересной формой организации научно-исследовательской работы студентов стало создание проблемных студенческих групп «Ионит», «Мембрана», «Сорбенты в биологии», «Водоподготовка» и др., объединенных общностью тематики исследований и научного направления. В состав таких групп входили сотрудники университета, аспиранты и студенты разных курсов.

В результате модернизации учебного процесса в 1984 г. с участием студентов было опубликовано 22 статьи (16 в центральной печати) по научной тематике кафедры, получено 3 патента, внедрено 6 рационализаторских предложений, сделано 25 докладов на Всесоюзных и региональных научных конференциях, кроме того, 21 студенческая работа вошла в отчеты по госбюджетным и хозяйственным темам, а 16 работ было представлено на Всесоюзном конкурсе.

По результатам научных исследований в области ионного обмена Г.А. Чикин опубликовал более 400 статей, семь монографий и учебных пособий. Им получено 12 авторских свидетельств и патентов РФ. Геннадий Афанасьевич был руководителем и консультантом 5 кандидатских диссертаций.

В 1988 г. Г.А. Чикин оставил пост заведующего кафедрой, продолжив руководство секцией «Промышленная хроматография» в Научном Совете по хроматографии АН СССР, редактирование сборника «Теория и практика сорбционных процессов» и председательство в оргкомитетах конференций «Иониты», проводимых в Воронеже. Заведующим кафедрой аналитической химии был избран профессор Владимир Алексеевич Шапошник.

Трудолюбие, высокий профессионализм, интеллигентность и жизнерадостность всегда были теми свойствами характера, которые привлекали в Г.А. Чикине коллег и студентов.

Владимир Алексеевич Шапошник родился 22 октября 1935 г. в г. Валуйки Белгородской области. В 1953 г. он закончил с золотой медалью среднюю школу и поступил на химический факультет ВГУ. После окончания университета Владимир Алексеевич четыре года работал начальником отделения на Данковском комбинате кремнийорганических полимеров (Липецкая обл.), а затем поступил в аспирантуру на кафедру аналитической химии Воронежского технологического института (ВТИ). В 1966 г. он защитил кандидатскую диссертацию «Электродиализ труднорастворимых электролитов с применением ионообменных мембран» и продолжил

работать в ВТИ сначала ассистентом, а затем доцентом. В 1979 г. он был избран заведующим кафедрой органической химии Воронежского сельскохозяйственного института, а в 1982 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук.

В 1983 г. В.А. Шапошник был приглашен на кафедру аналитической химии ВГУ, а спустя два года ему присвоили звание профессора. Кафедра десяти лет являлась базовой организацией секции «Ионообменная технология» Научного Совета по хроматографии АН СССР. На протяжении десяти лет, с 1988 по 1998 гг., Владимир Алексеевич заведовал кафедрой аналитической химии ВГУ, где читал курсы по аналитической химии, хроматографии, физической химии мембранных процессов, химической экологии, проблемам современной химии, философским вопросам естествознания. В качестве приглашенного профессора он читал курсы лекций в университете Мартина Лютера в Галле, Ольденбургском университете им. Карла фон Осецкого, в университетах Парижа и Руана, Санкт-Петербургском, Кубанском и Тюменском государственных университетах. С начала 2000-х был председателем Комиссии по истории и методологии в Научном совете РАН по аналитической химии.

В.А. Шапошник – заместитель главного редактора журнала «Сорбционные и хроматографические процессы», член редколлегии журнала «Конденсированные среды и межфазные границы», которые включены в перечень ВАК. Он входил в состав двух диссертационных советов по химическим наукам. В 1997, 1998, 2000 и 2001 гг. Владимиру Алексеевичу присуждалось звание «Соросовский профессор» за успехи в науке и образовании, а в 2003 г. – почетное звание «Заслуженный деятель науки Российской Федерации». Им написано четыре монографии и более 370 статей в области мембранной технологии. Владимир Алексеевич был консультантом 3 докторских и руководителем 19 кандидатских диссертаций.

Под руководством В.А. Шапошника разработан электромембранный метод получения ультрачистой воды для предприятий электронной и радиотехнической промышленности, а также предложены математические модели электролиза с ионообменными мембранами. Совместно с коллегами ему удалось установить факты нелинейных явлений переноса в электромембранных системах при высокоинтенсивных токовых режимах, облегченного диффузионного транспорта аминокислот в селективных мембранах, наличия барьерного эффекта и стимулированной электромиграции амфолитов. Разработанный на кафедре метод многочастотной лазерной интерферометрии позволил впервые визуализировать процессы в растворах на границе с ионообменниками и получил широкое признание. Методами квантовой химии, молекулярной динамики, ИК- и ЯМР-спектроскопии был проведен структурный анализ ионообменников в различных ионных формах. Это позволило установить наиболее вероятные



Рис. 3.10.5.

Владимир Алексеевич
Шапошник
(1935–2023)

структуры гидратированных ионогенных групп катионитов и показать, что наибольший вклад в энергию активации транспорта в таких системах вносит энергия водородных связей между гидратными оболочками противоионов. В это же время были разработаны разностно-контактный метод измерения электропроводности мембран и метод многочастотной лазерной интерферометрии для измерения концентрационных полей в системах раствор/ионообменная мембрана и раствор/гранула ионита.

Кроме фундаментальных исследований, на кафедре решались прикладные задачи, возникающие на промышленных объектах. Наиболее важные результаты были получены по следующим направлениям:

- обоснование физико-химических процессов и реализация технологий удаления гумусовых и фульвокислот из водных сред методом препаративной хроматографии;
- разработка теоретических основ ионообменной очистки природных вод, сопутствующих газовым месторождениям;
- научное обоснование и разработка технологии промышленной очистки сточных вод и отработанных электролитов гальванических производств с использованием ионообменников;
- общие принципы удаления несахаров из дефекационных и сатурационных соков ионообменниками при очистке свеклосахарных сиропов;
- технологическое решение для выделения оксикислот с использованием ионообменников;
- физико-химические основы выделения аминокислот из микробиологических сред и гидролизатов методами ионообменной и препаративной хроматографии;
- математическое моделирование процессов электродиализа и физико-химические основы глубокого обессоливания воды.

В.А. Шапошник до последнего дня работал на кафедре аналитической химии ВГУ в должности профессора-консультанта. 24 ноября 2023 г. ушёл из жизни выдающийся учёный и преподаватель, заслуженный деятель науки Российской Федерации Владимир Алексеевич Шапошник. Вся жизнь В.А. Шапошника является ярким свидетельством беззаветной преданности науке, наполнена множеством ярких страниц и достижений.

Журнал «Сорбционные и хроматографические процессы» издается с 2000 г. с периодичностью 6 раз в год и является преемником сборника "Теория и практика сорбционных процессов».

Основные темы издания.

- Молекулярное, пространственное, кластерное строение природных и синтетических сорбентов и носителей, ионообменных носителей, ионообменных гранульных и мембранных материалов.

- Синтез, модифицирование, изменение свойств сорбентов в процессе их эксплуатации.



Рис. 3.10.6. Журнал «сорбционные и хроматографические процессы»

- Приборы и новые методы исследований хроматографических, ионообменных и мембранных материалов.
- Термодинамика, кинетика и динамика сорбционных, ионообменных, мембранных процессов.
- Кинетика и механизм формирования ионообменных пленок, поверхностей, гетероструктур.
- Электрохимические процессы в природных и синтетических мембранах.
- Безреагентные и ресурсосберегающие способы регенерации ионообменных материалов.
- Моделирование сорбционных, ионообменных и мембранных процессов.
- Применение ионообменных, сорбционных и мембранных технологий в промышленности, в охране окружающей среды, в медицине, фармацевтике, криминалистике, селективном детектировании.
- Хроматографические методы в процессах разделения и в химическом анализе.

Главное место в журнале уделяется оригинальным статьям, описывающим результаты крупных завершенных исследований. Журнал также публикует итоговые обзоры, подготовленные по специальному заказу редакции, и краткие сообщения (объемом не более 4 страниц). Журнал является международным и принимает к публикации статьи на русском и английском языках.

Журнал включен в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ); в список журналов ВАК; в Международные базы данных Chemical Abstracts и Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science.

Еще одна научно-педагогическая школа по ионному обмену и мембранным процессам была создана на кафедре химии Воронежского государственного аграрного университета выпускником химического факультета ВГУ Владимиром Васильевичем Котовым. В.В. Котов получил два высших образования, закончив сначала геологический, а затем и химический факультет ВГУ. После окончания химического факультета Владимир Васильевич работал в Воронежском филиале Всесоюзного НИИ синтетического каучука, Воронежском технологическом институте, а с ноября 1980 г. – в Воронежском государственном аграрном университете, где с 1983 по 2008 гг. возглавлял кафедру химии.

Областью научных интересов Владимира Васильевича стала физическая химия полимеров и полимерных мембран. В 1972 г. он защитил кандидатскую диссертацию на тему «Исследования в области электродиализа слабых электролитов с ионообменными мембранами», а в 1989 г. – докторскую диссертацию «Мембранное разделение смесей органических и неорганических электролитов». Научные разработки В.В. Котова и его учеников в ряде случаев являются основополагающими как в области выделения и очистки пептидов и



Рис.3.10.7.
Владимир Васильевич
Котов
(1937–2017)

гуминовых кислот, так и в сфере синтеза и модификации ионообменных мембран, используемых при изготовлении пьезосенсоров.

Наиболее значимые практические результаты его исследований:

- баромембранная система очистки сточных вод гальванических производств от тяжелых металлов;
- комплексная мембранная система очистки сточных вод, содержащих поверхностно-активные вещества;
- электромембранный метод очистки и выделения пектина из кислотосодержащих экстрактов растительного сырья;
- электромембранный метод получения очищенных препаратов гумусовых кислот;
- новые ионообменные мембраны на основе полиаминокислоты с исследованием их физико-химических свойств;
- методы модифицирования промышленных ионообменных мембран электролитами различной химической природы.

Профессор Котов опубликовал более 500 статей и получил 24 патента РФ. Под его руководством защищено 2 докторских и 17 кандидатских диссертаций. В.В. Котов – крупный ученый-химик, имеющий большие заслуги в разработке важных научных направлений и решений народно-хозяйственных задач. Он награжден почетными грамотами Министерства сельского хозяйства, администрации Воронежской области и руководства Воронежского государственного аграрного университета. В 2009 году ему присвоено звание «Заслуженный деятель науки РФ», а в 2010 году – «Заслуженный профессор ВГАУ».

Международная научно-практическая конференция "Иониты" прошла путь от всесоюзной, а затем всероссийской конференции до статуса международной. В 2014 г. XIV конференция "Иониты" была подготовлена и проведена совместно с III Симпозиумом по кинетике и динамике обменных процессов, организатором которой выступает Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук. Общая работа двух научных форумов - конференции и симпозиума – стала символичной, это позволило российскому хроматографическому сообществу отказаться от раскола разных направлений хроматографии (в ионном обмене и мембранах) и вернуться к идее объединения научных исследований.

В 2017 г. состоялась XV Международная научно-практическая конференция «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов» («Иониты» – 2017), традиционно организованное кафедрой аналитической химии ВГУ. В 2017 г. на конференции было представлено 120 докладов более 100 участников из 19 городов Российской Федерации и зарубежья. Более 35 докладов подготовили молодые ученые, которые занимаются исследованиями в научных центрах в Москве, Санкт-Петербурге, Воронеже, Краснодаре.

Задачей следующего научного форума "Иониты" оргкомитет объявил привлечение к исследованиям и работе конференции представителей промышленного сектора. На сегодняшний день часть предприятий оборонной промышленности, а также представители сельского хозяйства и медицины тесно связаны с разработками ряда вузов, в том числе и ВГУ, – отметил заведующий кафедрой

аналитической химии химического факультета ВГУ, председатель научного комитета конференции Владимир Федорович Селеменев.

Вся 40-летняя работа В.Ф. Селеменева связана с кафедрой аналитической химии ВГУ, где он трудится с 1964 г. и до сегодняшнего дня: сначала инженером, научным сотрудником, ассистентом, затем доцентом кафедры, а после защиты докторской диссертации в 1993 г. ему было присвоено звание профессора. В 1998 г. он был избран на должность заведующего кафедрой аналитической химии.

Изучая взаимодействия в системе иониты/органические ионы, в частности, физиологически активные вещества, Владимир Федорович впервые обнаружил корреляцию между поляризуемостью, электроотрицательностью и селективностью обмена анионов аминокислот на высокоосновных анионитах и показал, что ионообменное изотермическое пересыщение обладает «симметричностью» относительно ионных групп цвиттерлита и сорбентов. Эффект пересыщения аминокислот является общим свойством для катионитов (при $\text{pH} \geq \text{pI}$), а стабильность пересыщенных растворов определяется как строением гидратных структур в системе противоион/сорбент, так и наличием ионных граничных структур цвиттерлита, между которыми происходят туннельные переходы протона. В.Ф. Селеменев показал, что процессы пересыщения в наибольшей степени характерны для макропористых сорбентов по сравнению с их гелевыми аналогами. Им была предложена модель ионообменного изотермического пересыщения аминокислот, включающая следующие стадии: перезарядку ионов сорбата, образование полиассоциатов аминокислоты в сорбенте и вытеснение их во внешний раствор, а затем кристаллизацию цвиттерлита.

На основании развитых представлений о структуре воды в сорбентах и механизме ионообменного изотермического пересыщения В.Ф. Селеменев и его коллеги разработали научно обоснованные рекомендации по выделению из гидролизатов кристаллической смеси аминокислот с использованием сорбента Стиросорб МХДЭ-100 и выделению индивидуальных цвиттерлитов из ферментационных сред, а также безреагентному разделению близких по свойствам аминокислот (пролин+валин, фенилаланин+тирозин, тирозин+триптофан и др.) с использованием температурного фактора и различий в константах протолиза. Им были предложены способы утилизации модифицированных анионитов в качестве комплекситов для извлечения ионов переходных металлов из сточных вод и в качестве носителей для иммобилизации ферментов. Кроме того, были разработаны оптимальные для конкретных технологических процессов способы регенерации сорбентов при выделении и разделении аминокислот из микробиологических сред и гидролизатов.

Закономерности, предложенные В.Ф. Селеменевым, находят подтверждение при изучении сорбции не только аминокислот, но и пептидов, фосфолипидов, нуклеиновых кислот, ферментов. Благодаря его работам сформировалось новое на-



Рис. 3.10.8.
Владимир Федорович
Селеменев

учное направление: «Равновесные и неравновесные процессы с элементами самоорганизации при сорбции физиологически активных веществ ионообменниками».

В настоящее время на кафедре, возглавляемой проф. В.Ф. Селеменевым, проводятся научно-исследовательские работы по следующим направлениям:

- изучение физико-химических основ мембранно-сорбционных процессов выделения и очистки физиологически активных веществ;
- исследование термодинамики неравновесных процессов в ионитах и мембранах;
- изучение синергетики и использования фрактальных представлений о процессах, происходящих при взаимодействии ионита, растворителя и физиологически активного вещества;
- изучение физико-химических процессов, наблюдаемых в ионитах под действием температурных, электрических, магнитных и механических полей.

В перспективе – решение таких научных задач, как транспорт и химические реакции в ионообменных материалах, синергические процессы и стабильность образования полимолекулярных слоев в фазе сорбента, нелинейные процессы в ионообменных системах. Кроме того, предполагается остановиться на важных прикладных задачах, связанных с деградацией ионообменных материалов при их длительной эксплуатации, их модификацией и утилизацией.

Благодаря усилиям В.Ф. Селемеева была создана совместная лаборатория кафедры аналитической химии ВГУ и Института физической химии и электрохимии РАН – «Ионообменная хроматография».

Владимир Федорович – автор 10 книг, из которых следует отметить учебное пособие «Ионообменные методы очистки веществ» (1984) с грифом Минвуза РФ, учебное пособие «Физико-химические и биологические методы оценки качества лекарственных средств» (1999) с грифом Минздрава РФ, «Практикум по ионному обмену» (1999), «Практикум по технологии лекарственных форм заводского производства» (1998), монографии «Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов» (1989), «Фульвокислоты природных вод» (2001), «Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот» (2002), «Спутник хроматографа. Методы жидкостной хроматографии» (2004) и «Меланоидины» (2004). Им опубликовано 1024 статьи и получено 36 патентов РФ на изобретения. Под руководством Владимира Федоровича защищено 34 кандидатских диссертации, он являлся консультантом 7 докторских диссертаций.

Многие годы В.Ф. Селеменев был председателем оргкомитета Всероссийских конференций по ионному обмену «Иониты», с 1988 – председателем секции «Ионообменная хроматография» Научного совета по хроматографии РАН. Он является главным редактором журнала «Сорбционные и хроматографические процессы», заместителем главного редактора журнала «Вестник ВГУ» (серия: Химия, биология, фармация), членом редколлегии журнала «Конденсированные среды и межфазные границы», членом правления Экологического центра ВГУ, членом диссертационных советов по защите докторских и кандидатских диссертаций по химическим наукам, биофизике и биохимии, членом Экспертного

совета секции «Проблемы развития экологии и здравоохранения» Национального совета по науке России.

Тамара Александровна Кравченко после окончания химического факультета ВГУ в 1960 г. осталась в аспирантуре университета и в 1964 г. защитила кандидатскую диссертацию «Коррозия металлов при неравномерной концентрации окислителей в растворе». С 1965 по 1967 гг. Т.А. Кравченко – доцент кафедры физической химии ВГУ, а после защиты докторской диссертации в 1986 г. – профессор этой же кафедры. В 2000 г. она получила звание «Заслуженный деятель науки РФ», а в 2010 – признана лидером в номинации «Наука Воронежской области». Областью научных интересов Тамары Александровны является физико-химия электроноинообменников (металлоинообменных нанокомпозитов): термодинамика, макрокинетика, динамика, электрохимия.



Рис. 3.10.9.

Тамара Александровна
Кравченко

Ею были разработаны принципы создания агрегативно устойчивых наноструктурированных металлов в полимерных ионообменных матрицах, отличающихся высокой энергоемкостью.

Т.А. Кравченко удалось установить взаимосвязь процессов электронного и ионного обмена и определить их роль в стабилизации нанодисперсного металла в ионообменных матрицах. Она продемонстрировала, что дисперсное состояние металлического компонента и ионообменное поглощение собственных ионов металла из раствора смещают потенциал ионометаллической пары в ионообменнике в противоположном направлении, и установившийся потенциал является результатом компромиссного воздействия этих факторов.

Тамара Александровна выдвинула и обосновала концепцию редокс-сорбции как гетерогенного сорбционно/реакционного процесса, состоящего из нескольких этапов: переноса вещества к поверхности частицы металлоинообменника, молекулярной или ионообменной сорбции, переноса по раствору, заполняющему поровое пространство, или ионогенным центрам и окислительно-восстановительной реакции между сорбируемым веществом и реакционно-способными металлическими центрами.

На основе предложенной ею теории макрокинетики была поставлена и численно решена задача динамики редокс-сорбции на зернистом слое композита металл/ионообменник, а также развиты представления об электроосаждении и электрорегенерации металла в ионообменных матрицах и электровосстановлении кислорода на композитах металл/ионообменник. Была обнаружена электрохимическая активность металлсодержащих электроноинообменников, то есть их способность окисляться и восстанавливаться под действием электрического тока.

Т.А. Кравченко разработала безреагентный способ электрохимической регенерации металлсодержащих электроноинообменников и на базе развиваемых представлений о кинетике электрохимических превращений определила условия его эффективного проведения.

Проф. Т.А. Кравченко – автор свыше 250 работ, в том числе книги «Кинетика и динамика процессов в редок-ситах» (Москва, 1982; совместно с Н.И. Николаевым). Она продолжает работать на кафедре физической химии ВГУ. Под руководством Тамары Александровны защищено 23 кандидатских и 2 докторских диссертации.



Рис. 3.10.10. Сотрудники кафедры аналитической химии ВГУ.
В первом ряду в центре заведующий кафедрой (1962–1978) профессор В.П.Мелешко

3.11. Развитие хроматографии в Самаре

*Онучак Л.А., Платонов И.А.,
Занозина И.И., Дискина Д.Е.*

История развития хроматографии в Самаре тесно связана с именем Марка Соломоновича Вигдергауза (1934–1994) – выдающегося ученого, теоретика и практика, чьи работы во многом изменили представление о возможностях этого направления аналитической химии. Вначале речь пойдет об этапе становления научной школы хроматографии и ее развитии до зрелого периода, отмеченного целым рядом значительных и ярких достижений (конец 1950-х до начала 1990-х годов). Далее представлены результаты самарской школы хроматографии в период с середины 1990-х годов до наших дней, когда плеяда соратников, учеников и последователей М.С. Вигдергауза продолжила развитие целого ряда перспективных научных направлений.

Самарская (Куйбышевская) область – один из старейших нефтяных регионов страны. Еще в начале XX века выдающийся русский геолог Иван Михайлович Губкин утверждал, что в недрах Поволжья есть нефть девонского периода, отличающаяся высоким качеством. В работе «Урало-Волжская нефтеносная область» И.М. Губкин описал большие промышленные перспективы «второго Баку» – именно так он окрестил Самарскую губернию и весь Урало-Поволжский регион. В 1931 г. в области заложили три поисковые скважины – в Ябло-

невом овраге, у реки Сок и под Сызранью, а в 1940 г. началась промышленная добыча. Это имело большое значение для победы над гитлеровской Германией, поскольку немецкие войска оккупировали многие южные области СССР и пытались прорваться к нефтеносным районам Закавказья. Город Куйбышев во время войны являлся запасной столицей страны. На эвакуированных заводах в городе была развернута авиационная промышленность. Большой вклад в победу был внесен и благодаря развитию нефтедобычи и нефтехимии. В 1942 г. был запущен Сызранский нефтеперерабатывающий завод (НПЗ), а в следующем году началось строительство Куйбышевского НПЗ.

Символично, что основоположник хроматографии М.С. Цвет, работая в Варшаве над разделением смеси пигментов на хроматографической колонке и узнав о возможности открытия в Самаре Политехнического института, хотел переехать в Самару и продолжить исследования на кафедре ботаники и микробиологии (о чем даже подавал прошение в Министерство просвещения). Однако вступление России в 1914 г. в первую мировую войну задержало решение вопроса об открытии Самарского политехнического института, из стен которого много лет спустя вышел основоположник Самарской школы хроматографии М.С. Вигдергауз.

Становление самарской научной школы хроматографии: НФ ВНИИОС и СВНИИНП

После войны развитие нефтехимической отрасли в Куйбышевской области потребовало внедрения новых методов химического анализа многокомпонентных объектов, в частности, хроматографии. Работы в этом направлении начались в нашем регионе с конца 1950-х годов. В научно-исследовательском институте «Гипровостокнефть» хроматографию использовали для анализа нефтяных газов, поведение которых в подземных хранилищах изучали с учетом природных хроматографических явлений (М.Д. Штоф). С 1959 г. хроматографические исследования под руководством К.А. Гольберта начали проводиться в Новокуйбышевском филиале Всесоюзного научно-исследовательского института синтетических спиртов и органического синтеза (НФ ВНИИОС). В том же году на работу в НФ ВНИИОС поступил М.С. Вигдергауз – выпускник нефтяного факультета Куйбышевского индустриального института (сегодня – Самарский государственный технический университет).

Свой дипломный проект М.С. Вигдергауз выполнял в Институте нефтехимического синтеза АН СССР. Работа была посвящена жидкостно-адсорбционному разделению нефтяных фракций. В то время этот, ныне общепринятый, лабораторный метод был не только не стандартизован, но даже не разработан в необходимой мере. Во время подготовки дипломного проекта М.С. Вигдергауз ознакомился с работами М.С. Цвета, а также зарубежными



Рис.3.11.1. М.С.Вигдергауз

публикациями, посвященными хроматографии. В 1959 г. молодой химик участвовал в Первой Всесоюзной конференции по газовой хроматографии, где он познакомился с В.Г. Березкиным, В.И. Калмановским и другими молодыми хроматографистами. Там же завязалась судьбоносная дружба с К.А. Гольбертом, ставшим его коллегой и научным руководителем.

В период с 1959 по 1961 гг. творческий тандем Гольберт–Вигдергауз разработал и сформулировал теоретические основы, номенклатуру и методические приемы газовой хроматографии (преимущественно распределительной). Основные научные публикации по этой тематике пришлось на 1961–1962 гг., когда К.А. Гольберта уже не стало – он скончался от сердечного приступа в 1961 г.

М.С. Вигдергауз работал в НФ ВНИИОС в период с 1959 по 1967 гг., организовав там лабораторию хроматографии – одну из первых в Поволжье. В этот период постижения научных и практических основ газовой хроматографии М.С. Вигдергауз подготовил и защитил в 1962 г. кандидатскую диссертацию «Разделение сложных углеводородных смесей методом газовой хроматографии». Под его руководством в НФ ВНИИОС работал большой коллектив научных сотрудников – Г.К. Беспалько, Г.А. Машукова, В.И. Пахомова, М.И. Афанасьев, О.Л. Горшунов, М.А. Шабуров. В реализацию научно-технических идей М.С. Вигдергауза много труда вложили лаборанты Л.Т. Ланцова, Н.И. Бахарева и талантливый инженер И.В. Чиндин.

В то время отечественное приборостроение в области производства хроматографической аппаратуры значительно отставало от зарубежного. Лаборатории были оснащены хроматографами ХТ-2М с детектором по теплоте сгорания и ХЛ-3 с катарометром и шестиметровой спиралевидной колонкой. Через 2–3 года М.С. Вигдергаузу, как руководителю лаборатории хроматографии, имеющей статус всесоюзной, удалось оснастить ее современными хроматографами Hewlett-Packard, Perkin-Elmer, Varian, Beckman и др.

Следует отметить, что до начала 1960-х годов в СССР развивалась газо-адсорбционная хроматография с использованием для разделения газов и углеводородов силикагелей, оксида алюминия, цеолитов, активированных углей и т.д. (А.В. Киселев, Я.И. Яшин, М.М. Дубинин и др.).

М.С. Вигдергауз для решения ряда аналитических задач в нефтехимии ориентировался на газожидкостную (распределительную) хроматографию (А. Мартин, А. Джеймс). Неслучайно на защите кандидатской диссертации его назвали «пионером газо-жидкостной хроматографии» в стране.

Вышедший в 1967 г. «Курс газовой хроматографии» К.А. Гольберта и М.С. Вигдергауза стал настольной книгой отечественных хроматографистов и выдержал три издания, в том числе за рубежом. Хотя второе и третье издания являются фактически новыми книгами и были выпущены спустя много лет после смерти К.А. Гольберта, М.С. Вигдергауз сохранил его имя во всех изданиях этого труда, а в предисловии указал: «Предлагаемая вниманию читателя книга была написана, когда К.А. Гольберта уже не было в живых. Однако задумана она была еще при жизни Кирилла Алексеевича. В ней использованы результаты наших совместных работ, и, если эта книга окажется полезной читателю, я буду считать, что в какой-то мере выполнил долг перед своим учителем, работа с которым сблизила нас

в последние три года его жизни». Как отметил В.Г. Березкин, «эта позиция является прекрасным примером глубокого уважения и бережной памяти к учителю».

Работая в НФ ВНИИОС, М.С. Вигдергауз с сотрудниками создавали методики контроля состава пирогазов, пиролизной смолы, ацетальдегида, акролеина и других продуктов органического синтеза. Параллельно разрабатывались различные варианты ГХ-идентификации веществ, схемы анализа на колонках с сорбентами различной полярности, принципы количественного определения веществ в смесях.

В начале 1960-х годов почти на всех НПЗ СССР проводился пуск установок каталитического риформинга для получения высокооктановых компонентов бензина – ароматических углеводородов С₆–С₈. В лаборатории хроматографии НФ ВНИИОС была разработана методика ГХ-разделения и анализа ароматических углеводородов, в том числе, трудно разделяемых изомерных ксилолов на колонке с отечественным сорбентом – бентоном-245, показавшим лучшую разделительную способность по сравнению с импортным бентоном-34. За этой методикой приезжали «ходоки» со всего Союза. Следует отметить, что бентоны очень скоро уступили свою роль оптимальных сорбентов для анализа ароматических углеводородов – на смену им пришли жидкокристаллические неподвижные фазы. Работу с жидкими кристаллами вместе с М.С. Вигдергаузом начинали В.И. Пахомова, И.И. Занозина и О.Б. Акопова (Ивановский государственный университет).



Рис.3.11.2. Д.Е. Дискина

С 1964 г. хроматографические работы начали проводиться в Средневолжском НИИ по нефтепереработке (СвНИИНП). М.С. Вигдергауз курировал их на общественных началах. Первые годы институт работал на территории НПЗ, поэтому аналитическая лаборатория имела возможность в качестве объектов анализа использовать как нефтяное сырье, так и продукты нефтепереработки. Возглавила группу (сектор) хроматографических исследований Д.Е. Дискина – сокурсница, затем аспирантка и соратница М.С. Вигдергауза, а в 1971 г. она стала заведующей лабораторией. К первому поколению хроматографистов, много лет работавших с Д.Е. Дискиной, относятся М.И. Зарубина, Т.Ш. Лиденхо, В.А. Сморгунова, Ю.Ф. Таинкин. Впоследствии к ним присоединились В.В. Черентаева, Г.П. Полушина, И.И. Занозина, И.Ю. Занозин.



Рис.3.11.3. И.И. Занозина

Поскольку фундамент самарской научной школы хроматографии закладывался именно в 1960-е годы, то работы хроматографистов СвНИИНП, выполненные в тесном контакте с М.С. Вигдергаузом, имели для ее становления большое значение. Хронологически одними из первых в Поволжье в СвНИ-

ИНП освоили и применили для анализа ароматических концентратов С8–С10 метод капиллярной хроматографии. В процессе этой работы впервые был опробован метод «фиксированной добавки», использованный для проверки точности количественного определения дурола и корректировки поправочных коэффициентов, что нашло свое отражение в книге М.С. Вигдергауза «Введение в газовую хроматографию».

Поскольку в течение многих лет основным направлением СвНИИНП являлась разработка индустриальных масел и рабочих жидкостей, то хроматографию использовали для изучения состава и свойств высококипящих нефтяных фракций – базовых масел. Именно тогда впервые был применен метод двойного внутреннего стандарта и установлены его преимущества для количественного определения массовой доли н-алканов в высококипящих нефтяных фракциях без их предварительного выделения. Количественный ГХ-анализ н-алканов в нефтяных фракциях послужил основой для разработки методологии расчетного определения температуры застывания парафинсодержащих продуктов. В сочетании с методом имитированной дистилляции это дало начало работам по расширению возможностей неаналитического применения ГХ для оценки физико-химических и эксплуатационных характеристик нефтяного и синтетического топлива, масел, присадок, рабочих жидкостей. Использование элементов математической статистики в оценке состава и свойств многокомпонентных материалов является составной частью хеометрики.

В СвНИИНП одними из первых в стране стали использовать принципы хеометрики для получения целевых (расчетных) эксплуатационных характеристик бензиновых фракций с помощью компаундирования товарных топлив на основе результатов детального ГХ-анализа нефтяных дистиллятов без предварительного выделения парафинового концентрата. Но и в рамках традиционного аналитического использования ГХ специалисты СвНИИНП создавали хроматографические методики контроля состава легких и средних фракций нефти новых месторождений (Русское, Ярежское, Ванкорское и др.), а также различных продуктов химической промышленности – полибутена, хлорметилированного псевдокумола, каталитически полученного дурола, тримеллитовой кислоты, метил-трет-бутилового эфира и др.

Таким образом, полученные в НФ ВНИИОС и СвНИИНП результаты в области ГХ в период 1959–1967 гг. имели большое научное и практическое значение, особенно в области нефтехимии, и способствовали становлению самарской научной школы хроматографии.

Период зрелости: Развитие хроматографии в Куйбышевском Университете

В 1967 г. М.С. Вигдергауза – молодого, но уже известного по многочисленным научным публикациям ученого приглашают в Казань на должность заведующего лабораторией Института органической и физической химии имени А.Е. Арбузова АН СССР. Однако, работая в Казани, он не прерывал связей с

химиками Куйбышевской области. В частности, в Куйбышевском политехническом институте совместно с П.К. Ланге разрабатывал системы для автоматической обработки хроматографических данных, а в СвНИИ НП – принципы определения термоокислительной стабильности, испаряемости, устойчивости к радиационному воздействию нефтяных и синтетических промышленных масел и рабочих жидкостей специального назначения с использованием хроматографических и термоаналитических методов.

В 1976 г. было создано Поволжское отделение Научного совета АН СССР по хроматографии под председательством М.С. Вигдергауза, ученым секретарем которого была назначена Д.Е. Дискина. В то же время, при областном правлении ВХО им. Д.И. Менделеева организуется секция ГХ, и ее деятельность координируется с Поволжским отделением. Был организован Куйбышевский постоянно действующий семинар по теории и практике хроматографии под председательством П.К. Ланге. Эти семинары проходили в Куйбышевском доме техники, собирая по 80–100 слушателей. В числе участников семинаров были представители предприятий, учебных и научно-исследовательских институтов Куйбышева, Новокуйбышевска, Сызрани, Тольятти, Чапаевска, Уфы, Орска, Ярославля, Ульяновска, Горького, Сумгаита и др. В разное время на них выступали ведущие ученые и специалисты: Я.И. Яшин, М.С. Вигдергауз, В.И. Калмановский, А.Б. Шаевич, Р.И. Сидоров, Н.Г. Карабанов, Р.В. Вигалок и др.

В 1981 г. М.С. Вигдергауз по приглашению ректора Куйбышевского государственного университета В.В. Рябова возглавил кафедру общей и неорганической химии. В послереволюционный период университет в Самаре существовал с 1918 по 1927 гг., затем на его базе были организованы промышленный, медицинский, инженерно-строительный и педагогический институты. Классический университет открыли заново в 1969 г., а на следующий год был организован химико-биологический факультет. Кафедра общей и неорганической химии в его составе была укомплектована молодыми выпускниками аспирантуры Московского, Казанского, Саратовского и Горьковского университетов.

После назначения М.С. Вигдергауза заведующим кафедрой ее научное направление меняется. 9 июня 1982 г. приказ министра высшего и среднего специального образования РСФСР утвердил ее переименование в кафедру общей химии и хроматографии. На тот период – это единственная вузовская кафедра в стране, в названии которой присутствовал термин "хроматография". Так как на кафедре работали преподаватели-химики различных направлений науки, то каждому из них М.С. Вигдергауз предложил индивидуальные пути сочетания его научной специализации с богатыми возможностями хроматографии. В результате эффекта синергизма появились интересные научные



Рис.3.11.4. А.Б. Шаевич

результаты на стыке хроматографии и физической химии, коллоидной химии, метрологии хроматографических измерений и информатики. Основными же направлениями научной деятельности кафедры общей химии и хроматографии в период 1981–1994 гг. стали: теоретические основы ГХ и ее физико-химическое применение, разработка новых неподвижных фаз, в том числе жидкокристиаллических и коллоидных, хроматография с неидеальными элюентами, барохроматография, сверхкритическая флюидная хроматография, аналитическая химия нефти, теория и практика качественного и количественного ГХ-анализа, автоматизация и метрологические аспекты ГХ-измерений, молекулярная ЖХ низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений, моделирование фильтрации нефтевытесняющих реагентов и гелеобразующих составов на основе представлений ступенчатой хроматографии.



Рис. 3.11.5. М.С.Вигдергауз и В.И.Колмановский

За несколько лет кафедра за счет хозяйственных работ получила 28 отечественных хроматографов «Цвет», ЛХМ, «Хром», «Газохром», «Милихром». Наряду с помещениями для лабораторных практикумов по общехимическим дисциплинам, кафедра располагала специализированными хроматографическими лабораториями, приспособленными для проведения лабораторных занятий по спецдисциплинам, выполнения курсовых и дипломных работ, а также госбюджетных и хозяйственных исследований. Так, например, в лаборатории А.Л. Лобачева основное внимание уделялось разработке транс- классификационных методов, в том числе сверхкритической флюидной хроматографии, и систем для получения многоэлементных хроматографических спектров. Лаборатория С.В. Курбатовой специализировалась в области компьютерных методов качественного анализа, в ней были сформированы компьютерный банк данных по удерживанию около 20 тыс. органических и элементоорганических соединений на колонках со 150 неподвижными фазами, банки групповых хроматографических спектров, а так-

же созданы компьютерные программы идентификации. В этой же лаборатории под руководством А.В. Булановой велись работы в области барохроматографии, позволяющие регулировать селективность и обеспечивать подбор оптимальных условий разделения сложных смесей. В лаборатории, руководимой Л.А. Онучак, проводились работы по изучению жидкокристаллических неподвижных фаз и коллоидных сорбентов. Имелись и лаборатории, специализирующиеся в области количественных аспектов ГХ-анализа (Ю.И. Арутюнов, Б.П. Холодный), а также изготовления отечественных насадочных и капиллярных колонок для аналитических лабораторий предприятий нефтехимической и химической отраслей промышленности (И.М. Краузе, В.И. Пахомова). Одна из лабораторий проводила работы по применению ГХ (К.В. Егорова, В.Н. Овчинникова).

Хотя М.С. Вигдергауз получил известность как специалист в области ГХ, он начал внедрять на кафедре вместе со студентами и сотрудниками и другие варианты хроматографии. Так, уже в 1981 г. студенту 2-го курса химфака И.А. Платонову было поручено наладить жидкостный хроматограф «Цвет-304». При этом пришлось отрегулировать пневмогидравлический насос, самостоятельно готовить сорбенты путем диспергирования и выделения узких однородных фракций, которыми заполняли колонки. К концу 1989 г. Л.А. Лобачевым и И.А. Платоновым на кафедре введен в действие первый действующий образец сверхкритического флюидного хроматографа, а в 1992 г. И.А. Платонов защитил первую кандидатскую диссертацию по СФХ.

С середины 1980-х годов на кафедре стали активно проводиться прикладные исследования в области ЖХ. Эта многоплановая работа была связана с активным внедрением в практику нефтедобычи полимерного заводнения для повышения нефтеотдачи. Наиболее популярным реагентом для этого процесса в то время был полиакриламид (ПАА). В пласт закачивали не только ПАА, но и сшиватель для гелеобразования в фильтрационном потоке. Задачами хозяйственной работы с институтом «Гипровостокнефть» являлись разработка методов количественного определения ПАА в пластовых водах и его молекулярно-массового распределения, а также изучение адсорбции ПАА, сшивателя и образующегося геля на модельных породах (кернах) и закономерностей их фильтрации через пористую среду. Кроме этого, следовало создать блок-схему обработки хроматографической информации путем сопряжения жидкостного хроматографа с компьютером. Так как ПАА имеет очень высокую молекулярную массу ($M_r = 107$), эксперименты проводили на хроматографе Waters (США), насос которого создавал высокое давление на входе в колонку. Поведение компонентов для нефтевытеснения с меньшей молекулярной массой изучали на жидкостном хроматографе "Миличром". Фильтрацию моделировали с использованием экспериментальных данных по адсорбции и эксклюзии, полученных методом ЖХ и теоретических представлений ступенчатой хроматографии (А.А. Жуховицкий). Научным руководителем проекта выступил М.С. Вигдергауз, ответственным исполнителем – Л.А. Онучак. Эта многоплановая работа, в которой ярко сочетались теория и практика хроматографии, внесла большой вклад в понимание механизма полимерного заводнения и способов управления им и получила широкое признание коллег.

В 1987–1994 гг. под руководством М.С. Вигдергауза было защищено 11 кандидатских диссертаций аспирантами, сотрудниками кафедры и соискателями. Таким образом, были заложены основы следующих докторских диссертаций:

- Буланова А.В. «Влияние давления на процессы распределения в газовой хроматографии. Метод градиентной барохроматографии», 1996 г.;
- Лобачев А.Л. «Получение и представление многомерной хроматографической информации», 1996 г.;
- Онучак Л.А. «Поверхностные и объемные явления в хроматографических процессах с изотропными и жидкокристаллическими неподвижными фазами», 1997 г.;
- Курбатова С.В. «Газовая хроматография производных адамантана», 2000 г.;
- Платонов И.А. «Новые инструментальные и методические решения в технике газохроматографического анализа», 2008 г.;
- Занозина И.И. «Научно-методические основы исследования нефтей, нефтяных дистиллятов, масел, рабочих жидкостей», 2011 г.

Кафедра общей химии и хроматографии являлась базовой для секции ГХ Научного совета РАН по хроматографии, которую возглавлял М.С. Вигдергауз, и Поволжского отделения этого совета. Сотрудники кафедры были основными организаторами Всесоюзных конференций по ГХ, прошедших в 1987 г. в Куйбышеве и в 1991 г. в Казани. Также в Куйбышеве был проведен ряд других конференций всесоюзного уровня: «Новое в теории и практике хроматографии» (1982 г.); «Хроматография жидких кристаллов и жидкие кристаллы в хроматографии» (1983 г.); «Теория и практика хроматографии. Подготовка кадров» (1984 г.). Совместно с сотрудниками Горьковского, Саратовского, Башкирского университетов и Казанского инженерно-строительного института систематически организовывались Поволжские семинары и школы, в том числе на теплоходах, курсирующих по Волге и ее притокам.



Рис. 3.11.6. Преподаватели кафедры общей химии и хроматографии Куйбышевского государственного университета (слева направо): Р.Ф.Степанова, Л.А.Онучак, К.В.Егорова

За период с 1983 по 1993 гг. сотрудниками кафедры было опубликовано более 250 работ (27 – в международных изданиях), 7 монографий, множество учебных пособий по спецкурсам, получено 35 авторских свидетельств.

В 1993 г. М.С. Вигдергауз по семейным обстоятельствам переехал жить в Израиль. В новой для себя стране он сумел быстро войти в среду научной интеллигенции, подготовил программу работы, однако серьезная болезнь оборвала его жизнь 20 февраля 1994 года.

На рубеже тысячелетий

После смерти М.С. Вигдергауза, благодаря усилиям и поддержке О.Г. Ларионова, В.А. Даванкова, Я.И. Яшина, В.Г. Березкина, А.К. Буряка, Л.Н. Коломиец и других членов Научного совета РАН по хроматографии, кафедра общей химии и хроматографии Самарского государственного университета (с 2010 г. - кафедра физической химии и хроматографии) сохранила педагогический коллектив, научное направление и аспирантуру, а ряд преподавателей – А.В. Буланова, С.В. Курбатова, А.Л. Лобачев и Л.А. Онучак – защитили докторские диссертации.



Рис. 3.11.7. Л.А. Лобачев

Большой вклад в сохранение научного направления, материально-техническое оснащение, подготовку кадров внес О.Г. Ларионов, заведовавший кафедрой в 1995–1997 гг. Крупный специалист в жидкостной хроматографии, он обеспечил новый импульс исследованиям в данной области. Благодаря А.К. Буряку начало развиваться направление газодсорбционной хроматографии на графитированной термической саже, включая молекулярно-статистические расчеты.

С 1997 г. и по настоящее время кафедрой руководит д.х.н., проф. Людмила Артемовна Онучак – выпускница МГУ им. М.В. Ломоносова, закончившая аспирантуру на кафедре коллоидной химии. Она возглавила коллектив в достаточно трудные для страны годы, когда прекратилось базовое госбюджетное финансирование научно-исследовательского сектора в вузах, не выделялись

деньги на закупку оборудования. Большую помощь кафедре оказали самарские нефтяники и сервисные компании, работающие в области нефтедобычи. Хоздоговорные работы материально поддерживали преподавателей и позволили содержать парк приборов. Кафедра участвовала в выполнении двух проектов Федеральной целевой программы «Интеграция науки и высшего образования», выполнявшихся под научным руководством Л.А. Онучак в 1998–2001 и 2002–2006 гг. Являясь головной организацией проекта «Развитие Самарского учебно-научного центра по хроматографии», СамГУ привлек в качестве партнеров три института РАН – Институт физической химии и электрохимии, Институт элементоорганических соединений и Институт нефтехимического синтеза.

Выполнение проектов способствовало повышению качества научных исследований в области адсорбции и хроматографии, подготовке высококвалифицированных кадров. В период с 1998 по 2003 гг. кандидатские диссертации защитили восемь человек: С.Ю. Кудряшов, Ю.Л. Полякова, С.Г. Назаркина, С.Н. Яшкин, Н.В. Нестерова, О.Б. Григорьева, Р.А. Минахметов, И.М. Муханова. Выпускники аспирантуры кафедры тех лет трудятся в университетах Самары и Тольятти, а также за рубежом. С.Н. Яшкин, работающий в СамГТУ, в 2014 г. защитил докторскую диссертацию «Хроматографическое разделение и термодинамика сорбции производных адамантана». Кандидатские диссертации также защитили сотрудники Средневолжского НИИ по нефтепереработке И.Ю. Занозин и М.В. Бабинцева, а И.И. Занозина в 2011 г. защитила докторскую диссертацию «Научно-методические основы исследования нефтей, нефтяных дистиллятов, масел, рабочих жидкостей».

Всестороннюю поддержку самарским химикам оказывают академик РАН Ю.А. Золотов и член-корреспондент РАН О.А. Шпигун.

Современные исследования и разработки

В настоящее время научные исследования в области хроматографии, ее физико-химического и аналитического применения проводятся в Самарском национальном исследовательском университете им. С.П. Королева (в ноябре 2015 г. произошло слияние СамГУ и СГАУ, и объединенный вуз получил краткое название "Самарский университет"), а также в Самарском государственном техническом университете (СамГТУ) и Самарском государственном медицинском университете (СамГМУ).

В последние годы сложились следующие основные направления хроматографических исследований:

- теоретическое описание хроматографического процесса в условиях газовой и жидкой подвижных фаз и применение хроматографии для изучения сорбционных явлений;
- разработка и исследование новых сорбентов для газовой и жидкостной хроматографии;
- хроматографическое и физико-химическое исследование биологически активных веществ и установление взаимосвязи «структура молекулы – удержание» и «структура молекулы – биологическая активность»;

- применение аналитической хроматографии в контроле качества нефти и нефтепродуктов, фармацевтической продукции, экологическом контроле объектов окружающей среды, проведении медико-биологических исследований;
- разработка новых способов осуществления хроматографического процесса, технических основ миниатюризации хроматографических приборов, разделительных колонок.

Так, на кафедре физической химии и хроматографии научная группа декана химического факультета Самарского университета С.В. Курбатовой занимается исследованием хроматографического удерживания производных адамантана, ароматических гетероциклических соединений – производных хинолина, бензотриазолов и т.п. в условиях ВЭЖХ на колонках с использованием октадецилсиликагеля, пористого графитированного углерода, сверхсшитого полистирола и других сорбентов. Квантово-химические расчеты используются для установления количественных соотношений «структура молекулы – хроматографическое удерживание». Изучаются ионные равновесия полярных молекул сорбатов в элюенте «вода – ацетонитрил» и их влияние на удерживание.

На этой же кафедре А.В. Буланова и Р.В. Шафигулин исследуют закономерности хроматографического удерживания и термодинамики сорбции азотсодержащих гетероциклических соединений – азолов, индолов, изатинов, – фениламидных и азольных производных адамантана и других циклических соединений в условиях ВЭЖХ. Формируя массив данных по удерживанию, исследователи получают многопараметрические корреляционные уравнения, связывающие удерживание с физико-химическими свойствами молекул сорбатов. Эта научная группа решает и ряд практических задач, связанных с применением метода ВЭЖХ для медико-биологических исследований, биотехнологий и экологии. А.В. Буланова с сотрудниками и аспирантами занимается также получением наночастиц металлов и исследованием их каталитических свойств, а также изучением адсорбции на таких частицах в газовой хроматографии. Установлено, что ряд синтезированных катализаторов существенно превосходят традиционные массивные катализаторы, применяемые в нефтехимии.

Л.А. Онучак и С.Ю. Кудряшов совместно с В.А. Даванковым с современных позиций рассмотрели теоретические основы газохроматографического процесса со сжимаемой газовой подвижной фазой. Установлен физический смысл J_2^3 -фактора и удельного удерживаемого объема V_{gt} , обоснованы способы расчета стандартных термодинамических функций сорбции из газовой фазы и неподвижной жидкой фазы в изобарно-изотермических и изохорно-изотермических условиях (обращенная газовая хроматография). С.Ю. Кудряшовым проводится цикл работ по компьютерному моделированию методом Монте-Карло адсорбции из газовой фазы в области предельно малых заполнений поверхности на графите, в том числе с нанесением преадсорбированного монослоя модификаторов. Совместно с К.А. Копытиным он получил обширные экспериментальные данные по закономерностям адсорбции из газовой фазы на углеродных (графитоподобных) адсорбентах, модифицированных монослоями жидких кристаллов, циклодекстринов и последовательно нанесенными монослоями «ориентант-циклодекстрин». Этот цикл работ служит основой для создания адсорбентов для хиральной газоадсорбционной хроматографии.

Л.А. Онучак совместно с Ю.Г. Кураевой и Т.С. Капраловой изучают сорбционные и селективные свойства неподвижных жидких фаз, содержащих циклодекстрины и его производные. Использование в качестве основного компонента таких фаз жидких кристаллов, а не традиционных полимеров, позволило создать универсальные изомер-селективные сорбенты для газожидкостной хроматографии, хорошо разделяющие все типы изомеров, в том числе оптические. Л.А. Онучак совместно с аспирантами П.В. Смирновым, А.И. Жосан, В.И. Платоновым и при участии Ю.И. Арутюнова впервые стали использовать в капиллярной хроматографии коллоидные сорбенты, содержащие высокодисперсный диоксид кремния. С применением высокодисперсного наполнителя – жидкого кристалла и/или циклодекстрина – были получены высокоэффективные и селективные колонки типов PLOT, SCOT, WCOT.

В.Г. Березкин и Л.А. Онучак теоретически обосновали и предложили новый вариант жидкостно-адсорбционной хроматографии – капиллярную тонкослойную хроматографию, в которой элюент движется через слой сорбента под действием капиллярных сил. Этот вариант тонкослойной хроматографии, в отличие от традиционного на пластинах, позволяет получить лучшее разрешение пиков, использовать сверхмалые количества элюентов и не требует применения специальных камер.

На кафедре аналитической и экспертной химии Самарского университета (зав. кафедрой А.Л. Лобачев) хроматография применяется для идентификации нефти, диагностики заболеваний и решения других практических задач. Кафедра вносит большой вклад в переподготовку кадров для предприятий и организаций Самарской области и соседних регионов. С 2018 г. эта кафедра вошла в состав кафедры физической химии и хроматографии.



Рис.3.11.8. И.А.Платонов

В 2010 г. кафедру химии Самарского университета им. С.П. Королева возглавил И.А. Платонов – выпускник кафедры общей химии и хроматографии СамГУ. После этого был существенно обновлен и расширен парк аналитического оборудования, позволивший проводить научные исследования на самом высоком уровне. Открыто новое перспективное направление подготовки

специалистов «Наноинженерия». В настоящее время основой научной работы кафедры химии Самарского университета является совершенствование инструментального обеспечения хроматографического анализа. В частности, создан дистанционно управляемый микрофлюидный хроматограф размерами 22,2× 14,6× 5,5 см, не имеющий аналогов в России и за рубежом. Основные узлы прибора представляют собой микрорельефные конструкции, выполненные на плоских пластинах из различных материалов. Среди них – планарные микродозаторы газовых проб, планарные микрохроматографические колонки, заполненные наносорбентами, термоэлементы на полимерных подложках, а также микродетекторы – по теплопроводности и термokatалитический. Микрофлюидный хроматограф, способный дистанционно и непрерывно осуществлять измерения целевых веществ и передавать полученные результаты, может применяться в экологическом мониторинге и для оперативного реагирования и предупреждения чрезвычайных ситуаций.

Другим перспективным направлением исследований кафедры химии является разработка новых методов экстракции биологически активных веществ и веществ с антиоксидантной активностью из лекарственных растений с помощью малотоксичных растворителей и диоксида углерода, находящихся в суб- и сверхкритическом состоянии, что соответствует принципам зеленой химии. Газовая и высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектором позволяет определять составы экстрактов растений и степень извлечения наиболее ценных компонентов.

На кафедре физической и аналитической химии СамГТУ С.Н. Яшкин со своей научной группой проводит обширные экспериментальные и теоретические исследования в области хроматографии и адсорбции производных адамантана и других карбоциклических соединений на сорбентах с двумерным (графитированная термическая сажа и ее аналоги) и трехмерным (циклодекстрин) типами структурной селективности. Полуэмпирическая молекулярно-статистическая модель адсорбции, предложенная ранее для адсорбции из газовой фазы на базисной грани графита, распространена на адсорбцию из жидких растворов на графитоподобных углеродных адсорбентах. Это позволило разработать методы нестандартной идентификации каркасных и гетероциклических соединений в условиях газоадсорбционной хроматографии. Показано, что особенности пространственного расположения на поверхности шероховатого тела молекул с объемной (адамантан) и линейной (n-алкан) структурами позволяют из данных газоадсорбционной хроматографии определять фрактальную размерность реальных поверхностей. Предложены новые аналитические решения по хроматографическому разделению и идентификации промышленных смесей каркасных соединений и показана возможность оценки чистоты получаемых на их основе лекарственных препаратов.

Новое направление работ самарских химиков – Б.Р. Сайфутдинова (СамГТУ, ИФХЭ) и К.А. Копытина (кафедра физической химии и хроматографии Самарского университета) связано с использованием в качестве сорбентов сверхшиштых полистиролов и металлоорганических каркасных структур (Metal-Organic Frameworks, MOF8). Перспективность использования MOF8 для решения за-

дач адсорбционного разделения и хроматографии обусловлена возможностью целенаправленного изменения молекулярно-ситового эффекта и селективности. Эффективность применения МОФ8 в процессах селективной адсорбции и разделения в жидкостной и газовой хроматографии связана с мономодальным распределением пор по размерам и наличием в их кристаллической структуре открытых гидрофобных каналов.

На кафедрах технологии органического и нефтехимического синтеза СамГТУ (С.В. Леванова и Е.Л. Красных) и химической переработки нефти и газа (А.А. Пимерзин) в течение многих лет газовая хроматография используется как в аналитических целях, так и для прогнозирования физико-химических свойств органических соединений – энтальпий испарения, температур кипения и др.

Методы ГХ, тонкослойной хроматографии и ВЭЖХ широко используются В.А. Куркиным в СамГМУ на кафедре фармакогнозии с ботаникой и основами фитотерапии для разработки методов стандартизации растительного лекарственного сырья, контроля чистоты выделенных из него биологически активных соединений (стандартных образцов).

И после смерти М.С. Вигдергауза Самара остается «запасной» хроматографической столицей России, о чем свидетельствует, в том числе, продолжающаяся практика проведения специализированных конференций. Так, в 1995 и 2002 гг. состоялись XI и XII Всероссийские конференции по газовой хроматографии, а в 2015 г. – Всероссийская конференция «Теория и практика хроматографии», посвященная памяти М.С. Вигдергауза. В ней приняли участие около 150 ученых из России, Германии, Казахстана, Узбекистана, Вьетнама. На открытии конференции выступили чл.-корр. РАН О.А. Шпигун и академик РАН Ю.А. Золотов, доклады представили видные российские химики-хроматографисты – Я.И. Яшин, В.А. Даванков, А.К. Буряк, И.Г. Зенкевич, Л.А. Карцова, В.М. Грузнов, В.Ф. Селеменев и др., а также большое число молодых ученых. Все участники отметили общий высокий научный уровень конференции и квалифицированную работу оргкомитета и волонтеров – аспирантов, магистров и студентов.



Рис.3.11.9. Участники всесоюзной конференции «Теория и практика хроматографии»



Рис.3.11.10. Семинар на теплоходе: В.И. Пахомова, М.С. Вигдергауз, С.И. Кириш (четвертый слева)

3.12. Как российская жидкостная хроматография прирастала Сибирью

Барам Г.И.

В Академгородке Новосибирска на проспекте Академика Лаврентьева установлен щит со словами М.В. Ломоносова: «Российское могущество прирастает будет Сибирью...» Этот афоризм послужил основой для названия настоящей статьи. Полувековую историю развития жидкостной хроматографии (ЖХ) в Новосибирске втиснуть в несколько страниц оказалось одновременно сложно и просто. Сложно, потому что творилась она руками многих замечательных людей, и если про кого-то не рассказать, то истории не будет, а получится легенда или сказка... С другой стороны, работу автора существенно облегчило то обстоятельство, что доступных вещественных свидетельств – фотографий, отчетов, мемуаров, образцов оборудования... – практически не осталось, и восполнение этих потерь едва ли возможно. Тем ценнее воспоминания очевидцев событий, сопоставление которых – первый и необходимый шаг к восстановлению истинной картины. А обрисовать ее необходимо, так как вклад новосибирских ученых в развитие жидкостной хроматографии оказался весомым.

Чаще всего историческое описание явлений или процессов ограничивается перечислением событий в хронологическом порядке без должного анализа причинно-следственных связей. Наверное, это неправильно, так как именно ответы на вопросы «почему?» помогают нам двигаться вперед верным курсом и избегать ошибок, совершенных предшественниками. Следуя по мере возможности этому принципу, автор расскажет о развитии жидкостной хро-

матографии в Новосибирске не только как их свидетель, но и как аналитик, не ограниченный рамками только аналитической химии.

Пришествие жидкостной хроматографии в Новосибирск совпало по времени с образованием в конце 1950-х годов Сибирского отделения АН СССР, штаб-квартира которого расположилась в Академгородке, в 30 км от Новосибирска. Конечно, это не случайное совпадение, поскольку ученые – химики и биологи – тогда уже никак не могли обойтись без жидкостной хроматографии.

В отличие от успехов в таких науках, как физика, математика, биология, экономика и проч., в буквальном смысле планируемых Президиумом АН СССР по годам и пятилеткам, развитие жидкостной хроматографии стало уделом нескольких увлеченных своими идеями людей, которые и не думали причислять себя к специалистам в области хроматографии. Здесь вполне уместно провести аналогию с тем, как хроматографический анализ появился впервые. Примечательно, что его ввел в практику не химик-аналитик, не физик и не конструктор, а ботаник Михаил Семенович Цвет [1], которому было необходимо разобраться в сложнейшем процессе фотосинтеза. Существующие в то время методы анализа не позволяли выделить из зеленых растений хлорофилл и сопутствующие вещества, и Цвет «придумал» хроматографию. Причудливым образом история часто повторяется.



Рис. 3.12.1. Л.С.Сандахчиев

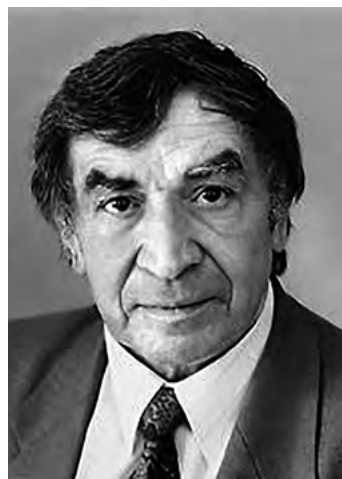


Рис.3.12.2. М.А.Грачев

Начало новосибирской хроматографии было положено в конце 1960-х годов в лаборатории ультрамикробиохимии Новосибирского института органической химии (НИОХ) СО АН СССР, руководимой в то время Львом Степановичем Сандахчиевым, будущим академиком. Я был в то время студентом Новосибирского государственного университета, кое-что в науке уже понимал, но мне не рассказать об этом удивительном периоде лучше, чем это сделал в своих воспоминаниях [2] академик Михаил Александрович Грачев. Несмотря на то, что речь идет о делах давно минувших лет, мно-

гое из сказанного, безусловно, остается актуальным и сегодня. Рассказ у М.А. Грачева получился эмоциональным, следуя хронологии, я кое-что уточню и дополню.

Пионеры ЖХ с многоволновым УФ-детектированием

В первой статье, описывающей хроматографию на колонке $0,2 \times 20$ мм с ионообменником [3], многое современному читателю может показаться наивным. Нет ни специальных хроматографических терминов, ни математических уравнений... Даже свой хроматограф авторы называли не иначе как «установка для хроматографического анализа». Они не причисляли себя к «хроматографистам» и журнал *Journal of Chromatography*, который уже десять лет как издавался, я уверен, не читали. Уверен, потому что если бы читали, то пришли бы к очевидному выводу – проводить хроматографическое разделение на таких маленьких колонках невозможно. Тем более в градиентном режиме и со спектрофотометрическим детектированием.

Как отметил М.А. Грачев, микроколоночная хроматография оказалась очень привлекательной для биооргаников, изучающих нуклеиновые кислоты. Важнейшим достоинством нового метода была возможность использовать многоволновое УФ-детектирование. Компоненты нуклеиновых кислот – нуклеозиды – имеют характерные УФ-спектры, и полученные в процессе элюирования спектральные данные позволяют делать однозначные выводы о структуре фрагментов таких кислот. Никаких стандартных образцов этих соединений, необходимых для привычного хроматографического анализа, быть не могло, и идентифицировать вещества на хроматограмме можно было лишь только по их УФ-спектрам. Этот подход подробно описан в работе [4], а реализовали его, опять же, не специалисты в хроматографии.

Из воспоминаний М.А. Грачева: « В 1969 г. Л.С. Сандахчиев после защиты кандидатской диссертации начал новую тему. По образованию он был химиком-полимерщиком, по опыту работы – биооргаником. А решил заниматься в Азии биохимией индивидуального развития одноклеточной средиземноморской водоросли *Acetabularia mediterranea*.

Кстати, это интереснейший организм. Он состоит из одной клетки длиной до 5 см. Ядро – на одном конце, в «корешке». На другом конце вырастает изумительной красоты зонтик. Ядро – естественно, вместе со всей геномной ДНК – можно отрезать и перевязать стебель, чтобы цитоплазма не вытекла. У клетки, лишенной ядра, спустя несколько месяцев вырастает прекрасный зонтик. И что же делать с основной догмой новой биологии – вся информация о строении организма хранится в ядре, в ДНК? Ядра-то нет?

Чтобы разобраться с этой проблемой, Льву Степановичу нужно было научиться делать манипуляции с веществами, выделенными из одной клетки. Особенно – с нуклеиновыми кислотами. Выделять их, чистить, устанавливать строение. За 30 лет до знаменитой овечки Долли. Под его руководством наши славные мастерские в кратчайшее время сделали десятки приспособлений: ми-

хроматографы, микрокузницы, микрошприцы и, наконец, первый микро-спектрофотометр – дедушку «Милихрома».

Л.С. Сандахчиев увлекался многими вещами – например, таким экстримом, как спелеология. Еще одним из увлечений был преферанс. Судьба свела его за карточным столом с Сергеем Владимировичем Кузьминым – гениальным, без преувеличения, оптиком и конструктором, лауреатом Государственной премии СССР и диссидентом, а в то время – старшим лаборантом из соседнего Института теплофизики без высшего образования с окладом 70 рублей, мечтавшим стать чемпионом мира по велоспорту. Буквально на спор Сергей пообещал сделать ультрафиолетовый микроспектрофотометр, способный «увидеть» ДНК из одной клетки ацетабулярии. Сказано – сделано. Через четыре месяца прибор был готов. Хроматографию ДНК в то время проводили на колонках объемом 10–20 мл. Кювета обычного спектрофотометра – 3 мл. На приборе Кузьмина Л.С. Сандахчиеву сразу удалось провести хроматографию на колонке объемом 1 мкл – масштаб и расход ДНК удалось снизить по сравнению с мировым уровнем в 10 тысяч раз!

Я в этом не участвовал. Только с восхищением наблюдал. И, конечно, сразу захотел применить новый метод в обычной – не клеточной – биохимии, которой тогда занимался. Мастерские быстро изготовили второй экземпляр. Через год мы с коллегой, Сашей Гиршовичем, отправили первую публикацию по полученным на приборе данным в международный журнал *Biochimica et Biophysica Acta*. Ее не приняли. Рецензент смотрел в корень – он просто написал, что «в таком масштабе работать нельзя».

И он был прав. Один раз мы с Сашей потратили на это дня два. Ничего не получалось. Причина оказалась простой: хроматографическую микроколонку нужно было помещать в «дебри» прибора, внутрь, а растворитель вводить вслепую. Колонка была такой маленькой, что просто потерялась, а мы, не зная об этом, гнали растворитель мимо.

Для обычной биохимии, чтобы не нужен был микроманипулятор, мы увеличили масштаб в 10 раз и получили установку с чувствительностью в 1000 раз лучше мирового уровня, а потом отдали биохимикам. Путь был долгим...

Сейчас много мечтают об «инновациях». Начальники плохо понимают три вещи. Во-первых, для инновации желательны безумные идеи – например, выращивать средиземноморскую водоросль посреди Сибири. Во-вторых, нужен талант, а лучше – гений, который не обещает, а делает работоспособный предмет. Таланты и гении, как правило, – люди очень неудобные и малоуправляемые. Как ни трудно, а приходится их терпеть. В-третьих, риск неудачи очень велик, а времени на внедрение нужно очень много – лет десять. Зато один «Милихром» окупает затраты не на один десяток академических лабораторий. От того же, что на доме появляется вывеска «Технопарк», гении в нем не заводятся».

Разделение проводили на стеклянных колонках 0,8×80 мм с ионообменниками Dowex 1 (25 мкм), Dowex 50 (25 мкм) или ДЭАЕ-целлюлозой. В качестве насоса использовали специально изготовленный стеклянный шприц

объемом 600 мкл, поршень которого приводился в движение электромотором, обеспечивая скорость потока в диапазоне 20–2500 мкл/ч. Насос развивал давление до 10 атм. Между колонкой и насосом помещался отрезок свернутого в спираль полиэтиленового капилляра с внутренним объемом 1000 мкл. В этот капилляр последовательно подавались порции элюента с понижающейся концентрацией соли для формирования градиента, а затем набиралась проба анализируемого раствора. Капилляр соединялся с колонкой, шприцевый насос переключался на режим «Подача», и начиналось элюирование. Детектирование элюата осуществлялось с помощью разработанного и изготовленного в НИОХ микроспектрофотометра, выполненного в виде приставки к монохроматору однолучевого спектрофотометра СФ-4. Объем кюветы составлял 2 мкл. С помощью специального механизма монохроматор во время хроматографии перестраивался по циклической программе, что давало возможность фотометрировать элюат при нескольких длинах волн. Регистрация оптической плотности проводилась с помощью самописца. Так как перо самописца во время переключения длин волн не поднималось, то многоканальная хроматограмма представляла собой весьма причудливую, но понятную картину.

Следует отметить, что в начале 1970-х годов, когда была сделана описанная выше установка для микроколоночной хроматографии, уже появился метод ВЭЖХ, позволявший проводить анализы быстро и с высокой чувствительностью [5, 6]. Однако на настолько маленьких колонках, да еще и с многоволновым УФ-детектированием, никто работать даже не мечтал. Термин «хроматограф» уже стал общеупотребительным, но новосибирцы по-прежнему называли свой прибор «установкой», а сам детектор – микроспектрофотометрической приставкой (МСФП). Может быть, потому что прибор выглядел весьма неказисто и требовал в работе от оператора определенного искусства. Тем не менее это был уже хроматограф, предельная простота конструкции которого обеспечивала его чрезвычайную надежность, а спектрофотометрический детектор – широкие аналитические возможности. Технические решения, реализованные в этом детекторе, были защищены авторскими свидетельствами СССР и патентами США, Швеции, Великобритании, Франции, Японии, ГДР и ФРГ.

В середине 1970-х годов в НИОХ и на Опытном заводе СО АН СССР было изготовлено несколько десятков таких хроматографов. Они разошлись по стране, от Ленинграда до Владивостока, и долгое время успешно использовались в разных областях науки. Так, например, благодаря усилиям Бориса Григорьевича Бельского и его сотрудников из ленинградского Института высокомолекулярных соединений АН СССР появилась микроколоночная эксклюзионная хроматография полимеров на колонках с силикагелем [7]. Приборы МСФП можно считать первыми отечественными серийными жидкостными хроматографами.

От «установки» к хроматографу

В 1975 г. в ленинградском СКБ аналитического приборостроения АН СССР в рамках договора с НИОХ был разработан микроколоночный жидкостный хроматограф «ХЖ-1305», в основу которого легли изобретения С.В. Кузьмина. Было выпущено несколько опытных образцов этих хроматографов и начата подготовка промышленного производства в ПО «Научприбор» в Орле, но до серийного выпуска дело не дошло – прибор оказался слишком сложным и ненадежным. Почему так произошло? Уверен, причина неудачи заключалась в том, что в создании хроматографа не участвовали химики-аналитики, понимающие его назначение. Конструкторы, преследуя лишь «привычные» им цели – чувствительность, точность, стабильность... – формально достигли высоких показателей, но реализовать декларированные возможности в практической работе не могли даже опытные специалисты.

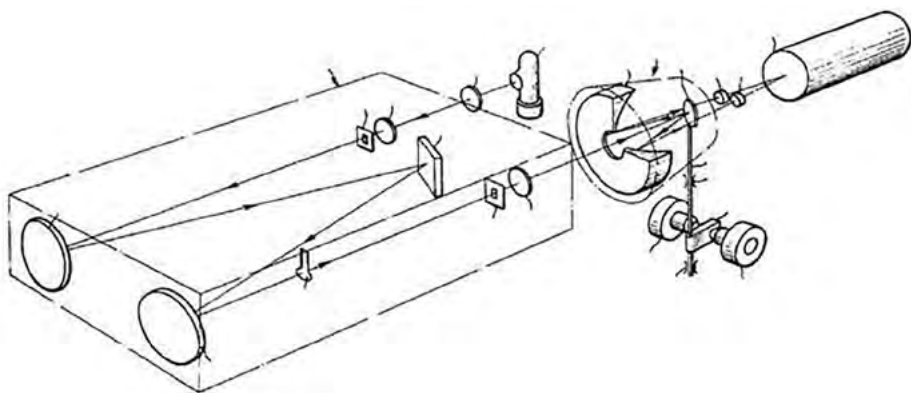


Рис. 3.12.3. Схема запатентованного С.В.Кузьминым двухлучевого спектрофотометрического детектора: 1 – источник излучения; 2 – монохроматор; 3 – конденсорная линза; 4 – входная щель; 5, 11 – собирающая линза; 6, 8 – коллимирующее зеркало; 7 – дифракционная решетка; 9 – непрозрачный экран; 10 – выходная щель; 12 – зеркальный объектив; 13 – образец; 14 – стандарт; 15 – выпуклое зеркало; 16 – вогнутое зеркало; 17 – фотокадод; 18 – вал; 19, 20 – подшипник; 21 – якорь; 22, 23 – полюс электромагнита

Надо сказать, что очевидные успехи новосибирцев в мировой науке остались незамеченными. И это несмотря на то, что результаты их работы были подробно описаны в научных журналах и суммированы в сборнике статей [8]. В 1977 г. группа японцев описала установку, позволяющую проводить хроматографию на колонках диаметром 0,25–0,5 мм и длиной 80–200 мм [9], но ссылку на работы ученых из Академгородка они не сделали, хотя тоже применили шприцевый насос, преформированный в шприце насоса градиент подвижной фазы и способ инжектирования пробы в колонку с остановкой потока. Отсутствие ссылки на своих предшественников японцы допустили, вероятно, ненамеренно, т.к. все, что касалось описания новосибирских устройств, публиковалось на русском языке, который японцы, конечно, не знали. Впредь новосибирцы учли эту ошибку.

В 1974 г. шведская фирма LKB-Produkter приобрела у СССР исключительную лицензию на право использования патентов, касающихся микроспектрофотометрического детектора. По ее заказу в НИОХ совместно с Институтом ядерной физики СО АН СССР был разработан хроматограф «Обь-2», который изготовили в шести экземплярах. В отличие от МСФП, «Обь-2» был достаточно компактен благодаря существенному уменьшению размеров детектора, насоса и электронного блока. Он имел вполне современный и оригинальный внешний вид, а также более высокие метрологические характеристики. Как и в прототипе, жидкостная схема отличалась максимальной простотой – один стеклянный шприцевый насос с объемом шприца 2500 мкл, развивающий давление до 40 атм при скоростях подачи 5–500 мкл/мин. С его помощью осуществлялась и хроматография, включая градиентную с преформированным «ступенчатым» градиентом, и ввод пробы в колонку.

После нескольких лет исследований и испытаний в ведущих хроматографических центрах, в 1978 г. шведы заявили о бесперспективности многоволновой фотометрической детекции, которая «дает избыточную информацию». Проект был закрыт, а действие исключительной лицензии прекратилось. Когда через 10 лет многоволновые детекторы в разных вариантах стали производить все основные приборостроительные компании, LKB уже не существовала.

Первый новосибирский ВЭЖХ-прибор

Несмотря на потерю интереса шведов к новосибирскому хроматографу, работа над ним продолжалась. Было решено довести его до серийного производства. Пришлось во многом переделать электронный блок, в первую очередь исключив из него компоненты, которые не разрешалось использовать в продукции гражданского назначения. К сожалению, все это не в лучшую сторону повлияло на надежность хроматографа, но в СССР таковы были правила игры.

Вторая проблема, которую предстояло решить, касалась непосредственно самой хроматографии. Предыдущие приборы предназначались для проведения ионообменной хроматографии на «мягких» адсорбентах, но двигаться нужно было в сторону ВЭЖХ. Именно для этого меня пригласили в 1978 г. в лабораторию ультрамикробиохимии НИОХ. Лабораторией заведовал М.А. Грачев, сменивший на этом посту Л.С. Сандахчиева, который был назначен директором Всесоюзного научно-исследовательского института молекулярной биологии – ВНИИМБ (ныне – НПО «Вектор»).



Рис. 3.12.4. Г.И. Барам

У меня уже имелся опыт ВЭЖХ на хроматографе Varian Aerograph 8500, но основной областью интересов была промышленная ионообменная хроматография. С 1971 г., после окончания Новосибирского государственного университета я работал в СКТБ биологически активных веществ, где наша небольшая группа за пять лет разработала оптимизированный процесс получения мононуклеотидов из гидролизата ДНК. Для разделения мононуклеотидов мы создали оригинальный двухколоночный непрерывный хроматограф с колонками объемом 10–20 л. Дистанция между промышленной хроматографией и микроколоночной, конечно, огромная, но молодость страха не знает.

В конце 1970-х годов ВЭЖХ развивалась бурными темпами. Главной ее особенностью были колонки длиной 250–300 мм, заполненные «жесткими» адсорбентами с диаметром зерна 5–10 мкм, и, как следствие, насосы, развивающие давление до 400 атм. В англоязычной литературе даже аббревиатуру HPLC в то время расшифровывали как High Pressure Liquid Chromatography (жидкостная хроматография при высоком давлении). Все стремились увеличить эффективность хроматографических колонок до 20–25 тыс. и более т.т., а время анализа – сократить до 20–30 мин.

Важно отметить, что наша задача заключалась не в разработке «типового» высокоэффективного хроматографа, а в использовании уже имеющегося прибора для реализации ВЭЖХ, что в конечном итоге определило размер хроматографической колонки. Соображения были простыми:

- так как стеклянный шприцевый насос имел объем 2500 мкл, то мертвый объем колонки не должен был превышать 200–250 мкл, чтобы элюировать вещества, имеющие фактор удерживания 10–12. С другой стороны, так как объем измерительной ячейки детектора был равен 1,2 мкл, то мертвый объем колонки, имеющей эффективность 4000–5000 теоретических тарелок (т.т.), не должен был быть менее 150–200 мкл, чтобы минимизировать внеколоночное размывание пиков;
- поскольку насос мог развивать давление не более 50 атм, то длина колонки, заполненной адсорбентом с размером зерна 5 мкм, не должна была быть

более 80 мм, чтобы можно было работать при оптимальной линейной скорости элюента 0,5–1,0 мм/с.

В итоге в качестве основной в хроматографе «Обь-4» использовалась стальная колонка 2×64 мм ($V = 200$ мкл; $V_0 \approx 150$ мкл), которую заполняли адсорбентом с размером зерна 5 мкм. Методика упаковки колонок была разработана благодаря бескорыстной помощи С.А.Карапетяна [10, 11]. Она обеспечивала эффективность колонок, равную 5000 т.т.

Наша колонка была в 3–4 раза короче «типичных», имела во столько же раз меньшую эффективность, и это долгое время считалось большинством специалистов крупным недостатком. Однако прошли годы, и все на практике убедились, что для решения основных аналитических задач эффективность около 5000 т.т. вполне достаточна. Если вещества разделяются плохо, то по многим причинам лучше не удлинять колонку для улучшения ее эффективности, а повысить селективность путем изменения состава подвижной фазы.

Другим достоинством хроматографа «Обь-4» явился шприцевый насос. Он обеспечивал поток подвижной фазы без пульсаций даже при отсутствии колонки, тогда как в случае применения плунжерных насосов снизить пульсации до приемлемого уровня удавалось лишь при давлениях 80–100 атм. Именно это во многом определяет необходимость использования в обычных хроматографах длинных колонок, которые оказывают необходимое сопротивление потоку. Когда оппоненты критиковали хроматограф «Обь-4» за низкое давление, развиваемое шприцевым насосом, мы выдвигали очевидный контраргумент о возможности работы на коротких колонках.

Второе преимущество шприцевого насоса заключалось в том, что с его помощью можно было вводить пробу в колонку, исключая при этом инъекционный кран высокого давления. Это заметно повышало надежность прибора, потому что уменьшало количество соединений капилляров в хроматографе, которые, находясь под высоким давлением, всегда являются потенциальными местами утечки подвижной фазы.

Применение шприцевого насоса сопровождается необходимостью периодически останавливать поток для заполнения шприца новой порцией элюента и набора пробы в инъекционную иглу. Давление в системе при этом сбрасывается до атмосферного, что в некоторых руководствах считается недопустимым. В действительности последнее справедливо только при применении электрохимического и кондуктометрического детекторов, а для других детекторов сброс давления не имеет значения.

После всесторонних испытаний хроматографа «Обь-4» его конструкция была подробно описана в 1983 г. в работе, опубликованной в журнале *J. of Chromatography* [12].

Для организации серийного производства хроматографов «Обь-4» группа конструкторов в 1978 г. перешла на Новосибирский опытный завод СО АН СССР, где с 1980 г. было выпущено более 20 приборов, которые успешно эксплуатировались в научных учреждениях СССР. Поскольку мощности завода не позволяли выпускать значительное количество хроматографов, Президиум СО АН СССР об-

ратился в Министерство приборостроения СССР с предложением об организации крупномасштабного производства. Министерство предложение отклонило, посчитав его нецелесообразным. Отказ был аргументирован тем, что уже выпускается хроматограф «ХЖ-1305», который по своим заявленным характеристикам ничем не уступает «Обь-4». Я бы не стал об этом упоминать, если бы не последующие события, во многом характеризующие дух не только той, но и нынешней эпохи.

Рождение «Милихрома»

В 1980 г. председатель СО АН СССР академик Г.И. Марчук был назначен председателем ГК Совета Министров СССР по науке и технике. На прощание он организовал летом в Госплане СССР отчетную выставку достижений ученых СО АН, которая продолжалась целый месяц. Выставка была большой и занимала весь второй этаж здания в Охотном ряду, в котором сейчас заседает Государственная дума РФ. Мы посменно дежурили у хроматографа «Обь-4», отвечая на вопросы немногих сотрудников Госплана, которые проявляли интерес к прибору. Впрочем, внимание «госплановцев» в основном было сосредоточено на трех экспонатах: искусственных изумрудах из Института геологии и геофизики; причудливой расцветки хонориках – гибриде хорька и норки, выведенном в Институте цитологии; средстве от облысения, разработанном в Иркутском институте органической химии.

Хроматограф было решено демонстрировать в рабочем состоянии, поэтому для безопасности в качестве образца использовали одеколон «Тройной», а элюентом была водка (40% этанол). Детектирование проводили при специально подобранной длине волны так, чтобы на хроматограмме прорисовывались три пика. На вопрос: «Почему на графике видны только три пика?» мы с серьезным видом отвечали: «Потому что одеколон – «Тройной». Как правило, ответ полностью удовлетворял любопытного, и он с благодарностью забирал хроматограмму в качестве научного сувенира.

Через две недели к хроматографу подошел мужчина, который нам не представился. Узнав, что перед ним прибор для химического анализа, он спросил, может ли хроматограф работать в автоматическом режиме внутри плавающего в океане буя, на что я нахально дал утвердительный ответ. «Где его производят?» – последовал вопрос. Мы показали ему копию отказного письма из Министерства приборостроения, дав необходимые пояснения. Мужчина обещал завтра же пригласить к стенду самого министра. Вечером я улетел в Новосибирск, а на смену прибыл М.А. Грачев. Дальнейшие события пересказываю со слов очевидцев.

На следующий день выяснилось, что К.Н. Руднев – министр приборостроения СССР – очень сильно занят, приехать в Госплан не может, но предлагает привезти хроматограф в министерство, где все вопросы будут решены на месте. М.А. Грачев и Ю.А. Болванов привезли хроматограф в багажнике такси и установили его в указанной комнате – бюро пропусков. Стали подходить сотрудники министерства и задавать вопросы. Как только они узнавали об использовании импортных компонентов, то сразу заявля-

ли, что это категорически недопустимо. Наконец пришел сам министр со свитой, попросил снять корпус, осмотрел внутренности хроматографа и спросил, все ли детали отечественные. Услышав, что шаговые двигатели и дифракционная решетка – импортные, он поинтересовался их стоимостью. «100 долларов», – ответил Грачев. «Это допустимо», – заключил министр, и все окружающие согласно закивали головами. «Будем запускать в производство», – подвел итог К.Н. Руднев. Времени на это он дал всего полгода.

Так мы на себе почувствовали, какова роль личности в истории... С тех пор прошло 40 лет, страна стала совсем другой, но число равнодушных и инициативных людей не увеличилось. Жаль, что я так и не узнал, кем был госплановец, зажегший нашему хроматографу «зеленый свет»...

13 августа К.Н. Руднев умер, но плановая экономика остановить проект не позволила. В конце 1980 г. в Новосибирск прилетела большая группа специалистов из орловского ПО «Научприбор», и работа по передаче технической документации была быстро завершена. Освоение серийного производства хроматографов в ПО «Научприбор» началось в начале 1981 г., а уже 30 декабря был подписан акт государственных приемочных испытаний жидкостного микроколоночного хроматографа «Милихром» – такое название приобрела «Обь-4».

Появление нового имени можно отнести к курьезу. Ранее, для экспортного варианта «Обь-4» было придумано название MiLiChrom – Micro Column Liquid Chromatograph. С легкой руки М.А. Грачева его присвоили орловскому хроматографу, но уже в русской транскрипции – «Милихром». Не зная этого, «знатоки» русского языка часто обозначают его даже в официальных документах как «Миллихром», что, конечно, неправильно.

Процесс освоения производства в ПО «Научприбор» был трудным, т.к., кроме чертежей, надо было передать множество ноу-хау и научить заводчан азам жидкостной хроматографии. В течение почти двух лет мы неделями находились в Орле и, в конце концов, с поставленной задачей справились. Отмечу, что до последних дней существования СССР нами осуществлялся авторский контроль производства, который обеспечивал должную работоспособность хроматографа. Таковы были правила в СССР.

Хроматографы «Милихром» и «Милихром-1» различных модификаций серийно изготавливались с 1982 по 1989 гг. Всего их было выпущено около 3 тыс. штук. Разработка и запуск в серийное производство жидкостного хроматографа «Милихром» стали важнейшими достижениями новосибирских ученых и инженеров.

Следующий вызов не заставил себя ждать. Прибор, способный работать в полевых условиях, пришлось создавать в сложной ситуации 1990-х годов, когда рассчитывать на государственное финансирование уже не приходилось.

САМЫЙ МАССОВЫЙ СОВЕТСКИЙ ЖИДКОСТНЫЙ ХРОМАТОГРАФ

В 1985 г. коллективу ученых и инженеров была присуждена Государственная премия СССР в области науки и техники «За создание метода микроколо-

ночной жидкостной хроматографии, разработку и организацию производства микроколоночных жидкостных хроматографов «Обь-2» ("Милихром")». В число лауреатов вошли:

- Грачев Михаил Александрович, руководитель работы, зав. лабораторией, Новосибирский институт биоорганической химии (НИБХ) СО АН СССР;
- Барам Григорий Иосифович, мл.н.с., НИБХ СО АН СССР;
- Болванов Юрий Андреевич, зав. сектором, СКТБ специальной электроники и аналитического приборостроения СО АН СССР;



Рис. 3.12.5. С.В.Кузьмин

- Каргальцев Виктор Викторович, ст. инженер, Институт ядерной физики (ИЯФ) СО АН СССР;
- Киселев Юрий Михайлович, директор опытного завода СО АН СССР;
- Кузьмин Сергей Владимирович, ведущий инженер-конструктор, СКТБ специальной электроники и аналитического приборостроения СО АН СССР;
- Купер Эдуард Адольфович, ст.н.с., ИЯФ СО АН СССР;
- Ливанов Владимир Аркадьевич, зам. директора, НИБХ СССР;
- Перельройзен Михаил Петрович, мл.н.с., НИБХ СО АН СССР;
- Сандахчиев Лев Степанович, чл.-корр. АН СССР, директор ВНИИ молекулярной биологии;
- Сафронов Олег Николаевич, зав. отделом, ПО «Научприбор».

Государственная премия, безусловно, – высокая оценка, но не менее значимой была оценка наших коллег, один из которых назвал эту работу прекрасным примером того, как можно перегонять, не догоняя.

В 1980-х годах хроматограф «Милихром» стал самым массовым в СССР. Благодаря ему было проведено множество научных исследований и защищено большое число диссертационных работ. Он активно использовался в заводских лабораториях, в криминалистике, в медицине и пр.

Госпремия в этой истории не стала заключительным аккордом, а дала дополнительный импульс развитию нашего варианта ВЭЖХ, которое шло одновременно по трем направлениям:

- методология применения хроматографии в разных областях науки и практики;
- создание компьютерных программ для математической обработки хроматограмм, получаемых с помощью многоволнового детектирования;
- совершенствование хроматографической аппаратуры.

Говоря о методологии применения микроколоночной ВЭЖХ с многоволновой детекцией, прежде всего надо отметить такую область, как исследование белков и пептидов, где хроматографы «Милихром» во многом превосходили своих импортных собратьев. Наиболее значимые результаты опубликованы в ра-

ботах [13–16]. Их продолжением уже в XXI веке явились оригинальная методика предсказания объемов удерживания пептидов на колонке с обращенной фазой [17, 18] и компьютерная программа, позволяющая предсказывать хроматограммы пептидов с известным аминокислотным составом с применением восьми-волнового детектирования [19].

Другое направление исследований велось в Ленинграде совместно с Институтом аналитического приборостроения АН СССР и касалось использования в хроматографе в качестве детектора масс-спектрометра. Элюат после колонки вводился непосредственно в масс-спектрометр, где регистрировались массы молекулярных ионов. Такой способ ввода жидкости, получивший название ЭРИАД (экстракция растворенных ионов при атмосферном давлении), сейчас известен как ионизация электрораспылением (ElectroSpray Ionization, ESI) и широко применяется практически во всех устройствах ЖХ/МС и ЖХ/МС-МС. Несмотря на то, что были получены многообещающие результаты [20, 21], продолжения не получилось. Главным образом это было связано с чрезвычайно низкой надежностью масс-спектрометра, что в то время было характерно для сложного научного оборудования с клеймом «Сделано в СССР».

По этой же причине не было заметных успехов в области применения компьютеров. Отечественные персональные компьютеры «Электроника» и «Искра» постоянно отказывали, сбоили, и записывать хроматограммы приходилось исключительно с помощью самописцев на диаграммной ленте. Импорт зарубежных компьютеров был запрещен, а разработанные алгоритмы пылились на полке.

Совершенствование хроматографа «Милихром» проводилось в Конструкторско-технологическом институте прикладной микроэлектроники СО АН СССР, где был создан специальный отдел под руководством Ю.А.Болванова. Там в 1985 г. разработали первый в СССР полуавтоматический микроколоночный хроматограф с микропроцессорным управлением «Милихром-2», который в 1986 г. был поставлен на производство в орловском ПО «Научприбор». Вскоре совместными усилиями новосибирцев и орловчан он был доработан и под названием «Милихром-4» выпускался в нескольких модификациях до середины 1990-х годов. Пика производство достигло в 1992 г.

«Милихром-4» был вторично модернизирован заводом «Научприбор» – дополнен насосом высокого давления, флуориметрическим детектором и т.п. – и под маркой «Милихром-5» производился до 1999 г. Следующая модель – «Милихром-6» выпускается по настоящее время.

В 1986 г. произошло событие, которое резко поменяло все планы и во многом определило будущее развития жидкостной хроматографии в Сибири. Председатель Сибирского отделения АН СССР академик В.А. Коптюг предложил М.А. Грачеву переехать с группой новосибирских ученых в иркутский Лимнологический институт (ЛИН) СО АН СССР для решения ряда проблем, связанных с исследованиями озера Байкал. В состав этого научного десанта попал и я. Главная моя задача заключалась во внедрении ВЭЖХ в экологические исследования. В институте организовали лабораторию жидкостной хроматографии, к четырем привезенным с собой хроматографам «Милихром-1» купили еще 10, работа закипела, и были

получены первые важные результаты [22–24]. Следует заметить, что иркутскую историю жидкостной хроматографии вполне обоснованно можно объединить с новосибирской, так как существенная часть исследований, связанных с изучением Байкала, осуществлялась нами в Новосибирске.

Довольно быстро стало очевидно: Байкал слишком велик, чтобы ограничиваться проведением химических анализов в стационарной лаборатории в Иркутске. Интервал между отбором проб и получением результатов анализов достигал нескольких дней и даже недель, а в ряде случаев отобранные пробы не выдерживали даже нескольких часов хранения – их состав существенно изменялся. Поэтому нужен был хроматограф, способный работать в корабельной и автомобильной лабораториях. «Милихром-1» и «Милихром-2» для этого не годились – они не выдерживали вибраций и неизбежных резких перепадов температуры и влажности окружающего воздуха. Собираясь в Иркутск, мы планировали организовать там разработку и опытное производство необходимого научного оборудования, но от этого пришлось отказаться из-за отсутствия квалифицированных специалистов-конструкторов и технической базы. Можно сказать, что только тогда мы поняли, насколько тепличные условия были созданы в новосибирском Академгородке, где было то, что сегодня называют «инфраструктурой». Неоднократные попытки организовать разработку пригодного к полевой эксплуатации хроматографа в Новосибирске успеха тоже не принесли, так как наступали трудные времена, и финансирование науки заметно сокращалось.

Сотрудничество с компанией «Кнауер»

Как и в случае с выставкой Госплана, помощь пришла неожиданно... из Германии. В 1991 г. «железный занавес» уже был в прошлом, и иностранцы охотно приезжали в СССР для наведения мостов. Наш прибор заинтересовал Герберта Кнауера (Herbert Knauer) и Клауса Фришкорна (Claus Frischkorn). Г. Кнауер был владельцем небольшой, но хорошо известной приборостроительной компании KNAUER Wissenschaftliche Geräte GmbH из Западного Берлина. Инженер-конструктор по образованию и по призванию, он, услышав о хроматографе «Милихром», решил ознакомиться с его конструкцией и предложил встретиться в Германии для обсуждения сотрудничества. К. Фришкорн – химик-аналитик, руководитель группы в Институте прикладной физической химии одного из крупнейших в Европе Юлихского исследовательского центра (Forschungszentrum Jülich GmbH) – приехал в Иркутск «посмотреть на Байкал».

Наши работы ему понравились, а хроматограф «Милихром» удивил настолько, что он пригласил меня приехать с прибором к нему и поработать три месяца в его лаборатории. М.А. Грачев убедил Фришкорна пригласить еще М.П. Перельройзена и Э.А. Купера. Взяв с собой «Милихром», в конце мая мы отправились в Германию. С Кнауером договорились встретиться в Берлине.

Познакомившись с нашими достижениями в области микроколоночной ВЭЖХ и выслушав мои соображения по поводу полевого жидкостного хроматографа, Кнауер предложил сотрудничество. Его роль заключалась в приобретении необходимых современных комплектующих и в возможности выполнять часть работ у него в компании. Все расходы в Германии он взял на себя.

В Новосибирске к тому времени мы уже организовали АОЗТ «ЭкоНова», впоследствии преобразованное в ЗАО, а потом – ООО «Институт хроматографии «ЭкоНова». Основным направлением деятельности новой компании стало создание приборов для химического анализа. Сформировали команду специалистов, приглашенных из различных институтов. Часть работ проводили на договорной основе в Новосибирских институтах ИЯФ, НИБХ и КТИ ПМ, а также в Иркутске в ЛИН СО РАН. Будущему хроматографу дали имя EnviroChrom, предполагая, что главное его назначение – применение в экологических исследованиях. Планировалось, что хроматограф будет иметь двухшприцевый градиентный насос, полноценный автосемплер, термостат колонки и компьютерное управление.

Несмотря на то, что в конце 1991 г. распался СССР и настали смутные времена, мы продолжали работать быстро и продуктивно. Часть необходимых средств добывалась в результате коммерческой деятельности «ЭкоНовы», часть – путем выполнения небольших индивидуальных заказов. Многое удалось осуществить при поддержке директора ЛИН СО РАН М.А. Грачева в рамках плановых научных исследований, финансируемых государством. За три года я налетал несколько «кругосветок», постоянно перемещаясь между Иркутском, Новосибирском и Берлином.

К концу 1992 г., когда все основные узлы хроматографа были разработаны и настало время собрать их воедино, появились разногласия, которые в конечном итоге привели к появлению двух вариантов технического решения. Первый вариант предполагал создание хроматографа с расширенными возможностями, но работоспособность его отдельных узлов вызывала сомнения. Мой вариант был более консервативным и простым, но, как мне представлялось, максимально надежным. Утверждать проект надо было в Берлине. Я туда не поехал, но свой проект, кратко оформленный на двух страницах, попросил показать Кнауеру как альтернативный. В итоге был выбран первый вариант проекта.

В 1993 г. я не участвовал в работе над EnviroChrom, но написал большую статью про полевой хроматограф, который существовал лишь в моем воображении. Статью я отправил в J. of Chromatography, но ее отклонили, так как один из рецензентов посчитал, что применение коротких колонок в ВЭЖХ не имеет перспектив.

В конце 1993 г. были изготовлены два хроматографа EnviroChrom, и один из них доставили в Берлин. После недолгих неудачных испытаний Кнауер его забраковал. В итоге договорились делать прибор, который год назад предлагал я. Это потребовало коренным образом изменить конструкцию насосов и автодозатора, а также полностью заменить компьютерную программу, управляющую работой хроматографа. К середине 1994 г. три экземпляра EnviroChrom-2 были изготовлены и успешно испытаны. Один хроматограф Кнауер отправил для расширенных испытаний в Саарский университет (Universität des Saarlandes), в Саарбрюкен, в лабораторию профессора Х.Энгельгардта (H.Engelhardt). Хроматограф получил там весьма высокую оценку.

Научной общественности EnviroChrom-2 был впервые представлен на симпозиуме HPLC '95 в Инсбруке (Австрия). Труды научного форума были опубликованы в специальном номере J. of Chromatography, где была и моя статья [25], которую год назад журнал публиковать отказался. Предполагалось, что

хроматограф будет производить компания Кнауера, но этому помешало объединение Германии. Значительные налоговые льготы, существовавшие в Западном Берлине, вскоре после объединения страны были отменены, и Кнауер вынужден был «оптимизировать» свою компанию, уволив примерно 75% сотрудников и отказавшись от проекта EnviroChrom. Потратив примерно полмиллиона долларов, он в итоге получил лишь комплект чертежей и несколько макетных образцов... А нам предстояло двигаться далее самостоятельно.

В свободном плавании

Организация производства хроматографов в России в 1990-е годы была практически невыполнимой задачей. Вначале мы попытались сделать это в орловском «Научприборе», и, чтобы сохранить преемственность, хроматограф получил название «Милюхром А-02», под которым был включен в Реестр средств измерений Госстандарта в 1996 г. Орловчане сумели произвести три хроматографа, но их качество оказалось неприемлемым – завод на глазах рассыпался, и ждать чуда не приходилось. В итоге, преодолевая огромные трудности, производство деталей удалось организовать на оборонном предприятии «Бердский электромеханический завод», расположенном в 15 км от новосибирского Академгородка, а собирать хроматографы пришлось своими силами.

За прошедшие годы было выпущено и продано более 400 хроматографов. Напомню, что предназначались они для мобильных лабораторий, и первые приборы успешно работали на научно-исследовательских судах ЛИН СО РАН на Байкале. В Иркутске и Новосибирске были разработаны соответствующие методики анализа, и полученные с их помощью данные позволили расширить наши представления об экосистеме озера [26–32].

Применение хроматографов «Милюхром А-02» не ограничилось лишь экологической аналитической химией и, по традиции, биохимией. В силу своей экономичности, простоты в управлении и надежности, прибор хорошо зарекомендовал себя в фармакологии, фармакопее, криминалистике [33–38]. Этому способствовало превращение хроматографа в первый в мире коммерчески доступный хроматографический анализатор, снабженный компьютерной базой хроматографических и спектральных параметров различных веществ (наркотиков, лекарств, пестицидов, витаминов и пр.), что позволило выполнять анализы в условиях одной универсальной методики без обязательной калибровки по стандартным веществам [35, 36, 39]. В настоящее время хроматограф «Милюхром А-02» с базой данных «ВЭЖХ-УФ» для 600 веществ широко применяется в лабораториях судмедэкспертизы, МВД и ФСБ РФ.

Важным направлением развития ВЭЖХ в Новосибирске стало и внедрение современных подходов к обучению этому методу. В 2002 г. силами нескольких Институты СО РАН, Новосибирского государственного университета и ЗАО «Институт Хроматографии «ЭкоНова» был создан научно-образовательный центр НГУ «Хроматография». За 18 лет в Центре прошли обучение более 1000 студентов и химиков-аналитиков из заводских, институтских и ведомственных лабораторий. Начиная с 2012 г. активно применяется обучение

с применением первого в мире компьютерного тренажера в виде «Практикума по ВЭЖХ на виртуальном хроматографе» [40], в основе которого лежит разработанная нами программа, эмулирующая хроматографический процесс [41]. Продолжением этой темы стала разработка простых алгоритмов оптимизации условий обращенно-фазовой хроматографии с помощью минимального количества вспомогательных экспериментов [42].

С надеждой на возрождение

Увы, история о новосибирском вкладе в развитие жидкостной хроматографии в России имеет на данный момент грустный конец. Если не ответить на вопрос: «Почему?», то рассказ будет неполным. Наши ошибки должны послужить нашим последователям – а они обязательно будут – полезным уроком.

Во-первых, российской жидкостной хроматографии очень не повезло, поскольку на своей родине она до сих пор по-настоящему не востребована. Так исторически сложилось, что аналитическая химия в СССР интересовалась практически лишь неорганическими соединениями. Стране нужны были в первую очередь полезные ископаемые, металлы, минеральные удобрения, строительные материалы, а лекарства, пестициды, красители и прочие органические вещества были на втором плане. Больше повезло газовой хроматографии, потому что она имеет прямое отношение к нефти, роль которой в нашей экономике известна. Уже 10 лет как жидкостная хроматография признана по распространенности третьей в мире аналитической технологией после взвешивания и измерения pH [43], но только не в России. Это привело к тому, что в нашей стране практически не контролируется химическая безопасность пищевых продуктов и лекарств, о чем я говорю на разных уровнях уже 20 лет [44, 45], но никаких изменений к лучшему не происходит. Очевидное следствие отсутствия государственного контроля состоит в том, что заводы не обязаны использовать метод ВЭЖХ, даже малосерийное производство жидкостных хроматографов нерентабельно, уровень образования студентов – примитивный.

Во-вторых, трудно конкурировать с иностранными компаниями, производящими хроматографы для мирового рынка. Большие объемы производства означают относительно низкую цену приборов. Доля же России как покупателя в мировом масштабе мала. При этом для российской компании практически нереально организовать экспорт хроматографов из-за неподъемных первоначальных затрат на организацию обслуживания приборов за рубежом. Без помощи государства эту проблему не решить. Хотя более 20 хроматографов «Миличром А-02» были поставлены в страны ближнего и дальнего зарубежья, системного решения для работы с иностранными заказчиками мы не нашли.

Внимательный читатель вправе заметить, что указанные причины стратегического характера существовали еще в СССР, но они, тем не менее, не помешали появлению хроматографов «МСФП», «Обь-4», «Миличромов», а уже в России – хроматографа «Миличром А-02». Да и сам «Миличром А-02» весьма

уверенно прожил 25 лет. Здесь в силу вступили обстоятельства, обобщенное название которым – «неэффективный менеджмент».

Уверен, что есть надежда на возрождение, потому что до сих пор счастливые случаи нас стороной не обходили.

В заключение необходимо сказать, что вклад в развитие и успехи жидкостной хроматографии в Новосибирске внесло очень большое число людей, перечисление которых заняло бы несколько страниц. Роль одних была решающей, других – менее значительной, но лишь благодаря общим усилиям за 50 лет удалось сделать очень многое. Сегодня это совершенно очевидно.

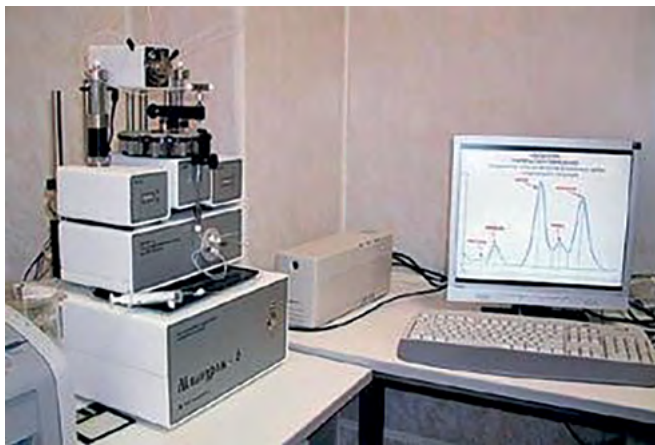


Рис.3.12.6. Жидкостный хроматограф «Милихром-6»

ЛИТЕРАТУРА

1. Цвет М.С. О новой категории адсорбционных явлений и применении их к биохимическому анализу. Предварительное сообщение // Труды Варшавского Общества Естествоиспытателей. 1903. Т. 15. № 6. С. 1–20.
2. Грачев М.А. Байкал в моей жизни // Наука из первых рук. 2004. № 1. С. 125–142.
3. Кузьмин С.В., Матвеев В.В., Прессман Е.К., Сандахчиев Л.С. Простая процедура количественного анализа в ультрамикромасштабе // Биохимия. 1969. Т. 34. № 4. С. 706–711.
4. Власов В.В., Грачев М.А., Комарова Н.И., Кузьмин С.В., Мензорова Н.И. Ионообменная хроматография и спектральный анализ олигонуклеотидов в микромасштабе // Молекулярная биология. 1972. Т. 6. № 6. С. 809–816.
5. Kirkland J.J., editor. Modern Practice of Liquid Chromatography. Wiley, 1971. 480 p.
6. Hadden N., Baumann F., MacDonald F., et al. Basic Liquid Chromatography. Walnut Creek, Varian Aerograph, 1971. 268 p.
7. Кевер Е.Е., Ганкина Э.С., Беленький Б.Г. Микроколоночная эксклюзионная хроматография полимеров // Высокомолекулярные соединения. 1981. Т. 23. № 1. С. 234–236.

8. Ультрамикрoанализ нуклеиновых кислот. Сборник статей / под ред. Д.Г. Кнорре и Т.Г. Венкстерна. М.: Наука, 1973. 164 с.

9. Ishii D., Asai K., Hibi K., Jonokuchi T., Nagaya M. A study of micro-high-performance liquid chromatography. I. Development of technique for miniaturization of high-performance liquid chromatography // J. Chromatogr. 1977. V. 144. P. 157–168.

10. Karapetyan Sh.A., Yakushina L.M., Vasiyarov G.G., Brazhnikov V.V. Slurry Packing of High-Performance Columns for Liquid Chromatography. Part 1. Effect of Quality of Tube Inner Wall // J. High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Comm. 1983. V. 6. No. 8. P. 440–441.

11. Karapetyan S.A., Yakushina L.M., Vasiyarov G.G., Brazhnikov V.V. Slurry Packing of High-Performance Columns for Liquid Chromatography. Part 2. The Effect of Pressure // J. High Resol. Chromatogr. & Chromatogr. Comm. 1985. V. 8. No. 3. P. 148–149.

12. Baram G.I., Grachev M.A., Komarova N.I., et al. Micro-column liquid chromatography with multi-wave-length photo-metric detection. I. The Ob-4 micro-column liquid chromatograph // J. Chromatogr. 1983. V. 264. P. 69–90.

13. Барам Г.И., Грачев М.А., Назимов И.В. и др. Последовательность аминокислот некоторых триптических пептидов белка оболочки вируса клещевого энцефалита // Биоорг. химия. 1985. Т. 11. № 12. С. 1677–1680.

14. Барам Г.И., Бунева В.Н., Добрикова Е.Ю., Петров В.Н. Множественность аффинной модификации РНКазы при алкилировании ее реакционноспособным аналогом 5'-дезоксирибонуклеотида // Биоорг. химия. 1986. Т. 12. № 5. С. 613–620.

15. Knorre D.G., Buneva V.N., Baram G.I., et al. Dynamic aspects of affinity labelling as revealed by alkylation and phosphorylation of pancreatic ribonuclease with reactive deoxyribonucleotide derivatives // FEBS Letters. 1986. V. 194. No. 1. P. 64–68.

16. Брусов О.С., Яковлев А.Г., Плотников В.В., Барам Г.И., Грачев М.А. и др. Поиск эндогенных пептидных лигандов бензодиазепиновых рецепторов. Выделение и молекулярно-генетические исследования // Нейрохимия. 1987. Т. 6. № 1. С. 43–51.

17. Азарова И.Н., Барам Г.И., Гольдберг Е.Л. Предсказание объемов удерживания и УФ-спектров пептидов в обращенно-фазовой ВЭЖХ // Биоорган. химия. 2006. Т. 32. № 1. С. 56–63.

18. Азарова И.Н., Кучкина А.Ю., Барам Г.И., Гольдберг Е.Л. Предсказание объемов удерживания пептидов в градиентной обращенно-фазовой ВЭЖХ // Биоорган. химия. 2008. Т. 34. № 2. С. 171–176.

19. Компьютерная программа для предсказания удерживания пептидов на колонке с обращенной фазой. URL: http://www.econova.ru/applications/production/files/pro-duction_soft_5.zip.

20. Александров М.Л., Барам Г.И., Галль Л.Н. и др. Формирование пучков квазимолекулярных ионов пептидов из растворов // Биоорг. химия. 1985. Т. 11. № 5. С. 700–704.

21. Александров М.Л., Барам Г.И., Галль Л.Н. и др. Новый масс-спектрометрический метод для определения аминокислотной последовательности пептидов // Биоорган. химия. 1985. Т. 11. № 5. С. 705–708.

22. Oikari A.O.J., Baram G.I., Evstafyev V.K., Grachev M.A. Determination and Characterization of Chloroguaiacol Conjugates in Fish Bile by HPLC // *Environ. Pollution*. 1988. V. 55. P. 79–87.

23. Грачев М.А., Артемова Н.Б., Барам Г.И., Надобнов С.В. Накопление хлорфенолов в рыбах приемных водоемов предприятий целлюлозной промышленности // *Доклады АН СССР*. 1989. Т. 309. № 2. С. 508–511.

24. Барам Г.И., Грачев М.А., Маликов Н.Г., Назимов И.В., Шемякин В.В. Аминокислотная последовательность миоглобина байкальской нерпы // *Био-орган. химия*. 1991. Т. 17. № 9. С. 1166–1171.

25. Baram G.I. Portable liquid chromatograph for mobile laboratories. I. *Aims // J. Chromatogr. A*. 1996. V. 728. P. 387–399.

26. Горшков А.Г., Маринайте И.И., Оболкин В.А., Барам Г.И., Ходжер Т.В. Полициклические ароматические углеводороды в снежном покрове южного побережья оз. Байкал // *Оптика атмосферы и океана*. 1998. Т. 11. № 8. С. 913–918.

27. Барам Г.И., Верещагин А.Л., Голобокова Л.П. Микроколоночная высокоэффективная жидкостная хроматография с УФ-детектированием для определения анионов в объектах окружающей среды // *Ж. аналит. химии*. 1999. Т. 54. № 9. С. 962–965.

28. Барам Г.И., Азарова И.Н., Горшков А.Г. и др. Определение бис-(2-этилгексил)фталата в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с прямым концентрированием на хроматографической колонке // *Ж. аналит. химии*. 2000. Т. 55. № 8. С. 834–839.

29. Gorshkov A.G., Azarova I.N., Baram G.I. Analysis of Elemental Sulfur in Sediments by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography // *Chromatographia*. 2001. V. 54. No. 7/8. P. 545.

30. Глызина О.Ю., Барам Г.И. Исследование фотосинтетических пигментов симбиотических водорослей байкальских губок // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2002. Т. 10. С. 301–305.

31. Азарова И.Н., Парфенова В.В., Барам Г.И. и др. Деградация бис-(2-этилгексил)фталата микроорганизмами воды и донных осадков р.Селенги и оз.Байкал в условиях модельного эксперимента // *Прикладная биохимия и микробиология*. 2003. Т. 39. С. 665–669.

32. Барам Г.И. Развитие метода микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии и его применение для исследования объектов окружающей среды // *100 лет хроматографии / под ред. Б.А.Руденко*. М.: Наука, 2003. С. 32–60.

33. Fedorova G.A., Baram G.I., Grachev M.A., et al. Application of Micro-Column HPLC to the Determination of Phenobarbital and Carbamazepine in Human Blood Serum // *Chromatographia*. 2001. V. 53. No. 9/10. P. 495–497.

34. Федорова Г.А., Кожанова Л.А. Применение микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии для анализа биологических жидкостей // *100 лет хроматографии / под ред. Б.А.Руденко*. М.: Наука, 2003. С. 666–684.

35. Барам Г.И., Рейхарт Д.В., Гольдберг Е.Д. и др. Новые возможности высокоэффективной жидкостной хроматографии в фармакопейном анализе // *Бюл. эксперим. биологии и медицины*. 2003. Т. 135. № 1. С. 75–79.

36. Азарова И.Н., Барсегян С.С., Барам Г.И. Новые возможности высокоэффективной жидкостной хроматографии: базы данных «ВЭЖХ-УФ» // Хроматография на благо России / под ред. А.А.Кургановой. М.: Граница, 2007. С. 653–665.

37. Барсегян С.С., Барам Г.И. Применение жидкостного хроматографа «Миллихром А-02» при создании коллекции наркотических средств в экспертно-криминалистических подразделениях // Эксперт-криминалист. 2006. № 3. С. 23–25.

38. Барам Г.И., Барсегян С.С. Качественный и количественный состав опия как уникальная характеристика его партии // Наркология. 2007. № 1. С. 24–27.

39. Рутенберг О.Л., Фаткудинова Ш.Р., Барам Г.И., Азарова И.Н. О метрологическом обеспечении баз данных для идентификации и количественного определения УФ-поглощающих веществ методом ВЭЖХ // Завод. лабор. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 6. С. 59–64.

40. Барам Г., Барам Е. Практикум по ВЭЖХ на виртуальном хроматографе. URL: http://www.econova.ru/applications/production/files/practicum_hplc.zip.

41. Программа «Виртуальный жидкостный хроматограф». URL: <https://new.econova.ru/trenager>.

42. Baram G.I., Astanin A.I., Baram E.G. Development of an Optimum Search Algorithm for Constants Required for Emulation of Reverse-Phase Chromatograms // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. No. 6. P. 1087–1093.

43. Saeks J. A Kalorama Information Market Intelligence Report. New York: Kalorama Information, 2009. P. 2.

44. Барам Г. Яды под защитой Минздрава. Россия – тихий полигон для химических террористов // Газета «Известия». 01.03.2003.

45. Барам Г.И. О Государственной системе обеспечения химической безопасности пищевых продуктов в России // Труды Международной конференции «Профессиональное долголетие и качество жизни». 2007. С. 36–37.

3.13. Развитие прикладной газовой хроматографии в ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Арыстанбекова С.А., Волынский А.Б.

Как известно, исследования в области аналитической химии можно условно разделить на три основных уровня:

1. Фундаментальные исследования – создание новых методов анализа и развитие теоретических основ существующих методов.

2. Разработка методик анализа конкретных объектов (прикладные исследования).

3. Проведение серийного химического анализа по утвержденным методикам (нормативным документам) – аналитический сервис.

Отставание прикладной советской науки при весьма высоком уровне развития фундаментальных исследований было вызвано рядом объективных причин, в том числе:

- Отставание советского аналитического приборостроения от мирового уровня.

- Тотальный дефицит, в первую очередь – современного оборудования.

- Более высокая престижность именно фундаментальных исследований, которую отнюдь не всегда компенсировала несколько более высокая заработная плата в прикладных научно-исследовательских институтах (НИИ).

- Слабые связи между прикладными и академическими институтами.

В результате не очень высокий уровень многих советских нормативно-технических документов (НТД) задавался изначально. Хотя после перехода экономики страны на рыночные рельсы многое изменилось, факторы, способствующие повышению научного уровня российских НТД, не появились.

В результате при наличии в России одной из лучших в мире школ по газовой хроматографии (ГХ) соответствующие российские НТД сильно уступают своим международным аналогам. Например, до настоящего времени в РФ действует ГОСТ 10679-76, согласно которому для определения состава сжиженных углеводородных газов используют набивные колонки с трепелом Зикеевского карьера, а для расчета результатов используют лупу. Первый НТД, в котором регламентировано использование газохроматографической имитированной дистилляции, в РФ появился только в 2010 г. (ГОСТ Р 54291-2010 на основе ASTM D 5307-97(2007)). В то же время стандарт ASTM D 2887-73(2014), содержащий

методику определения фракционного состава нефтепродуктов, выкипающих в интервале 55–538°C, методом газохроматографической имитированной дистилляции, используется за рубежом с 1973 г.

Рассмотрим проблему разработки нормативных документов в ведущем НИИ российской газовой промышленности – ВНИИГАЗе (в настоящее время ООО «Газпром ВНИИГАЗ»). Сразу оговоримся, что в институте выполняется очень большой объем работ по аналитическому сервису, который охватывает весь спектр деятельности ПАО «Газпром»: от геологоразведки до контроля качества готовой продукции.

Лаборатория газоаналитических измерений и контроля качества природных газов была организована во ВНИИГАЗе в 1950 г., начальник лаборатории Анатолий Константинович Карпов.

Под его руководством было разработано и внедрено 25 НТД, в том числе ГОСТы, ОСТы и ТУ, посвященные контролю качества природного газа различными методами. В 1983 г. в лаборатории газоаналитических измерений был разработан ГОСТ 23781-83 по определению химического состава (углеводороды и неорганические газы) природного газа методом ГХ. Переработанная в 1987 г. версия этого ГОСТа долгое время до-



Рис. 3.13.1. А. К. Карпов

стойно служила для определения состава товарного природного газа. Пришедший ей на замену стандарт (серия ГОСТов 31371-2008, части 1—7) был разработан уже во ФГУП Всероссийском научно-исследовательском институте метрологии (г. Санкт-Петербург). Серьезное отставание от мирового уровня наблюдалось для НТД, посвященных анализу нестабильного газового конденсата (НГК), ежегодная добыча которого в России составляет до 17 млн т.

В 2006 г. во ВНИИГАЗе была образована химико-аналитическая лаборатория - ХАЛ (фото 2), костяк которой составили авторы данной статьи.



Рис.3.13.2. Сотрудники химико-аналитической лаборатории (слева направо): С.А. Арыстанбекова, М.С. Лапина, Н.С. Миронова, А.Б. Волинский, А.Е. Гюрджиян, Е.А. Шевцова.

В основу деятельности нашей лаборатории были положены следующие принципы:

- Разработка оригинальных методик химического анализа, отвечающих современному уровню развития аналитической химии.
- Метрологическая аттестация разработанных методик анализа и их включение в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.
- Максимальная гармонизация разрабатываемых НТД с международными стандартами.

Главной задачей лаборатории является развитие методов химического анализа по всей технологической цепочке, от газоконденсатного сырья до товарных продуктов газо- и нефтепереработки. Основные объекты анализа приведены на рисунке.

Основные определяемые компоненты – углеводородный состав (компонентно-групповой и компонентно-фракционный), индивидуальные серосодержащие соединения (ССС) и метанол. Для решения этих задач в лаборатории используются различные варианты газовой хроматографии. Большое внимание в ХАЛ также уделяется определению примесей ртути в природном газе методом атомно-абсорбционной спектроскопии холодного пара.



Рис.3.13.3. Упрощенная схема первичной переработки газоконденсатного сырья.

За 11 лет функционирования в лаборатории разработано 12 нормативных документов ПАО «Газпром» (СТО Газпром и Р Газпром; все внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений), один ГОСТ (стандарт Содружества Независимых Государств) и три ГОСТ Р (стандарт РФ). Кроме этого, был разработан ряд НТД дочерних обществ ПАО «Газпром» (ООО «Астраханьгазпром», ООО «Газпром добыча Ноябрьск» и др.).

Одним из наиболее ярких достижений лаборатории в области ГХ является разработка серии СТО Газпром, посвященной определению химического состава нестабильного газового конденсата (НГК) [1,2]. Специфика данного углеводородного сырья заключается в том, что оно содержит компоненты, характерные как для природного газа (азот, диоксид углерода, метан), так и для нефти (тяжелые углеводороды до C44), под давлением, достигающим 12 МПа. Как правило, для лабораторных исследований НГК его сначала разгазируют, т.е. делят на газ дегазации и дегазированный конденсат. Далее эти части НГК анализируют по отдельности и на основе полученных данных рассчитывают состав исходной пробы. При этом анализ одной пробы НГК занимает приблизительно один рабочий день. Учитывая, что суммарная концентрация серосодержащих соединений в НГК Астраханского месторождения может превышать 20 мас. %, а в НГК Оренбургского месторождения – 5 мас. %, процедура разгазирования таких проб представляет не только технические сложности, но и очевидную опасность для здоровья сотрудников лаборатории.

За рубежом стандартным подходом является прямой ввод в хроматограф проб НГК, находящихся под высоким давлением. Соответствующий стандарт (GPA-2186 [3]) опубликован в качестве рекомендуемого стандарта (tentative standard) еще в 1986 г., а в 2002 г. он получил статус «регулярного» стандарта. Основным недостатком стандарта [3] является то, что в нем не предусмотрено определение углеводородов тяжелее C16, а также серосодержащих соединений.

Перспективность прямого, под высоким давлением, ввода пробы НГК в газовый хроматограф очевидна. Но здесь имеется довольно редкий случай – даже лидеры мирового аналитического приборостроения не производили подходящего оборудования. Например, фирма Agilent (США) выпускала блоки ввода пробы под давлением в газовый хроматограф, которые выдерживали давление

только до 6,9 МПа. При этом максимальная температура нагрева при их использовании составляла всего 175°C, что было явно недостаточно для полного испарения тяжелых конденсатов Оренбургского и Карачаганакского газоконденсатных месторождений.

Данной проблемой заинтересовался ведущий российский производитель газохроматографического оборудования – ЗАО СКБ «Хроматэк». В 2006–2007 гг. в нем разработали кран поршневого типа, который обеспечивал подачу проб НГК под давлением 10 МПа в камеру, нагреваемую до 320°C. Разработанная совместно с ЗАО СКБ «Хроматэк» методика анализа позволяла определять компонентно-фракционный состав проб НГК до фракции с температурой кипения 545°C, что соответствует группе углеводородов C44 [1].

При прямом анализе НГК возникли сложности с определением микропримеси серооксида углерода (COS) на фоне высоких содержаний сероводорода. Оказалось, что надежное разделение соответствующих пиков обеспечивает только капиллярная колонка GS-GasPro (длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм) (рис. 3.13.4).

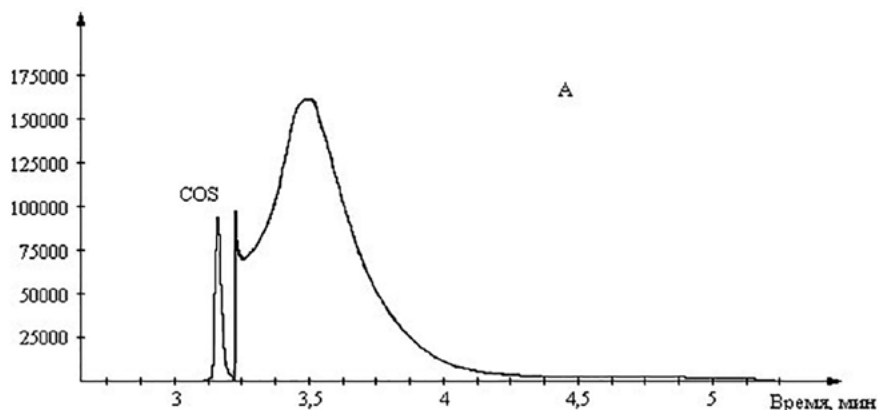


Рис. 3.13.4 Начальный участок типовой хроматограммы серосодержащих компонентов НГК (капиллярная колонка GS-GasPro, пламенно-фотометрический детектор).

Сочетание пламенно-фотометрического детектора и детектора по теплопроводности позволило одновременно определять до 25 мас. % сероводорода и до 1 ppm индивидуальных серосодержащих соединений (ССС) – серооксида углерода, сероуглерода, органических сульфидов и дисульфидов, тиюфена и тиюфанов [4]. Таким образом, по ряду параметров разработанные нами НТД превосходят зарубежный аналог. В настоящее время методики прямого анализа НГК широко используются дочерними обществами ПАО «Газпром», а также другими газодобывающими российскими компаниями.

Эти подходы были успешно применены для решения еще одной актуальной задачи газовой отрасли – определения химического состава пластового газа. Основу пластового газа (сырье газоконденсатных месторождений) составляют газообразные и жидкие углеводороды, находящиеся под давлением до 50 МПа

при температуре до 175°C. Данные по химическому составу пластового газа необходимы для подсчета балансовых и извлекаемых запасов газа и конденсата, проектирования разработки и обустройства месторождений, переработки добываемого сырья, контроля за разработкой месторождения. Расчет состава пластового газа проводят методом рекомбинации газовых и жидкостных потоков (с учетом конденсатогазового фактора) по результатам анализа проб газа сепарации и НГК, отобранных на выходе из сепарационной установки.

Для определения химического состава пластового газа обычно используют Инструкцию по исследованию газовых и газоконденсатных пластов и скважин на газоконденсатность [5], разработанную в 1980 г. Результаты расчета состава пластового газа представляют в виде содержания неорганических газов (N₂, CO₂) и углеводородов C₁—C₄. Содержание более высококипящих углеводородов в пластовом газе представляют в виде псевдокомпонента. C₅+. Определение серосодержащих соединений в пластовом газе Инструкцией [5] не предусмотрено.

Разработанный нами СТО Газпром 5.40-2011 [6] регламентирует методы определения полного химического состава пластового газа, в том числе его углеводородного компонентно-фракционного состава (до группы C₁₂+ либо до фракции с температурой кипения выше 540°C), содержания индивидуальных ССС и метанола. Наряду с детальным описанием процедуры проведения химического анализа газа сепарации и НГК в СТО Газпром 5.40-2011 четко прописаны процедуры сведения воедино получаемых при этом весьма разноплановых данных.

Актуальным направлением деятельности химико-аналитической лаборатории является разработка ГОСТ и ГОСТ Р [7–9], часто на основе уже проверенных НТД ПАО «Газпром». В настоящее время на стадии согласования с Росстандартом находится ГОСТ Р «Попутный нефтяной газ. Определение состава методом газовой хроматографии. Часть 2. Методика определения серосодержащих соединений с использованием пламенно-фотометрического детектора».

Начиная с 2015 г., большое внимание в лаборатории уделяют определению индивидуальных ССС в жидком углеводородном сырье и продуктах его переработки методом газовой хроматографии. Эти данные необходимы при разработке технологий очистки нефтепродуктов от примесей ССС, а также при проведении геохимических исследований, т.к. некоторые ССС используются в качестве индикаторов типа залежи нефти. По литературным данным, в дистиллятах, выкипающих в диапазоне 150–450°C, может содержаться более 10000 индивидуальных ССС.

Нами разработана методика определения более 60 индивидуальных ССС и их групп в жидком углеводородном сырье и в жидких топливах методом газовой хроматографии. Использовали капиллярную колонку типа WCOT длиной 25 м и внутренним диаметром 0,32 мм с неполярной диметилполисилоксановой неподвижной фазой (толщина слоя 5 мкм) с хемилюминесцентным детектированием (рис. 3.13.5). ССС идентифицировали по индивидуальным стандартным веществам и литературным данным. Количественное определение

в бензине и стабильном газовом конденсате проводили методом внутреннего стандарта. Наиболее высококипящие ССС, найденные в значимых количествах (более 0,005 мас. % по сере), – С2-бензотиофены (в бензине) и С4-дибензотиофены (в газовом конденсате).

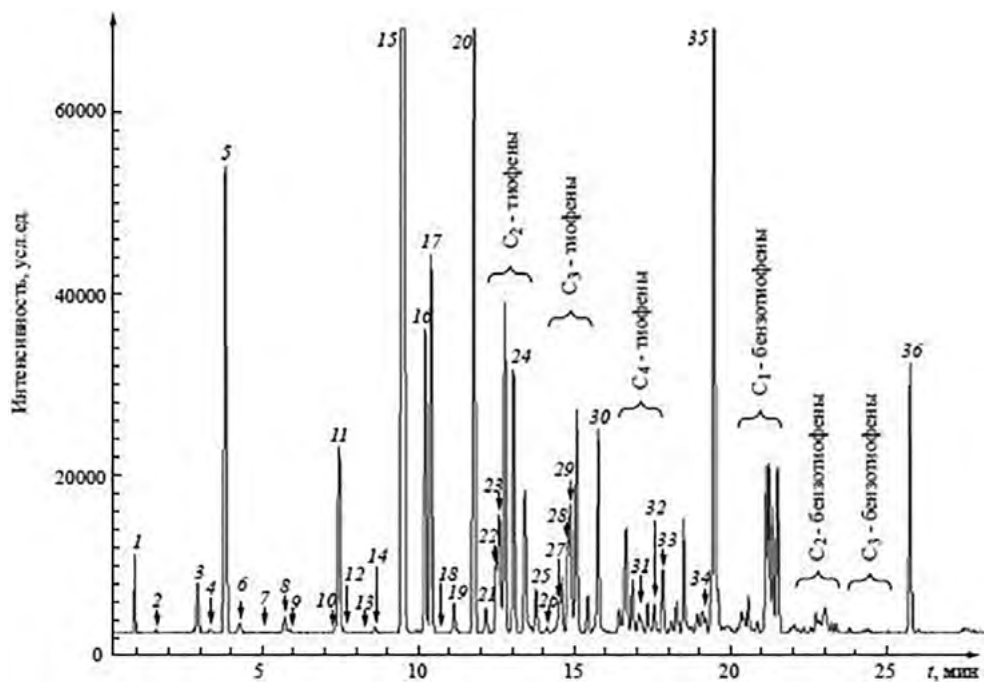


Рис.3.13.5. Хроматограмма ССС в бензине [11]. 1 – серооксид углерода; 2 – метилмеркаптан; 3 – этилмеркаптан; 4 – диметилсульфид; 5 – сероуглерод; 6 – и-пропилмеркаптан; 7 – 2-метил-2-пропилмеркаптан; 8 – н-пропилмеркаптан; 9 – метилэтилсульфид; 10 – 1-метил-1-пропилмеркаптан; 11 – тиофен; 12 – 2-метил-1-пропилмеркаптан; 13 – диэтилсульфид; 14 – н-бутилмеркаптан; 15 – диметилдисульфид; 16 – 2-метилтиофен; 17 – 3-метилтиофен; 18 – диизопропилсульфид; 19 – тетрагидротиофен; 20 – метилэтилдисульфид; 21 – 2-метилтетрагидротиофен; 22 – 2-этилтиофен; 23 – 2,5-диметилтиофен; 24 – ди-н-пропилсульфид; 25 – диэтилдисульфид; 26 – метил-н-пропилдисульфид; 27 – 2-пропилтиофен; 28 – тиофенол; 29 – диметилтрисульфид; 30 – диизопропилдисульфид; 31 – 2-метилтиофенол; 32 – ди-н-пропилдисульфид; 33 – ди-трет-бутилдисульфид; 34 – 2,6-диметилтиофенол; 35 – бензотиофен; 36 – дифенилсульфид (внутренний стандарт).

За время существования химико-аналитической лаборатории ее сотрудниками опубликована монография [2], обзор [10] и более 20 оригинальных статей. Высокий научный уровень выполняемых в лаборатории исследований подтверждается тем, что ее сотрудники успешно защитили две кандидатские диссертации (А.Е. Скрыбина, 2009 г., М.С. Лапина, 2012 г.). В 2013 г. С.А. Арыстанбекова защитила диссертацию на соискание ученой степени доктора технических наук на тему «Высокоэффективные методы химического анализа как элементы технологии переработки углеводородного сырья».

ЛИТЕРАТУРА

1. СТО Газпром 5.5-2007. Конденсат газовый нестабильный. Методика определения компонентно-фракционного и углеводородного состава (с Изменением № 1). М.: ОАО «Газпром». 2007. 86 с.
2. Арыстанбекова С.А., Волынский А.Б., Прудников И.А. Современные методы газохроматографического анализа нестабильного газового конденсата. М.: ООО «Газпром ВНИИГАЗ». 2011. 178 с.
3. GPA 2186-02. Method for the extended analysis of hydrocarbon liquid mixtures containing nitrogen and carbon dioxide by temperature programmed gas chromatography. Tulsa, Oklahoma: Gas Processor Association. 2002. 20 p.
4. Патент № 2426112 от 24.05.2010 «Способ газохроматографического определения серосодержащих соединений в углеводородных продуктах и устройство для его осуществления» (авторы - С.А. Арыстанбекова, А.Б. Волынский, М.С. Лапина, В.С. Устюгов, А.И. Алмаметов, В.В. Смирнов, И.А. Прудников).
5. Инструкция по комплексному исследованию газовых и газоконденсатных пластов и скважин. М.: Недра. 1980. 301 с.
6. СТО Газпром 5.40-2011. Пластовый газ. Определение компонентно-фракционного состава. М.: ОАО «Газпром». 2011. 193 с.
7. ГОСТ 33012 - 2014 (ISO 7941:1988). Пропан и бутан товарные. Определение углеводородного состава методом газовой хроматографии. М.: Стандартинформ. 58 с.
8. ГОСТ Р 55997 – 2014. Конденсат газовый стабильный, широкая фракция легких углеводородов, сжиженные углеводородные газы. Определение метанола методом газовой хроматографии. М.: Стандартинформ. 31 с.
9. ГОСТ Р 56718-2015. Дистилляты и конденсат газовый стабильный. Определение серосодержащих соединений методом газовой хроматографии. М.: Стандартинформ. 33 с.
10. Арыстанбекова С.А., Лапина М.С., Волынский А.Б. Определение индивидуальных серосодержащих соединений в жидком углеводородном сырье и продуктах его переработки методом газовой хроматографии //Ж. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 5. С. 399–416.
11. Афанасьев И.П., Горшкова Т.А., Арыстанбекова С.А., Лапина М.С., Волынский А.Б. Определение индивидуальных серосодержащих соединений в газовом конденсате и бензине методом газовой хроматографии //Ж. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 10. С. 924-931.

3.14. Лаборатория хроматографии Всероссийского научно-исследовательского института по переработке нефти

Леонтьева С.А.

Лаборатория хроматографии была создана во «Всесоюзном научно-исследовательском институте по переработке нефти» («ВНИИ НП») в 1954 г. на базе газоаналитического сектора, ее бессменным заведующим со дня образования и до 1977 г. была Н.И. Лулова. Под ее руководством была создана школа научного и практического применения хроматографии для решения важных технологических задач в нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности.

В результате совместных работ со Специальным конструкторским бюро по автоматике в нефтепереработке и нефтехимии (СКБ АНН) был создан первый в стране газовый хроматограф. Представленный на Выставке достижений народного хозяйства макет этого хроматографа был удостоен серебряной медали. Большая заслуга в развитии отечественного хроматографического приборостроения принадлежит сотрудникам лаборатории: Н.А. Кудрявцевой, А.В. Кузьминой, В.А. Квасовой.

Успешному внедрению хроматографии в аналитическую практику нефтяной отрасли способствовала стандартизация методов анализа газов, что явилось мощным стимулом для развития отечественного хроматографического приборостроения, а разработанные в лаборатории еще в 60-х и 70-х годах прошлого века стандарты усовершенствованы и используются в настоящее время.

Лаборатория одной из первых в нашей стране использовала метод капиллярной хроматографии для анализа не только бензинов прямой перегонки, что уже достаточно широко практиковалось за рубежом, но и разработала метод анализа бензинов вторичной переработки - каталитического и термического крекинга, пиролиза, коксования, а также товарных бензинов. Для идентификации практически всех компонентов этих сложных продуктов под руководством С.А. Леонтьевой и В.М. Сахарова был разработан комплекс методов, позволяющий впервые в мире идентифицировать все компоненты бензинов вторичной переработки нефти.

Для этой цели совместно со Специальным конструкторским бюро Института органической химии АН СССР, изготавливающим устройства для вытяжки стеклянных капилляров, было организовано их производство и разработан метод графитирования внутренней поверхности, на которую наносили неподвижные фазы любой полярности. В лаборатории было изготовлено большое количество таких колонок, а их хрупкость и недолговечность компенсировались простотой и малым временем их изготовления. Впоследствии стеклянные капиллярные колонки были вытеснены долговечными и очень дорогими капиллярами из кварцевого стекла импортного производства с определенным набором неподвижных фаз, что сузило область проведения поисковых работ.

Значительные успехи лаборатории в области анализа нефтепродуктов методами капиллярной хроматографии были достигнуты в результате совместных работ с сотрудниками Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева и Института геологии и разработки горючих ископаемых АН СССР А.А. Петровым, Г.Н. Гордадзе и А.А. Королевым.

Разработанные во «ВНИИ НП» методики анализа товарных бензинов были внедрены не только на всех нефтеперерабатывающих заводах отрасли, но и нашли широкое применение в практике лабораторий Криминалистического центра МВД РФ для борьбы с контрабандой и фальсификацией бензинов и других нефтепродуктов. Для практического внедрения в криминалистическую практику хроматографических методов в Вильнюсе был организован семинар, где С.А. Леонтьевой был прочитан курс лекций. Параллельно на различных автозаправках было отобрано порядка тридцати проб, которые были проанализированы на имеющемся в Вильнюсской лаборатории хроматографическом оборудовании. По результатам анализов было установлено, что около 20 % автозаправок города заправляют автомобили фальсифицированными бензинами, не соответствующими требованиям нормативной документации как по углеводородному составу, так и по октановым числам.

Совместно с сотрудниками Криминалистического центра МВД РФ

И.П. Карлиным и Е.П. Семкиным было создано пособие для экспертов-криминалистов, которое используется и в настоящее время для выявления случаев фальсификации бензинов. В этом центре А.А. Камаевым успешно проводились работы по использованию газовой и жидкостной хроматографии для установления следовых количеств нефтепродуктов, в том числе масел и дизельных топлив, которые служили вещественными доказательствами при расследовании уголовных дел.

Разработанные в лаборатории хроматографии методики анализа нефтепродуктов нашли широкое применение в таможенных лабораториях для контроля и установления кода экспортируемых нефтепродуктов. В частности, по просьбе руководства Федеральной таможенной службы РФ, С.А. Леонтьевой был прочитан курс лекций по применению хроматографии при таможенном контроле. Был также разработан ГОСТ, основанный на имитированной дистилляции, позволяющего гарантировано различать класс экспортируемого продукта и пресекать вывоз нефти под кодом «смесь нефтепродуктов отработанных», вывозные пошлины на которые были в два раза ниже, чем на нефть, что нанесло государству существенный материальный ущерб.

В 1977 г. лабораторию хроматографии «ВНИИ НП» возглавила С.А. Леонтьева, под руководством которой начало развиваться новое направление в хроматографии – разработка научных основ и методологии определения физико-химических и эксплуатационных свойств нефтепродуктов на основе хроматографической информации. Был предложен принципиально новый подход в оценке качества топлив и смазочных материалов, основанный на корреляции

их свойств с составом для гомогенных систем – бензинов, реактивных и дизельных топлив и термодинамическим состоянием для гетерогенных дисперсных систем – масел, присадок, смазок.

Для определения физико-химических и эксплуатационных свойств бензинов, реактивных и дизельных топлив был разработан Комплекс методов на основе капиллярной, а также жидкостной хроматографии, позволяющий определять их углеводородный состав. Для установления функциональных зависимостей были выведены уравнения, связывающие физико-химические и эксплуатационные свойства топлив с их составом и свойствами индивидуальных компонентов или их групп.

На основе хроматографической информации были определены следующие показатели качества топлив, нормируемые ГОСТ и методом квалификационной оценки:

- бензины - октановое число, профиль октанового числа, давление насыщенных паров, плотность, фракционный состав, содержание ароматических, олефиновых углеводородов, бензола и групповой углеводородный состав;
- дизельные топлива – цетановое число, температура застывания, фракционный состав, дымность отработанных газов, подъем давления в цилиндрах двигателя, удельный расход топлива.

Разработанные методы показали хорошую сходимость со стандартными методами и методами квалификационной оценки.

Для проведения испытаний требуется 20 мкл исследуемого образца и это позволяет не только устанавливать корреляцию свойств топлив с их составом, но и прогнозировать эксплуатационные характеристики новых разрабатываемых топлив при использовании чрезвычайно малых количеств вещества, унифицированного оборудования и короткого времени анализа.

При разработке метода определения физико-химических и эксплуатационных свойств смазочных материалов, представляющих собой дисперсные коллоидные системы, впервые была установлена корреляция этих свойств с термодинамическими параметрами исследуемых систем, для определения которых использовался метод обращенной газовой хроматографии. Работа выполнялась под руководством А.Н. Тимофеевой.

В основу метода был положен тот факт, что свойства коллоидных систем в значительной мере зависят от процессов и явлений, происходящих на границе раздела фаз, которые определяют степень взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды, а мерой оценки этого взаимодействия является свободная поверхностная энергия (ΔG). Впервые было предложено определять значения свободной поверхностной энергии дисперсионных систем, используя постулат Гиббса, связывающего адсорбцию с изменениями поверхностного натяжения. Также было рекомендовано использовать метод обращенной хроматографии для определения адсорбции путем измерения значений объемов удерживания стандартного вещества отдельно на дисперсной фазе, дисперсионной среде и их смесях.

По значению объема удерживания рассчитываются термодинамические параметры сорбции: свободная энергия, энтальпия и энтропия. Чтобы перейти

от параметров сорбции к термодинамическим параметрам системы был предложен способ, основанный на определении значений отклонения параметров сорбции реальной и гипотетической систем, защищенный авторским свидетельством, а позднее патентом. Под гипотетической системой подразумевается дисперсная система, в которой отсутствует взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой. По характеру отклонения можно судить о том, является система лиофильной или лиофобной, а по значениям свободной энергии, энтальпии и энтропии – о структуре исследуемых систем.

На основании данных по термодинамическому состоянию коллоидных дисперсий (более 70 образцов) была осуществлена их классификация, представленная на рис. 3.14.1.

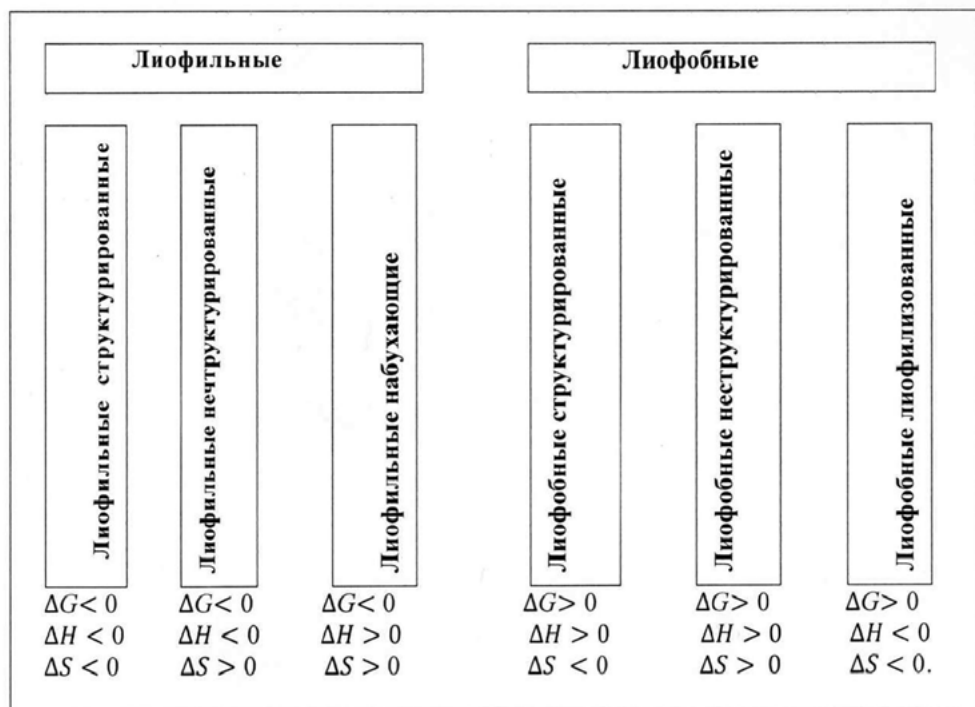


Рис.3.14.1. Классификация коллоидных систем

Разработанный метод был внедрен в аналитическую практику «ВНИИ НП» и широко применялся при разработке пакетов присадок, масел с присадками и пластичных смазок различной структуры и назначения. Учитывая, что коллоидные дисперсии подчиняются законам теории регулируемых переходов, на которые влияют внешние условия, такие, как температура, давление, время, условия смешения и т.д., метод был использован для предварительного отбора оптимальных по термодинамическим свойствам образцов, которые затем проверялись достаточно сложными и трудоемкими стандартными методами и методами квалификационной оценки.

На основании информации, полученной методом обращенной газовой хроматографии, были разработаны методики определения следующих свойств смазочных материалов:

- присадки – моющие и диспергирующие свойства, совместимость в пакетах, время срабатывания;

- смазки - агрегативная и термодинамическая устойчивость, лиофильность, лиофобность, оптимальное соотношение дисперсной фазы и дисперсионной среды, влияние технологических параметров на свойства смазок: режимы охлаждения, количество циклов гомогенизации, время и продолжительность термообработки; сохранение смазывающей способности пластичных смазок специального назначения в процессе длительного хранения.

В 90-х годах в ОАО «ВНИИ НП» при непосредственном научном руководстве профессора А.А. Жуховицкого, одного из основателей отечественной хроматографии, и С.М. Яновского проводились работы по внедрению в аналитическую практику Российской Федерации уникального метода хромадистилляции. Метод, разработанный А.А. Жуховицким, С.М. Яновским и И.А. Ревельским, позволял определять кривую истинных температур кипения (ИТК) нефти, соответствующую кривой ИТК, получаемой стандартным методом на аппарате АРН. На основе метода хромадистилляции во «ВНИИ Хром» по заданию ОАО «ВНИИ НП» был разработан и изготовлен опытный образец хромадистиллятора.

Для определения начальной температуры кипения нефти в приборе используется криогенное устройство с жидким азотом. Неэлюирующиеся из колонки тяжелые остатки, выкипающие при температуре выше 750°C, определяются по результатам их окисления кислородом до углекислого газа с последующим хроматографическим детектированием по теплопроводности. При параллельности использования в приборе детектора, селективного на серу (пламенно-фотометрический детектор), можно получить кривую разгонки сернистых соединений в нефти.

На опытном приборе хромадистиллятора были отработаны оптимальные условия проведения анализа, которые позволяли при испытании 16 образцов нефти различных месторождений получить хорошую сходимость с результатами разгонки этих же образцов на аппарате АРН. При этом время анализа на аппарате АРН объема пробы 32 л составило 260 ч, а на хромадистилляторе 24 ч. и несколько мл исследуемой пробы, соответственно. Преимущество разработанного метода открывало широкие возможности для его применения в геологии, добыче, транспортировке и переработке нефти.

Было получено согласие Минэнерго РФ на финансирование разработки стандарта, а промышленное производство хромадистиллятора должен был обеспечить «ВНИИ Хром». К сожалению, резкое сокращение средств на развитие науки не позволило довести эту работу до конца, хотя Компания «Аналитикал Контролс» (Нидерланды), продвигавшая свой метод имитированной дистилляции, который не позволяет определить кривую ИТК, соответствующую кривой разгонки на аппарате АРН, выступила с предложением купить лицензию на метод хромадистилляции и прибор. Однако авторы метода, прибора и стандарта посчитали, что

такой уникальный способ разгонки нефти должен быть собственностью Российской Федерации, так как конкурентов ему в настоящее время в мире нет.

Лаборатория хроматографии принимала большое участие в разработке новых видов топлив и смазочных материалов специального назначения. Так, например, для контроля процесса получения и применения жидкого топлива, отмеченного Государственной премией Российской Федерации, был создан Комплекс методов, состоящий из 17 методик, позволяющий контролировать сырье, полупродукты и конечный продукт, а также все экологические характеристики топлива – содержание в рабочей зоне, санитарно-защитной зоне, в окружающей среде, сточных водах, промышленных отходах. При этом все экологические методики были утверждены Минздравом РФ.

Лаборатория хроматографии ОАО «ВНИИ НП» одна из первых в нашей стране начала работать с инспекционными мировыми Компаниями: «Сейболт», «Инспекторат», «SGS», которые довольно часто привлекали специалистов нашей лаборатории в качестве экспертов для участия в арбитражных судах и, как правило, эти суды выигрывали. Хотелось бы также отметить, что один из первых в Российской Федерации санитарно-эпидемиологический сертификат по системе REACH, принятой во всем мире для вывоза товара на экспорт, был получен Компанией «Сибур» на основе результатов анализов жидких продуктов пиролиза, выполненных в нашей лаборатории по заданию международной инспекционной Компании «Сейболт».

В 2008 г. лаборатория хроматографии вошла в состав Отдела аналитических исследований и разработки инновационных технологий, который возглавил доктор технических наук Е.И. Алаторцев. Перед лабораторией была поставлена задача – участие в разработке и усовершенствовании процессов переработки нефти, используя результаты исследования нефтей и нефтепродуктов современными аналитическими методами, среди которых хроматография занимает ведущее место.

Для решения поставленной задачи было использовано четыре подхода:

- стандартизация разработанных методов и внедрение их на предприятиях отрасли в Российской Федерации и в странах ЕАЭС с целью получения унифицированных результатов;
- создание системных основ и методологии комплексного совершенствования контроля качества нефтепродуктов;
- создание автоматизированных комплексов расчетных и экспресс-методов для контроля качества нефтепродуктов на НПЗ с использованием хроматографических и спектральных методов исследования;
- разработка и внедрение методов исследования термодинамического состояния нефтяных дисперсионных систем с целью подготовки углеводородного сырья для оптимизации технологии его переработки.

Под руководством Е.И. Алаторцева и С.А. Леонтьевой поставленные задачи были успешно решены. Разработаны три стандарта на анализ бензинов и октаноповышающих добавок к бензину, которые вошли в список обязательных методов определения показателей качества Технологического регламента ЕАЭС 045/2017 «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию». Разработан автоматизированный комплекс для идентификации и оценки

качества моторных топлив на основе хроматографической и спектральной информации, получаемой с помощью поточных и виртуальных анализаторов.

Одним из наиболее значимых достижений лаборатории является разработка новых технологий переработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков путем смешения их с газовым конденсатом или легкими нефтяными фракциями. Для выбора оптимального соотношения смесевых компонентов, а также условий их смешения, позволяющих увеличить отбор светлых на 10-20 % только в процессе их прямой перегонки, используется метод обращенной хроматографии, позволяющей определять термодинамические параметры исследуемых смесей.

На примере анализа смесей прямогонных бензинов с газовым конденсатом, тяжелой пермокарбоновой нефти с ее легкими фракциями, а также тяжелых нефтяных остатков с некондиционными средними фракциями нефти было установлено, что наиболее высокий выход светлых дистиллятов достигается при прямой перегонке смесового сырья, обладающего минимальной свободной энергией (ΔG), максимальной энтропией (ΔS) и минимальной теплотой растворения (ΔH), для определения которых используется метод обращенной хроматографии, ранее показавший хорошие результаты при определении показателей качества смазочных материалов: присадок, масел, смазок. Предложенный способ переработки смесового сырья, позволяющий увеличивать глубину переработки нефти, защищен патентом и имеет хорошие перспективы для создания альтернативной технологии переработки, основанной на использовании процессов растворения, вместо деструктивного разложения. В развитии этого процесса особое место занимает хроматография, которая является не только одним из методов аналитической химии, но и равноценным партнером при создании новых технологий, в том числе, и в переработке нефти.

Серьезным этапом в развитии лаборатории хроматографии явилось вхождение АО «ВНИИ НП» в состав ПАО «НК «Роснефть» в 2016 г. В 2017 г. лабораторию возглавила к.х.н. Е.В. Подлеснова - молодой, талантливый представитель Самарской школы аналитической химии, а штат хроматографистов АО «ВНИИ НП» пополнили хорошо подготовленные перспективные специалисты, выпускники РГУ нефти и газа им И.М. Губкина: А.А. Ботин, Р.Э. Болдушевский, С.А. Боков. Огромную помощь лаборатории оказывает заместитель генерального директора по науке АО «ВНИИ НП», д.х.н. П.А. Никульшин, понимая, что только лаборатория, хорошо оснащенная аналитическим оборудованием, способна успешно решать поставленные перед ней задачи. В настоящее время в лаборатории имеются хроматографы с различными детекторами: ПИД, ПФД, ДЭЗ, микро-ДТП, хромато-масс-спектрометр, ДТА, ИК-спектрометр, анализатор элементного состава.

Несколько изменился стиль работы лаборатории, так как в соответствии с требованиями Компании все разработанные методики должны иметь статус нормативного документа и внедряться в аналитическую практику предприятий Компании. Значительную часть этой нелюбимой научными сотрудниками работы взяла на себя Цыганова М.К., которой приходится оформлять и согласовывать в различных инстанциях нормативные документы с тем, чтобы ими можно было успешно пользоваться на предприятиях Компании.

За последние три года непосредственно под руководством Е.В. Подлесновой и А.А. Ботина была решена очень серьезная проблема - установление причины выхода из строя теплообменного и газовоздушного охлаждающего оборудования на колоннах прямой перегонки нефти. На поверхности этого оборудования образовывалась твердая нерастворимая пленка, нарушающая теплообменные процессы, и НПЗ терпели колоссальные убытки из-за необходимости замены дорогостоящего оборудования. В результате проведения комплекса работ в рамках целевого инвестиционного проекта по анализу исходного сырья и продуктов перегонки было установлено, что причиной образования этой пленки являются тритиоланы, которые образуются при взаимодействии сероводорода с его поглотителями – формальдегидами и продуктами его взаимодействия с азотистыми соединениями – тритиоланами. Практически, не влияя на процесс переработки, эти соединения, охлаждаясь на выходе из ректификационной колонны, выводят из строя оборудование. Было показано, что вред от присутствующего в нефтях сероводорода значительно меньше, чем от продуктов его нейтрализации.

В рамках данного целевого инвестиционного проекта была разработана два метода:

- определение тритиоланов в нефти;
- определение органического хлора в нефти, который также негативно влияет на процессы переработки нефти.

Результаты научно-исследовательских работ, проводимых в лаборатории хроматографии, как правило, были внедрены в аналитическую практику заводских лабораторий в виде стандартов или методик выполнения измерений, что делает их обязательными для исполнения и тем самым стимулирует развитие отечественного приборостроения.

Лаборатория хроматографии в настоящее время тесно сотрудничает с ЗАО СКБ «Хроматэк» и практически все новые разработки Компании проходили испытания в АО «ВНИИ НП».

Достижения лаборатории неоднократно освещались в докладах на международных, всесоюзных, а позднее и всероссийских семинарах, симпозиумах, в том числе, и на Всемирном нефтяном конгрессе, который впервые проходил в Москве. Комплекс хроматографических методов определения физико-химических и эксплуатационных свойств нефтепродуктов был представлен на международных выставках: «Химия», «Нефтегаз», «Аналитика-Экспо» в Москве, а также на международных ярмарках в Салониках (Греция) и Лейпциге (ГДР).

В лаборатории хроматографии прошли подготовку и обучение аналитики - хроматографисты, работающие практически на всех нефтеперерабатывающих заводах отрасли. По результатам работ лаборатории восемь сотрудников защитили диссертации на соискание ученой степени кандидата наук и два сотрудника - доктора наук. В настоящее время лаборатория хроматографии АО «ВНИИ НП» остается одной из ведущих в нашей стране по созданию хроматографических методов исследования нефтей и нефтепродуктов.

3.15. Зарождение, становление и развитие эстонской хроматографической школы в СССР

*Буц В., Кальюранд М.,
Пуннинг К., Сымер Т.*

Михаил Семенович Цвет проработал в Юрьевском (Дерптском, ныне Тартуском) университете всего около года (сентябрь 1917 – август 2018), но этого оказалось достаточно, чтобы вызвать интерес к хроматографии у эстонских ученых и, особенно, у студентов. После обретения в 1920 году независимости в Эстонии были некоторые попытки заниматься хроматографией. Но научных и финансовых ресурсов было так мало, что ничего серьезного не вышло. Хотя и обозначилась главная тема в использовании хроматографии – для изучения состава сланцевого масла.

Первым хроматографистом в Эстонии можно считать Теодора Липпмаа (1892–1943), профессора ботаники Тартуского университета, который применил метод тонкослойной хроматографии для разделения растительных пигментов [1]. «Хроматографическое оборудование, которое я использовал, было такое же, как у М.С. Цвета. Адсорбентом был CaCO_3 , свежесажженный и высушенный при 150°C. Форма хроматограммы зависит от используемого элюента...». Эти строки взяты из статьи Теодора Липпмаа «Выделение родоксантина хроматографическим методом», опубликованной в 1925 году. Это также была первая статья эстонского ученого и следующая после М.С. Цвета в мире, написанная по хроматографии. После Второй мировой войны его сын, Эндель Липпмаа (1930–2015), и Олаф Эйзен (1920–1989) продолжили исследования в области хроматографии. В Институте химии АН Эстонской ССР газовая хроматография нашла широкое применение для разделения сланцевого масла на его компоненты.

Хроматография в Институте химии АН ЭССР

Проф. П.Н. Когерман создал лабораторию по изучению сланцевого масла в Тартуском университете (ТУ). Позже, придя на работу в Таллинский политехнический институт (ТПИ), продолжил изучение в соответствующем направлении. Далее, когда Олаф Эйзен в 1947 г. окончил ТПИ и поступил в аспирантуру, научным руководителем он выбрал проф. П.Н. Когермана. С одобрения профессора тема исследований – сланцевые масла. Первоначально О. Эйзен использовал жидкостную хроматографию для фракционирования сланцевого масла. Однако это позволило разделить бензин только на четыре фракции, а тяжелую фракцию сланцевого масла – на три фракции. В то время этот метод не позволял более точно определять состав масел.

Несколько лет спустя в печати все чаще стали появляться статьи по газовой хроматографии. Студент ТПИ Э. Липпмаа ознакомился с первыми работами по газовой хроматографии, и метод вызывал его интерес: «В 1951–1952 гг. в студенческом научном обществе (ÜTÜ) мы часто рассуждали вместе с Юри Варвасом о хроматографии и о том, что из чисто научного интереса было бы хорошо разделить

компоненты сланцевого масла друг от друга. Вот если бы мы сделали правильный хроматограф! Но этого мы тогда не сделали, и дальше наши пути разошлись».

В 1956 г. О. Эйзен поступил на работу в Институт Химии академии наук, где под его руководством сразу началось более близкое знакомство с газохроматографическими методами, так как этот метод казался «высоким уровнем». В 1957 г. в журналах появились первые описания газохроматографической аппаратуры. На их основе Вессе Иоонсон, работавший в то время инженером в Институте Химии, начал проводить первые опыты по изготовлению подобного устройства для нужд института. Практические работы начались в мае 1958 г. и уже в конце ноября модель устройства была готова. Хроматограф состоял из четырех частей: аналитической части, ультратермостата, самописца и электрического пульта управления. Катарометр и электрическую схему изготовил В. Иоонсон, механические работы выполнили механики А. Эвартсон и В. Кивилоо. В. Иоонсон вспоминал: «Это была осень 1958 г. и Э. Арумеэль сделал первые вводы проб в хроматограф. Для всех было невероятным и странным то, что шприц, заполненный пробой, может произвести целую кучу всевозможных «пииков». И еще более странным было то, что при повторении опыта получались точно такие же «пики». Было видно, что результат ... связан с исследуемой смесью!».

Естественно, готовый прибор, получивший название аналитического газожиid-костного хроматографа, вызвал интерес у других сотрудников института. Одним из первых, кому продемонстрировали работу хроматографа, был С. Файнгольд, заведующий сектором каталитических процессов. Посмотрев весь процесс анализа от начала до конца, он сказал: «Вижу, но не верю». В 1959 г. внешний вид прибора был доработан, хроматограф получил новый корпус, а также новое название - AGK-158. В это же время были начаты и первые научные исследования с помощью изготовленного хроматографа. Причем уже в 1960 г. была опубликована первая статья наших ученых по газовой хроматографии в Научных Трудях АН ЭССР. Авторы: О.Эйзен, Э.Арумеэль и В.Иоонсон.

В это же время, после защиты диссертации, Э. Липпмаа остался работать в ТПИ, он говорил: «Было большое желание построить спектрометр ядерного магнитного резонанса», но у института не было на это денег, эта работа никем не поддерживалась. Заработать можно было только на газовой хроматографии». И сразу же началась работа в этом направлении во вновь созданной проблемной лаборатории химии и технологии горючих сланцев, которой руководил проф. А. Аарна. В 1958 г. был изготовлен рабочий макет газового хроматографа, с самодельным катарометром в качестве детектора. Система работала, первым анализом было определение состава сжиженного газа. Поскольку в то время Институт Химии не имел возможности выполнять подрядные работы, то в 1958 г. по предложению О. Эйзена был заключен договор, между тогдашним заводом весов «VEGA» (позже Таллинский завод измерительных приборов) и Таллинским политехническим институтом, на разработку универсального газового хроматографа. Для того, чтобы работа шла быстрее, в ТПИ приняли на работу трех заводских сотрудников, помогали также и студенты.

Э. Липпмаа: «Для завода не нужны были толстые папки документов. На тот момент дело ограничивалось необходимыми чертежами. Реализация прошла

без затруднений». Договор был успешно закончен в 1959 г. И уже в 1960 г. завод начал выпускать хроматографы УХ-1 небольшими партиями.

Для спектрометрических исследований требовались чистые химические соединения. Начиная с 1953 г. в литературе стали появляться первые сообщения о применении препаративной газораспределительной хроматографии для получения чистых веществ. Отсюда и возник интерес Э.Липпмаа к упомянутому методу, и когда перед Пеэтером Луйга, инженером Института Химии, заочным студентом ТПИ, встала проблема выбора темы дипломной работы, вопрос был решен - «Провести эксперименты и сконструировать экспериментальную установку для получения чистых углеводов методом препаративной газовой хроматографии». Тестовый прибор изготовил он сам, в качестве детектора - катарометр, для термостата использовался электродвигатель, найденный на свалке. Эксперименты показали возможность получения чистых углеводов препаративным газохроматографическим методом. Сразу после защиты дипломного проекта продолжились работы по созданию новой, усовершенствованной модели. В разработке источника питания и терморегулятора катарометра принимал участие А. Сюгис, в то время работавший в ТПИ. Так были изготовлены первые два препаративных газовых хроматографа РГК-260. Продолжалось совершенствование газохроматографической аппаратуры. Эндель Кюллик, который в 1961 г. поступил в аспирантуру к член-корреспонденту АН ЭССР О.Киррет, начал изучать возможности пиролизной хроматографии. Пришлось самим строить пиролизную установку.

Ильмар Клесмент (1923—1988) применил газовую хроматографию для анализа соединений кислорода, защитив докторскую диссертацию на тему «Хроматография соединений кислорода» (1970). Под его руководством защищены две кандидатские диссертации - Анна Касберг «Хроматографические методы исследования соединений кислорода в сланцевом масле» (1970) и Раиса Краснощокова «Исследование гидратации и дегидратации соединений кислорода методом реакционной газовой хроматографии» (1970).

Сильвия Ранг (1928—2015) вместе со своими сотрудниками изучала хроматографические свойства, время элюирования и индексы удерживания широкого круга органических соединений. В этой области защищены две кандидатские диссертации - Кай Кунингас «Газохроматографическое исследование образования комплексов и времени выхода *n*-алкенов и *n*-алкинов C₆-C₁₄» (1983) и Анне Орав «Исследование возможности разделения ненасыщенных углеводов газохроматографическим методом» (1972). В своей работе А. Орав разработала газохроматографические методы качественного и количественного анализа для сложных смесей, в том числе изучила возможности разделения углеводов и кислородных соединений методом капиллярной газовой хроматографии, а также вывела соответствующие корреляционные уравнения. В своих последующих работах А. Орав широко применяла индексы удерживания и добилась больших успехов в идентификации компонентов различных растительных экстрактов, опубликовав около полусотни работ в этой области.

В своей кандидатской и докторской диссертациях Эндель Кюллик (1929—1990) применил метод газохроматографического анализа для изучения продуктов разложения полимерных материалов: «Анализ натуральных и химических волокон

методом пиролизной газовой хроматографии» (1966) и «Импульсно-термохроматография - новый метод физико-химического исследования систем сложного состава» (1990). В этих работах Э.Кюллик продемонстрировал значимость и эффективность метода газовой хроматографии для характеристики высокомолекулярных соединений.

Энн Хейнсоо также использовал в своих работах пиролитическую газовую хроматографию. Он изобрел ступенчатую процедуру пиролитической газовой хроматографии и предложил математический метод нахождения кинетических параметров пиролиза, а также занимался синтезом сорбентов для жидкостной хроматографии, разработав несколько хроматографических носителей, которые продавались под названиями «Тепарон» и «Тепасорб».

Мадис Лыхмус в своей кандидатской диссертации «Разделение простагландинов и их промежуточных соединений с помощью жидкостной хроматографии» (1989) описал применение жидкостной хроматографии в биохимии. Андрей Мурель первым в Советском Союзе начал исследования и производство амфолитов-носителей. За пределами академических учреждений хроматографию широко использовал легендарный химик Тартуской службы здравоохранения Калле Илмоя (1928–2012).

Появившиеся в 70-х годах прошлого века первые персональные компьютеры дали возможность исследователям использовать их в различных хроматографических разработках. Новаторами в этой области в Эстонии были научные работники лаборатории инструментального анализа Института химии Михкель Кальюранд и Михкель Коэль (рис. 3.15.1).

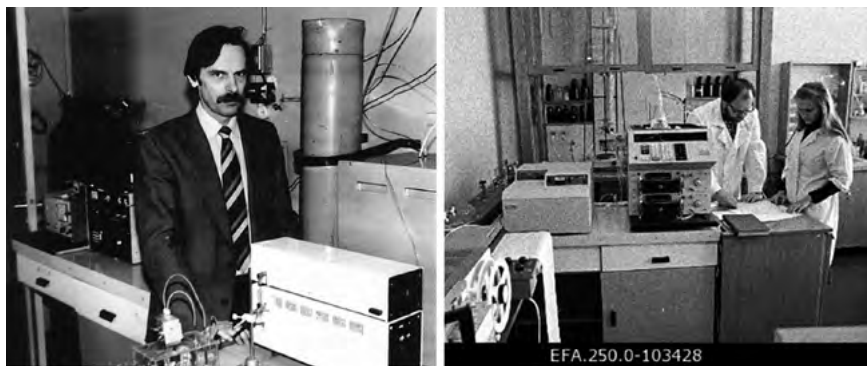


Рис. 3.15.1 Михкель Коэль (слева) и Михкель Кальюранд (справа) в лаборатории (вторая половина 1980-х).

Было очевидно, что интеграция компьютеров с хроматографами позволяет, во-первых, использовать все существующие методы анализа данных для обработки сигналов детекторов, а во-вторых, использовать компьютеры для автоматизации работы хроматографа. В результате решения первой задачи М. Кальюранд защитил кандидатскую диссертацию «Использование ЭВМ в хроматографии» (1979) и дополнительно выпустил две монографии на данную тему [2,3]. Помимо простого редактирования хроматограмм, нашли применение и более сложные методы обработки данных, используемые в хемометрике.

Под руководством Э. Кюллика, М. Коэль и М. Кальюранда начались исследования по внедрению компьютеров для автоматизации всего хроматографического процесса. Особый интерес представляла автоматизация ввода проб. В результате исследования выяснилось, что компьютеризированный ввод пробы позволяет изучать различные процессы в режиме реального времени. Одним из новаторских методов анализа, предложенных Коэлем и Кальюрандом, было газохроматографическое определение состава выделяющихся из пробы газов при непрерывном ее нагревании.

Еще одним инновационным методом, разработанным в то время в лаборатории инструментального анализа, была корреляционная хроматография, при которой образец вводился в хроматограф через случайные промежутки времени (1-2 с). Сигнал детектора генерировался суммой хроматограмм, полученных от различных вводов. После применения преобразования Адамара для обработки сигнала детектора была получена суммарная хроматограмма с гораздо лучшим отношением сигнал/шум, чем индивидуальная хроматограмма. Оба метода вызвали значительный интерес как в Советском Союзе, так и за рубежом. По результатам исследований М. Коэль защитил кандидатскую диссертацию «Разработка и применение корреляционной хроматографии для определения органических веществ в воде» (1989). В 1991 г. М. Кальюранд защитил докторскую диссертацию в области химии по теме «Хроматографический анализ динамических процессов».

В ходе презентаций научных достижений на конференции «75 лет хроматографии», проходившей в Таллине в 1978 г. и организованной Институтом химии Эстонской академии наук (председатель оргкомитета Э. Кюлик), доклад М. Кальюранда «Вторжение компьютеров в хроматографию», привлек очень большое внимание. Так несколько научных групп в тогдашнем Ленинграде (Л.А. Русинов, Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Автоматизация технологических процессов) и в других местах Советского Союза (Р.Т. Сайфуллин, Самарский государственный технический университет) приступили к исследованиям в области обработки хроматографических данных.

После обретения Эстонией независимости в 1991 г. Институт химии Эстонской академии наук был преобразован в факультет естественных наук при Таллинском техническом университете. Научные интересы обоих ученых изменились - М. Коэль начал исследования в области сверхкритической флюидной экстракции, а М. Кальюранд сосредоточился на изучении капиллярного электрофореза. Связи с хроматографистами бывшего СССР поддерживались, в основном, за счет участия в различных конференциях в России и встреч на зарубежных конференциях. (рис. 3.15.2).



Рис.3.15.2. М. Козель (в центре) и М. Кальюранд (слева) ведут дискуссию с Л.Н. Коломиец на 3-м международном симпозиуме по методам разделений в бионауках, Москва, Россия, май 2003 г.)

Диссертации и монографии в области хроматографии. Институт химии Эстонской АН.

1966. Эндель Кюллик. Анализ натуральных и химических волокон методом пиролизной газовой хроматографии, кандидатская диссертация.

1970. Ильмар Клесмент. Хроматография соединений кислорода, докторская диссертация.

1970. Анна Касберг. Хроматографические методы исследования соединений кислорода в сланцевом масле, кандидатская диссертация.

1970. Раиса Краснощокова. Исследование гидратации и дегидратации соединений кислорода методом реакционной газовой хроматографии, кандидатская диссертация.

1972. Анне Орав. Исследование возможности разделения ненасыщенных углеводородов газохроматографическим методом, кандидатская диссертация.

1979. Михкель Кальюранд. Использование ЭВМ в хроматографии, кандидатская диссертация.

1983. Кай Кунингас. Газохроматографическое исследование образования комплексов и времени выхода н-алкенов и н-алкинов C₆-C₁₄, кандидатская диссертация.

1984. Андрей Мурель. Синтез, свойства и использование амфолитных носителей, кандидатская диссертация.

1989. Мадис Лыхмус. Разделение простагландинов и их промежуточных соединений с помощью жидкостной хроматографии, кандидатская диссертация.

1989. Михкель Козель. Разработка и применение корреляционной хроматографии для определения органических веществ в воде, кандидатская диссертация.

1990. Эндель Кюллик. Импульсно-термохроматография - новый метод физико-химического исследования систем сложного состава, докторская диссертация.

1991. Михкель Кальюранд. Хроматографический анализ динамических процессов, докторская диссертация.

1978. Эндель Кюллик председатель оргкомитета Международной конференции «75 лет хроматографии», организованной Институтом химии Эстонской академии наук, в Таллине. 1978. Э.А.Кюллик, М.Р.Калюранд, М.Н.Козль. Применение ЭВМ в газовой хроматографии, Москва: Наука, 1978, 127 с., монография.

1989. Mihkel Kaljurand, Endel Küllik. Computerized multiple input chromatography. Chichester, E. Horwood ; 1989-монография.

Специальное конструкторское бюро АН ЭССР

Группа, разрабатывавшая аппаратуру в Институте химии, работала очень продуктивно. В начале 1962 г. Институт посетила высокая комиссия во главе с президентом АН СССР М. Келдышем и заместителем Председателя Совета Министров СССР К. Рудневым. Ознакомившись с выставкой, где экспонировались все приборы, созданные в институте, комиссия приняла единогласное решение - сделать все для создания специального конструкторского бюро (СКБ) АН ЭССР, так как знаний и опыта для этого достаточно.

Так, 19 декабря 1963 г. при полной поддержке всесоюзных министерств и Академии Наук СССР было создано Специальное конструкторское бюро (СКБ) академии наук Эстонской ССР, директором которого стал талантливый производственник Хенно Ахерма. Большая часть группы, которая разрабатывала и изготовляла хроматографическую аппаратуру в Институте химии, перешла во вновь созданное СКБ, где и продолжила свою прежнюю деятельность. По мере накопления опыта и увеличения возможностей можно было приступать к решению все более серьезных задач. Под умелым руководством Ахерма быстро был создан коллектив выдающихся инженеров-конструкторов и также было организовано производственное подразделение для мелкосерийного производства аппаратуры. Главной задачей СКБ на первом этапе стала научная и инженерная разработка различной хроматографической аппаратуры. На основе этих разработок в СКБ выпускали маленькие партии хроматографической аппаратуры. Когда необходимы были большие партии, то они выпускались на различных специализированных заводах Советского Союза.

В Эстонии, в городе Выру, в то время работал «Вырусский завод газоанализаторов», и имелась необходимая производственная база для изготовления хроматографической аппаратуры большими сериями [4]. Органично получилось, что разработанные в СКБ определенные модели газовых хроматографов направлялись для внедрения в производство на «Выруском заводе газоанализаторов». Несколько удивительно, что первыми аппаратами были препаративные газовые хроматографы, а именно PGK-1 и PGK-2, позже добавилась более полная модель PGK-3. Из аналитических газовых хроматографов первыми в Выру были изготовлены газо-



Рис.3.15.3 Аналитический газовый хроматограф «VÖRUKROM A-1»

вый хроматограф YX-1, а затем его модернизированный вариант YX-2. На базе модели YX-2 в СКБ был создан аналитический газовый хроматограф «VÖRUKROM A-1» (рис. 13.15.3), с выдающимися для того времени параметрами, который также был запущен в серийное производство. Этот аппарат был надежной аналитической «рабочей лошадкой» в химических лабораториях Советского Союза.

Разработки были настолько успешными, что заказы и финансирование на всесоюзном уровне обеспечили дальнейший рост качества и функциональных возможностей хроматографической аппаратуры. В конце 70-х годов появились первые относительно небольшие компьютеры. И в дальнейшем считалось правильным, чтобы новые приборы управлялись с помощью встроенных микропроцессоров (микрокомпьютеров), и обработка результатов измерений также была с помощью компьютеров. Управляющие программы для таких приборов и программы обработки результатов измерений создавались специалистами СКБ.

В СКБ было получено очень много авторских свидетельств на различные узлы и технические решения в хроматографии. Было разработано и изготовлено несколько различных типов хроматографических детекторов, а также регуляторов расхода газов для хроматографов. Многие инженеры и научные сотрудники участвовали в различных всесоюзных конференциях и симпозиумах. А в составе всесоюзных делегаций на международных конференциях по хроматографии всегда были и эстонские хроматографисты. В СКБ Эстонской АН продолжалось создание новых и все более совершенных хроматографов. Из сотрудников Института Химии АН и ТПИ в области химической аналитической аппаратуры многие стали ключевыми фигурами в разработке новой хроматографической аппаратуры. Становился все более многочисленным и все более дееспособным также коллектив конструкторов. Все больше работ выполнялось для институтов Эстонской академии наук, а также для институтов Академии Наук СССР. Причина была проста - за пределами Эстонии были большие заказы и, соответственно, хорошее финансирование [5].

Тоомас Сымер поступил на работу в СКБ Эстонской АН, а точнее на дипломную практику, в конце 1971 г. Можно сказать, что ему очень повезло - во-первых, он оказался в компании высококлассных инженеров, а во-вторых, был такой момент, когда в СКБ Эстонской АН происходила разработка, пожалуй, самого производительного и в то же время самого сложного аналитического газового хроматографа AGK-5. Приступая к работе, мы, конечно, не представляли общей картины и не соприкасались с подписанием договоров, но позже просочилась информация о том, как в АН СССР было составлено техническое задание на этот аппарат, потому что заказчиком AGK-5 был один из институтов АН СССР. Позже выяснилось, что при составлении технического задания были заложены все возможности на уровне лучшей в мире аппаратуры для аналитической газовой хроматографии того времени, а именно:

1. Термостат на две колонки до 6 м, диапазон температур – 150°C + 450°C.
2. Программирование температуры термостата колонки: линейное и по любой другой закономерности.
3. Набор детекторов: катарометр ТПД, пламенно-ионизационный ПИД (2 шт.), двухканальный пламенный фотометр ПФД, электрозахватный детектор ЭЗД, кулонометрический детектор.

4. Ручное введение проб: петлевой дозатор для газообразных проб, для жидких проб с помощью шприца, для твердых проб с дозатором твердых проб, дополнительно имелся пиролизер для предварительной подготовки проб.

5. Ввод образцов в автоматическом режиме: автоматический дозатор для последовательного анализа до 100 запаянных в металлические капсулы жидких или твердых проб.

6. Было необходимо регистрировать сигналы детекторов на три самописца одновременно, входы которых можно было переключать на выход нужного детектора с помощью коммутатора.

Это был самый общий обзор предлагаемого хроматографа AGK-5, эксперты понимали, что все эти требования нелегко было выполнить. Однако, подписавшие договор от имени СКБ Эстонской АН, были настолько уверены, что, вероятно, не особо задумывались над технической сложностью вопроса. Тем не менее, можно сказать, что эта уверенность оправдалась, хотя и стоило очень больших усилий, но конструкторы СКБ справились.

Разработку AGK-5 проводил отдел научных приборов СКБ под руководством Дмитрия Липпинг, главным конструктором проекта AGK-5 был Юрий Калью. Автоматический дозатор АРМ, который был, бесспорно, одним из самых сложных устройств в истории СКБ Эстонской АН, разрабатывал легендарный конструктор Эндель Кальюранд. За разработку электроники отвечал отдел электроники СКБ под руководством Вессе Йоонсон. Следует напомнить, что в то время вся электроника была аналоговой, процессоров еще не было. Несмотря на это, электроника смогла успешно справиться с управлением столь сложным аппаратом. Когда все было готово, AGK-5 сам по себе представлял собой «зрелище», так как полный комплект занимал 3 кв метра площади стола. Замечателен он был и тем, что работал как было задумано. Это был большой и приятный сюрприз для заказчика, потому что до этого они привыкли к аппаратам, которые приходилось запускать в работу уже собственными силами.



Рис.3.15.4. Аналитический газовый хроматограф AGK-5 и команда разработчиков

Отечественная хроматография от истоков до наших дней

Всего было выпущено 2 экземпляра AGK-5, так как не было большого спроса на такой сложный аппарат. Однако нашли более широкое применение так называемые упрощенные копии, из которых были исключены некоторые функции. Обозначение таких хроматографов в основном было AGK-51.

Параллельно с разработкой аналитического газового хроматографа в отделе научных приборов СКБ под руководством Тое Клементи создавались препаративные газовые хроматографы с общим обозначением PGK. Список этих моделей стал довольно длинным - от PGK-1 до PGK-9. Среди них был как PGK-7 - золотой медалист Лейпцигской ярмарки, так и предназначенный для полупромышленного производства большой PGK-8.



Рис.3.15.5. Препаративный газовый хроматограф PGK-7 и команда разработчиков

Параллельно с проектами газовой хроматографии в СКБ развивалась и жидкостная хроматография под руководством Юри Вейссерика.



Рис.3.15.6. Юри Вейссерик, руководитель темы по жидкостной хроматографии

Вначале изготавливали так называемые аналитические комплекты, состоящие из насоса для элюента, колонок, петлевого дозатора для ввода образца и УФ-детектора с одной длиной волны. В дополнение к таким комплектам вскоре появился препаративный жидкостный хроматограф с обозначением PVK, который разрабатывался в быстром темпе. С точки зрения инженерной работы, жидкостный хроматограф представлял собой серьезную проблему, потому что рабочий аппарат необходимо было создавать из имевшихся в то время в СССР материалов, у которых были не самые лучшие механические свойства. Например, уплотнения для насосов с рабочим давлением 200 кг/см^2 приходилось изготавливать из фторопласта с пределом допустимого давления 60 кг/см^2 . Тем не менее, нужные характеристики были достигнуты с помощью всевозможных инновационных методов.

Чуть позже, примерно в начале 80-х годов, к разработкам в СКБ Эстонской АН добавилась новая тема - эксимерные лазеры. Поэтому структура СКБ была реорганизована, а темы хроматографии были сконцентрированы в Отделе хроматографии под руководством Велло Туулика. В отделе хроматографии продолжались разработки как газовой, так и жидкостной хроматографической аппаратуры. Кроме того, разрабатывались аппараты из смежных областей, такие, как устройства для определения удельной поверхности порошковых материалов. Если к настоящему времени производство хроматографических аппаратов в Эстонии ушло в прошлое, то разработкой и производством приборов для определения удельной поверхности успешно занимаются в компаниях Costech Microanalytical и PTR Grupp, выросших из СКБ Эстонской АН.

В отделе хроматографии СКБ превалировала тема жидкостных хроматографов. Был разработан аналитический жидкостный хроматограф нового поколения AVK-31 и препаративный жидкостный хроматограф PVK-31. Также был изготовлен автоматический дозатор ввода проб VAD-4 для аналитического жидкостного хроматографа AVK-31. В VAD-4 сосуды с образцами располагались на вращающейся карусели. И снова автором этого сложного устройства был конструктор Эндель Кальюранд.



Рис.3.15.7. Аналитические и препаративные жидкостные хроматографы AVK-31 и PVK-31 и команда разработчиков

Развитие жидкостной хроматографии привело к новой теме - препаративная сверхкритическая жидкостная хроматография (SFC). Препаративная SFC привлекала именно тем, что последующее отделение элюата из собранного препарата было очень простым, а использование CO_2 в качестве элюента было дешевым и безопасным.

Аналитическая сверхкритическая капиллярная флюидная хроматография также предлагает интересные решения. Здесь возможно из крайне малого количества пробы и спроектированных для них дозирующих устройств, кварцевых капиллярных колонок и детекторов, обнаруживать очень малые компоненты пробы, покидающие капиллярную колонку. Были изготовлены первые прототипы аналитического сверхкритического капиллярного флюидного хроматографа. К сожалению, в серию они не пошли по разным причинам, но главным образом из-за нехватки денег у заказчиков, что уже серьезно ощущалось в конце 80-х годов.

В этот период в отделе хроматографии был еще изготовлен ряд аналитических ионных хроматографов - ближайших родственников жидкостных хроматографов. Для ионных хроматографов пришлось разработать новый тип детектора – детектор проводимости. Тему ионных хроматографов принес в СКБ и также был их первым заказчиком доктор химических наук Юло Халдна из Института химии Эстонской АН. В итоге был разработан ионный хроматограф модели IVK-1 с кондуктометрическим детектором ID-1.



Рис. 3.15.8.
Юло Лехович Халдна
(1932–1998)

Группа жидкостной хроматографии занималась не только проектированием и изготовлением аппаратов. Необходимость также заставила нас заниматься изготовлением разделительных колонок и заполнением этих колонок адсорбентом, что в то время было немного похоже на магию. Руководитель темы жидкостной хроматографии, Юри Вейссерик, создал несколько рабочих методик и получил хорошие результаты в изготовлении как аналитических, так и препаративных колонок.

Как можно понять из изложенного, в конце 80-х была очень интересная и продуктивная инженерная работа в области хроматографии. Кроме того, сотрудники СКБ писали статьи для научных журналов и участвовали в научных конференциях, как в СССР, так и на Западе. Одними из самых активных авторов научных статей и участниками выступлений на конференциях были Ю. Вейссерик и Карин Пуннинг. Также соавтором некоторых статей и участником конференций был и Т. Сымер. К сожалению, настал период времени, когда платежеспособные заказчики в бывшем СССР начали исчезать. Это значительно затормозило возможности заниматься чем-то новым и перспективным, и этот застой постепенно стал захватывать все СКБ Эстонской АН. В то время какую-то дополнительную передышку СКБ дала разработка и изготовление мощных эксимерных лазеров, но в области хроматографии перспектива была уже туманной.

В 1990 г. в СКБ Эстонской АН была создана должность главного конструктора СКБ, предложенная Т. Сымеру, который принял ее с надеждой сделать конструкторскую деятельность СКБ более эффективной, но время было такое, что вносить изменения было уже крайне сложно и тяжело. К тому же в СКБ Эстонской АН уже стояло на повестке дня преобразование государственного учреждения в акционерное общество, в котором акционерами были бы все изъявившие желание сотрудники СКБ того времени. Такое акционерное общество было создано под названием AS Menteko. Запуск Menteko был трудным и в конце концов он должным образом работать не начал, поэтому Т. Сымер стал работать в лаборатории химического анализа AS Menteko вместе с коллегами Карин Пуннинг и Ханнес Тедер.

Но так как работа в Ментеко не ладилась, а точнее, упомянутая лаборатория была практически единственной там работавшей, то вместе с Карин Пуннинг была создана частная компания с ограниченной ответственностью ENGLO OÜ, которая успешно существует до настоящего времени (2022г.) и продолжает свою деятельность. К сожалению, жизнь с самого начала вынуждала ENGLO выбирать сферы деятельности, сильно отличающиеся от хроматографии, потому что заказчики определяют, с чем в перспективе можно иметь дело. СКБ Эстонской АН довольно долго существовало под управлением нескольких директоров и было окончательно ликвидировано 31 мая 2003 г.

Тема хроматографии исчезла в СКБ еще раньше, вероятно, в 1993-1996 годах. Предыдущая дееспособная инженерная команда рассеялась. Самые предприимчивые создавали свои компании, некоторые просто стали продавать технику.

Ниже список компаний, которые были созданы сотрудниками СКБ Эстонской АН и некоторые из них действуют до сих пор:

- * 24.09.1993 - Momentor OÜ - Vesse Joonson www.momentor.ee
- * 19.12.1993 - AS HNK - Raivo Kallasorg - 9.01.1998 - HNK Analüüsitehnika OÜ <http://hnk.ee>
- * 19.05.1994 - Kontrollsüsteemi AS Mentor - Vesse Joonson - 20.11.1997 Mentor Kontrollsüsteemi OÜ - Aare Liin <http://www.mentor.ee>
- * 8.11.1995 - Cron-Tek Eesti OÜ - Aleksander Lurje - 27.10.2003 CE Tehnika OÜ <http://www.cetehnika.ee>
- * 4.07.1996 - Semento OÜ - Toivo Kruusimägi, Andrus Truus, Arvi Hääl <http://www.semento.ee>
- * 5.12.1991 - Englo OÜ - Toomas Sõmer, Karin Punning <http://www.englo.eu>
- * 21.10.1996 - PTR Grupp OÜ - Peeter Keres, Peeter Harro, Albert Baum <http://www.ptr.ee>
- * 11.07.1997 - Elsico-Eesti OÜ - Väinu Milli
- * 23.12.1999 - Costech Microanalytical OÜ - Viktor Buts, Villu Hera, Väinu Milli
- * 2.02.2000 - SKB Mehaanika OÜ - Mati Koorep - Sient OÜ <http://www.sient.ee>
- * 17.04.1998 - Norlab Balti OÜ - Jüri Veisserik <http://www.norlab.ee>
- * 6.09.2006 - Complus Services OÜ - Alo Pevkur - Evolvent OÜ <http://evolvent.ee>

К сожалению, на очередном витке истории в конце 80-х, начале 90-х годов были оборваны многие научные связи, произошел распад Советского Союза.

Финансирование научных работ резко уменьшилось, и хроматография в Эстонии начала медленно исчезать. Деятелям независимой Эстонии продолжать научные разработки в области хроматографии оказалось не под силу.

Однако бесценный опыт инженеров-разработчиков и научных сотрудников не исчез бесследно. Многие бывшие сотрудники СКБ продолжили работы в области научно-технических разработок, в том числе, в частных фирмах. И по мере сил сами воспитывают молодых инженеров и научных сотрудников. Так что при определенных условиях возможно возрождение хроматографической школы в Эстонии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ettre, L.S. «Theodor Lippmaa—a forgotten chromatographer.» *Chromatographia*. 1985. V. 20, N. 7. P. 399-402.
2. Э.А. Кюлик, М.Р. Калюранд, М.Н. Коэль. Применение ЭВМ в газовой хроматографии. М.: Наука. 1978. 127 с.
3. M. Kaljurand, E. Küllik. *Computerized multiple input chromatography*. 1989. Chichester: E. Horwood
4. А. Тыру «VGT, годы 1963 – 1979. Воспоминания». Газета «*Wõrumaa Teataja*» 10/11. 2015 г.
5. К. Пуннинг. История зарождения хроматографической аппаратуры в Эстонской ССР. Газета СКБ «*ТЕАТАЈА*» № 10 (175), 12.1983 г.

ГЛАВА IV

ЛИЦА РОССИЙСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

4.1. Они были первыми в отечественной хроматографии

О.Г. Ларионов, Л.Н. Коломиец, Е.М. Сенченкова
Рыбакова Е.В. (статьи об ученых)

«Период бурного прогресса хроматографии совпадает с периодом творческой зрелости большого числа талантливых ученых, и он во многом был результатом их активной деятельности по развитию хроматографии. Хотя главной наградой для каждого хроматографиста является сама возможность работать в такой прекрасной области, как хроматография, нельзя не помнить о тех, кто отдал свой талант, энергию, время развитию самой хроматографии и ее использованию для решения многих проблем, стоящих перед человеческим обществом». К.В. Чмутов

Как и во всем мире развитие хроматографии в СССР было связано с необходимостью решения проблем, возникавших перед наукой и производством. Развитие химии, биологии, фармации, физиологии, сельского хозяйства было невозможно без анализа и выделения веществ, то есть без молекулярной хроматографии. В послевоенные 1940-е годы появились новые задачи в энергетике, атомной промышленности, электронике, геологоразведке, добыче и переработке нефти, контроле и выделении веществ в химической и пищевой промышленности. Однако, как свидетельствует история науки (Б.Я. Свешников «Современное состояние хроматографического анализа», приложение к «Избранным работам» М.С. Цвета, 1946), развитие хроматографии на ее родине – России к тому времени значительно отставало от мирового уровня.

Советские исследователи не могли сразу догнать своих зарубежных коллег по объему проведенных исследований, многие из которых в 1950–1960-х годах были к тому же засекреченными. Однако глубокие знания в области физикохимии поверхностных явлений, общий уровень физико-химических исследований в нашей стране и также наличие блестящих теоретиков в области теории динамики сорбции позволили в короткие сроки ликвидировать этот разрыв.

Среди основателей российской адсорбционной школы следует привести имена Александра Алексеевича Титова, Адама Владиславовича Раковского, Льва Гавриловича Гурвича, Николая Дмитриевича Зелинского, Николая Александровича Шилова, Михаила Михайловича Дубинина, Константина Васильевича Чмутова, Андрея Владимировича Киселева, Александра Абрамовича Жуховицкого. Большой вклад в развитие общей теории динамики сорбции и хроматографии внесли Яков Борисович Зельдович, Оскар Моисеевич Тодес, Леонид Викторович Радужкевич, Владимир Вацлавович Рачинский, Николай Николаевич Туницкий.

В 1950-60 гг. начинаются работы по ионному обмену и ионообменной технологии, обеспечившие получение очищенной воды, очистку пищевых продуктов, получение лекарственных препаратов – вопросы, актуальные для атомной энергетики, фармацевтики, электроники. Были в кратчайшие сроки разработаны и начали выпускаться в необходимых количествах и ассортименте оборудование, ионообменные смолы, реактивы.

Быстрое развитие газовой хроматографии и хроматографического приборостроения обеспечило создание новых методов поиска нефтяных месторождений, анализа нефтепродуктов, контроля химической продукции, получения и контроля сверхчистых газов и других веществ. Уже в 1951 г. во Всесоюзном научно-исследовательском институте комплексной автоматизации нефти и газа был разработан первый серийный отечественный хроматограф ХТ-2. В 1960 г. было принято Постановление Совмина СССР, определившее развитие газовой хроматографии на многие годы: в ведущих отраслевых НИИ, в ряде учебных и научных организаций были созданы специализированные хроматографические лаборатории и научные группы. Развитие биохимии, микробиологии, биотехнологии и других наук о жизни обусловило необходимость ускоренного развития метода жидкостной молекулярной хроматографии и тонкослойной хроматографии.

Развитие хроматографии в СССР и впоследствии в России обязано усилиям многих тысяч выдающихся ученых и исследователей, которых уже нет среди нас. К сожалению, мы не в состоянии даже упомянуть имена большинства из них, и просим извинить нас за это. Вот некоторые имена хроматографистов, оставивших существенный след в развитии отечественной хроматографии.



Рис. 4.1.1

Айвазов Борис Викторович (1911–2004)

Физикохимик, кандидат химических наук (1949). Заслуженный деятель науки БАСР (1967), отличник высшего образования СССР (1975). С 1931 работал в Гидрологическом институте (Ленинград), с 1934 в Институте химической физики АН СССР (Москва), с 1949г. - заведующий лабораторией Горьковского университета. С 1951г. старший научный сотрудник Отдела химии БФАН СССР;

в 1958–1982гг. работал в БГУ: с 1962г. проректор по научной работе, одновременно в 1962–1967гг. заведующий кафедрой физической и аналитической химии. Научные труды посвящены изучению механизма низкотемпературного окисления углеводородов, смесевых твердых ракетных топлив, применению меченых атомов в исследовании хим. процессов, разработке хроматографических методов анализа сероорганических соединений, содержащихся в нефтяных дистиллятах и в воздухе. Автор около 100 научных трудов. Награжден орденом Трудового Красного Знамени (1954).

Барам Григорий Иосифович (1948 - 2025)

Д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Новосибирского государственного университета (НГУ), руководитель научно-образовательного центра «Хроматография» НГУ, научный консультант ООО «Институт хроматографии «ЭкоНова».

Окончил Новосибирский государственный университет, факультет Естественных наук, отделение химии. 1971—1978 — руководитель группы в Специальном конструкторско-технологическом бюро биологически активных веществ Главмикробиопрома СССР, г. Новосибирск. 1978—1986 — руководитель группы в Новосибирском институте биоорганической химии Сибирского отделения АН СССР. 1986 — кандидат химических наук («Создание метода высокоэффективной микроколоночной жидкостной хроматографии и его применение в химии белков и пептидов»). 1987—2005 — заведующий лабораторией, отделом в Лимнологическом институте Сибирского отделения РАН, Иркутск. 1998 — доктор химических наук («Развитие метода микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии и его применение для решения комплексных аналитических задач»). С 2005 — заместитель генерального директора Института хроматографии «ЭкоНова», Новосибирск. 2012—2025 — профессор, преподаватель кафедры аналитической химии Новосибирского государственного университета, руководитель научно-образовательного центра «Хроматография». Автор более 60 научных работ. Под научным руководством Г.И. Барама защищено 4 кандидатских диссертаций. Область научных интересов: разработка оборудования и программного обеспечения для ВЭЖХ (высокоэффективной жидкостной хроматографии), методология применения ВЭЖХ в различных областях науки и практики, совершенствование системы образования в области ВЭЖХ. Являлся научным руководителем работы по созданию хроматографа «Милихром А-02», разработал первую коммерчески доступную базу данных «ВЭЖХ-УФ», позволяющую осуществлять определение многих веществ по их хроматографическим и спектральным параметрам без предварительной градуировки хроматографа по растворам стандартных веществ. Под его руководством были разработаны алгоритмы эмульсии обращенно-фазовой ВЭЖХ и компьютерная программа «Виртуальный жидкостный хроматограф». Лауреат Госпремии СССР (1985) в области науки и техники «За создание метода микроколоночной жидкостной хроматографии, разработку и организацию производства микроколоночных жидкостных хроматографов "Обь-2" ("Милихром")» (в составе коллектива разработчиков).



Рис. 4.1.2



Рис. 4.1.3

Беленький Борис Григорьевич (1926–2008)

Доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, лауреат Государственной премии России (1996 г.), в области науки и техники за «новые принципы регулирования селективности хроматографических систем и создание сорбционных материалов». В 1948 г. окончил Военно-морскую Медицинскую Академию в Ленинграде и почти одновременно (в 1950 г) химический факультет Ленинградского государственного университета (заочно), затем в течение десяти лет Борис Григорьевич работал военно-морским врачом на Ленинградской военно-морской базе и на Северном флоте. Более 47 лет Б.Г. Беленький работал в системе Российской академии наук. С 1961 г. по 1989 г. он

заведовал аналитической лабораторией в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР. В 1989 г. Борис Григорьевич перешел на работу в Институт аналитического приборостроения РАН, где до 2000 г., возглавлял лабораторию хроматографии, а затем являлся главным научным сотрудником института.

Основные направления его деятельности связаны с разработкой фундаментальных и прикладных проблем физической химии полимеров, новых аспектов аналитической химии, биотехнологии и научного приборостроения.



Рис. 4.1.4

Белякова Любовь Дмитриевна (1931–2021)

Доктор химических наук, профессор, В 1954 г. окончила с отличием МГУ им. М.В. Ломоносова и поступила в аспирантуру. С 1958 по 2021 гг. работала в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН в должностях от старшего лаборанта до ведущего научного сотрудника. В 1959 г. защитила кандидатскую диссертацию. В 1997 г. защитила докторскую диссертацию на тему «Физико-химические принципы подбора адсорбентов для концентрирования хроматографического разделения полярных и неполярных веществ», а в 2000 году получила звание профессора по специальности «Физическая химия». Автор бо-

лее 200 научных работ и 10 авторских свидетельств. Под руководством Беляковой защищены 5 кандидатских диссертаций. Белякова Л.Д. награждена медалями: «За трудовое отличие» - 1975 г., «Ветеран труда» - 1984 г., «В память 850 – летия Москвы» - 1997 г., «За доблестный труд в Великой Отечественной войне – 1996 г., «50 лет Победы в Великой Отечественной войне» - 1996 г.

Берёзкин Виктор Григорьевич (1931–2021)

Доктор химических наук (1969), профессор (с 1973), Почетный Нефтехимик СССР, Лауреат Государственной премии РФ (1982), Заслуженный деятель науки Российской Федерации (2002). В 1954 г. с отличием окончил химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. С 1958 г. начал работать в лаборатории химии нефти в группе радиационной химии в Институте нефтехимического синтеза Академии наук СССР (ИНХС АН СССР). В 1962 г. защитил кандидатскую диссертацию в Институте химической физики АН СССР и был назначен временно исполняющим обязанности заведующего лабораторией разделения газов и органических соединений ИНХС АН СССР, а затем заведующим лабораторией хроматографии ИНХС. В 1969 г. защитил докторскую диссертацию «Химические реакции и адсорбция в газожидкостной хроматографии», а в 1973 г. ему было присвоено ученое звание «Профессор» по специальности «физическая химия». Основные научные интересы профессора В.Г. Берёзкина относятся к физической и аналитической химии, газовой и тонкослойной хроматографии, а также к смежным областям науки. В.Г. Березкин проводил историко-биографические исследования, посвященные открытию М.С. Цветом хроматографии, а также открывателям тонкослойной хроматографии Н.А. Измайлову и М.С. Шрайбер.

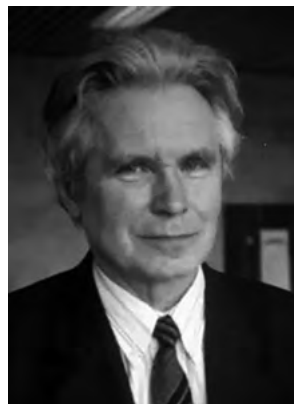


Рис. 4.1.5

В 1960–1980-х годах совместно с сотрудниками проводил широкие теоретические и экспериментальные исследования в области газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Проведённые профессором Березкиным исследования механизма удерживания сорбатов в ГЖХ имели существенное значение для понимания этого процесса, они и сегодня служат основой для теоретической интерпретации и оптимизации процесса разделения в ГЖХ. Важным направлением научных интересов В.Г. Березкина была также разработка и исследование аналитической реакционной газовой хроматографии, а также развитие парофазной хроматографии. Внес существенный вклад в развитие отечественного приборостроения и приспособлений для газовой хроматографии, в том числе промышленной, и для ТСХ.

Профессор Берёзкин – автор более 500 научных статей, 29 книг и монографий, изданных в нашей стране и за рубежом (13): в США, Бельгии, Нидерландах, Болгарии, Польше и Венгрии. Результаты его изобретений подтверждены 130 патентами, 20 из которых были внедрены. Под его руководством защищены более 60 диссертаций, в трех докторских диссертациях он был научным консультантом.

Богословский Юрий Николаевич (1933–1984)

Кандидат химических наук, внес большой вклад в развитие газожидкостной хроматографии, развитие методов идентификации, создания банка данных по удерживанию, внедрению методов хроматографии в криминалистическую химию.



Рис. 4.1.6

Вигдергауз Марк Соломонович (1934–1994)

Доктор химических наук (1973), профессор (1976). Его основные интересы были связаны со всеми аспектами газовой хроматографии. Наиболее важными достижениями М.С. Вигдергауза стали термодинамическая интерпретация абсолютных величин удерживания и определение на их основе физико-химических характеристик процесса сорбции. В ходе исследования влияния газа-носителя на удерживание он предложил использовать для разделения смесей составные колонки с регулированием сопротивления между ними и ввел термин барохроматография. Он же был автором идеи применения термотропных жидких кристаллов в качестве неподвижной фазы. Интересны его работы по использованию в газовой хроматографии неидеальных элюентов. Он был прекрасным организатором науки и создал в Самарском госуниверситете первую и пока единственную специализированную кафедру хроматографии, подготовившую большое число специалистов по хроматографии. Совместно с К.А. Гольбертом им написана монография «Курс газовой хроматографии», выдержавшая три издания и ставшая настольной книгой многих хроматографистов в нашей стране.



Рис. 4.1.7

Вяхирев Дмитрий Александрович (1909–1984)

Доктор химический наук, профессор, физикохимик, один из тех, кто стоял у истоков становления и развития хроматографии в нашей стране. Организовывал и бессменно возглавлял специализацию и лабораторию газовой хроматографии в НИИ химии Горьковского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. В 1938 г. окончил химический факультет Горьковского университета, где и работал большую часть своей жизни. В 1947 г. - кандидат химических наук, в 1961 г. - доктор химических наук. В 1953 г. разработал объемно-хроматографический метод анализа, на основе которого был создан ряд простых и доступных хроматографических

газоанализаторов, широко использованных в химической, нефтехимической промышленности в те годы. Исследования по вакуумной хроматографии, влиянию параметров опыта на процессы хроматографического разделения внесли значительный вклад в теорию и практику хроматографии. Одним из первых начал развивать исследования теоретических основ процесса хроматографического разделения в газовой фазе, а также газохроматографические методы анализа с внедрением их в практику контроля нефтехимических производств. Так, по его инициативе и под его руководством впервые в СССР начали производить газовые хроматографы ХЛ-1, ХЛ-2 и освоено опытное производство наборов углеводородов С1-С4 для хроматографии. Ему принадлежат работы по использованию хроматографии для изучения адсорбции, термодинамических характеристик растворения, внутренней

и внешней диффузии, каталитических процессов. Следует отметить его работы по анализу примесей, хлорпроизводных углеводородов, продуктов деструкции, препаративной хроматографии, хроматографии металлоорганических соединений с использованием для целей детектирования атомно-абсорбционной спектроскопии. Д.А. Вяхиревым опубликовано около 200 работ, совместно с А.Ф. Шушуновой написал учебное пособие «Руководство по газовой хроматографии», переиздававшееся трижды. Много сил отдавал подготовке молодых специалистов: читал лекции по газовой хроматографии, руководил дипломными работами, вел научно-методическую работу в области методов активизации познавательной деятельности студентов, успешно сочетал научно-педагогическую деятельность с активной научно-организационной и общественной работой.

Гапон Евгений Никитич (1904–1950)

Доктор химических наук (1936), профессор, выдающийся советский физикохимик. Одним из первых в нашей стране оценил важность и возможности хроматографии. Будучи специалистом в области ионного обмена в почвах, основное внимание уделял вопросам ионообменной хроматографии и ее физико-химическим основам. Хорошо известно предложенное им уравнение обмена однозарядных ионов. В конце сороковых годов выступил инициатором развития хроматографии в стране и ликвидации отставания в этой области. По его инициативе изданы избранные труды Цвета в 1946г., под его руководством сделаны первые в СССР диссертации по трем разным видам хроматографии (Т.Б. Гапон (ионообменная), И.М. Бельнская (осадочная) и В.В. Рачинский (радиохроматография)).



Рис. 4.1.8

Гапон Татьяна Борисовна (1918–1995)

Первая женщина хроматографист - ее кандидатская диссертация называлась «Хроматографический анализ катионов на пермутите», защита прошла в ноябре 1948 г. на химическом факультете МГУ и была первой диссертационной работой в нашей стране (возможно, и в мире), полностью посвященной хроматографии. В 1949 г. предложила новый метод разделения – осадочную хроматографию. С 1950 г. сотрудница первой в стране Лаборатории хроматографии в Институте физической химии АН СССР, единственная из женщин член Комиссии по хроматографии при Академии наук СССР, первый Ученый секретарь Комиссии по хроматографии. В 1950 г. Т.Б. Гапон организовала первое совещание Академии наук по хроматографии. В 1953 году вышла ее книга «Хроматография в биологии» в соавторстве с В.В. Рачинским, начинающая-



Рис. 4.1.9

яся словами: «Посвящается светлой памяти нашего учителя профессора Евгения Никитича Гапона» первая в нашей стране монография по хроматографии, много лет служившая учебником. В общей сложности ей опубликовано 45 работ, две монографии, получено 3 авторских свидетельства.



Рис. 4.1.10

Головня Римма Владимировна (1930–2001)

Профессор, доктор химических наук, выдающийся ученый в области теории и практики газовой хроматографии и флейвохимии – химии запаха и вкуса. Под ее руководством разработаны научно-практические основы изучения летучих органических веществ в сложных природных объектах. В ее лаборатории были разработаны способы получения высокоэффективных капиллярных колонок для анализа сорбционно-активных соединений. В результате фундаментальных исследований процессов сорбции были установлены структурные и термодинамические закономерности сорбции для большого числа соединений различных классов в условиях газожидкостной хроматографии, что позволило создать методологию иденти-

фикации веществ в сложных природных объектах и осуществить исследования компонентов запаха многих пищевых продуктов. Р.В. Головня внесла значительный вклад в развитие фундаментальных основ органолептического анализа. Под ее руководством разработаны уникальные методики сенсорного анализа, создан терминологический словарь по органолептике, введен термин флейвохимии – химии веществ, определяющих вкус и запах пищевых продуктов.

Гольберт Кирилл Алексеевич (1913–1962)

Физикохимик, кандидат химических наук, руководитель сектора газовой хроматографии в НИИ синтетического спирта (ныне НИИ Органического синтеза). Совместно с М.С. Вигдергаузом опубликовал известную монографию «Курс газовой хроматографии».



Рис. 4.1.11

Грачев Михаил Александрович (1939–2022)

М.А. Грачёв в 1961 г. окончил химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, работал в Институте химии природных соединений АН СССР (Москва). 1965–1987 гг. Новосибирский институт органической химии, лаборатория ультрамикробиохимии. В 1985 г. М.А. Грачёв стал Лауреатом Государственной премии СССР за создание и внедрение микроколоночного жидкостного хроматографа. С 2003 г. – академик РАН. С 1987 по 2015 гг. – директор Лимнологического Института СО РАН (Иркутск). Благодаря М.А. Грачеву получили развитие междисциплинарные лимнологические исследования: изучение молекулярной эволюции флоры и фауны оз. Байкал; реконструкция палеоклиматов; оценка современного

состояния Байкала; изучение механизмов биосилификации, разработка гидроакустического метода учета байкальского омуля. Им организованы и успешно выполнены комплексные исследования осадочной толщи Байкала, реализована в виде промышленной технологии идея использовать байкальскую воду в качестве питьевой, создан Байкальский международный центр экологических исследований. По инициативе и благодаря проделанной работе В.А. Коптюга и М.А. Грачева в 1996 г. Байкал был включен в список объектов Всемирного наследия ЮНЕСКО. Им разработаны и сформулированы концепция Федерального закона «Об охране озера Байкал», проект перепрофилирования БЦБК и предложения к ФЦП «Охрана озера Байкал и социально-экономическое развитие Байкальской природной территории». М.А. Грачев – Почетный гражданин Иркутской области, Лауреат международной премии имени А.П. Карпинского, награжден Орденом Дружбы, Орденом Почета, Премией Губернатора Иркутской области, Юбилейной медалью «В.А. Коптюг – великий ученый и патриот», Юбилейной медалью «В память 350-летия Иркутска», Почетным знаком Юрия Абрамовича Ножикова «ПРИЗНАНИЕ», орденом Александра Невского.

Даванков Александр Борисович (1899–1971)

Специалист в области синтеза, исследования и применения ионообменных смол. Под его руководством было разработано свыше 60 марок ионитов. Одним из первых отечественных химиков в конце 1940-х гг. начал синтезировать и изучать ионообменные смолы, применять их в хроматографии. В 1949 г. совместно с профессором Г.С. Петровым получил первый патент на способ получения искусственных ионообменных смол.

Основным направлением его научно-исследовательских работ был синтез, исследование и применение ионообменных смол. Его надежным помощником и соавтором по многим научным работам была м.н.с. Вера Моисеевна Лауфер (1900–1973). В 1949 г впервые в мире А.Б. Даванковым были синтезированы амфотерные ионообменники, которые до этого момента не были известны в литературе. В отличие от широко известных катионо- и анионообменных, амфотерные иониты совмещают в себе свойства тех и других. В зависимости от условий получения у амфотерных ионитов могут превалировать кислотные или основные свойства. В начале 50-х гг. ряд разработанных А.Б. Даванковым амфотерных ионообменников уже выпускались в полупромышленных масштабах. Производство ионообменных сорбентов, разработанных А.Б. Даванковым, осуществлялось в МХТИ. В одной из публикаций А.Б. Даванкова тех лет указано, что ее потребителями были более 300 предприятий по всему Советскому Союзу. Ряд сорбентов были внедрены в промышленное производство на предприятиях в структуре Научно-исследовательского института пластмасс (НИИПМ). С середины 50-х основное направление работ лаборатории – селективные иониты к фенолу, драгоценным металлам и урану. В 60-е годы А.Б. Даванков развивает тему не только селективного извлечения целевых веществ, но и способы регенерации и многократного использования ионитов – для переноса такой техноло-



Рис. 4.1.12

гии на предприятия. Сочетание ионообменной сорбции драгоценных металлов с процессами электролитической миграции, предложенные Даванковым, получили свое развитие в технологии селективного извлечения урана, которую развил и внедрил на урановых предприятиях Союза другой выдающийся ионообменщик – Борис Николаевич Ласкорин (1915–1997) – один из участников становления атомной отрасли СССР, академик.



Рис. 4.1.13

Даванков Вадим Александрович (1937–2022)

Выдающийся ученый с мировым именем, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН, лауреат Государственной премии РФ, Заслуженный деятель науки РФ, лауреат премии им. В.А. Каргина РАН, лауреат международных наград: Chirality Gold Medal 1999, золотая медаль А. Мартина хроматографического сообщества 2006, Molecular Chirality Award 2010, премия М. Цвета – В.Нернста и именная награда Европейского научного сообщества Separation Science 2010, председатель, зам. председателя Научного совета по хроматографии (до 2009 г.), зам. председателя секции «Физикохимия поверхности, кинетика и

динамика обменных процессов» Научного совета РАН по физической химии. Вадим Александрович Даванков широко известен своими пионерскими работами по хроматографическому разделению оптически активных веществ и их внедрению в препаративную практику, разработкой сорбента для очистки крови при сепсисе, участием в разработке материалов для искусственной почки, являясь автором более 400 научных работ по координационной химии и химии полимеров. В.А. Даванков за разработку хиральной хроматографии номинировался на Нобелевскую премию в области химии.

Дацкевич Александр Александрович (1910–2000)

Начальник отдела хроматографии ВНИИКАНефтегаза, конструктор хроматографических приборов, внес значительный вклад в разработку отечественных серийных приборов и приборов специального назначения.



Рис. 4.1.14

Дубинин Михаил Михайлович (1901–1983)

Академик, дважды лауреат государственных премий, Герой социалистического труда, крупнейший специалист в области исследования адсорбционных явлений, в том числе на природных адсорбентах, создатель отечественной адсорбционной школы. Впервые разделил в газоадсорбционном варианте смеси этанола и толуола, что показало перспективность развития газоадсорбционной хроматографии.

Жуховицкий Александр Абрамович (1908—1990)

Профессор, выдающийся ученый физикохимик, председатель Секции газовой хроматографии Научного совета АН СССР по хроматографии, выдающийся ученый в области поверхностных явлений. Газовая хроматография занимала особое место в его научной деятельности. В 1940-е гг. он создал крупную отечественную научную школу в области газовой хроматографии и был одним из главных теоретиков в этой области. Сформировал направления научных исследований по хроматографии в ряде научных учреждений, ставших потом центрами развития газовой хроматографии в нашей стране: ВНИИ комплексной автоматизации нефти и газа (ВНИИКАНефтегаз), Всесоюзный научно-исследовательский геолого-нефтяной институт (ВНИГНИ), Всесоюзный научный институт ядерной геологии и геофизики (ВНИЯГГ), Московский институт стали и сплавов. По его инициативе был создан Всесоюзный научно-исследовательский институт хроматографии (ВНИИХром). Классические работы А.А. Жуховицкого по теории размывания хроматографических зон, разделения веществ, детектированию и по новым методам хроматографии, из которых многие не реализованы до сих пор, намного опередили развитие хроматографии и хроматографического приборостроения. А.А. Жуховицкий придавал развитию термических методов особое значение, так как термический фактор позволяет менять адсорбционные свойства сорбента во времени и по длине колонки. Создал новые методы хроматографии: хроматермография, теплодинамический метод, многократное термодесорбционное концентрирование. Эти методы повышают коэффициент обогащения, эффективность разделения и сокращают время анализа. Им предложены вакантная, дифференциальная, реахроматография, ступенчатая хроматография, хроматография без газа-носителя, итерационная хроматография с дозированием чистого газа-носителя или смесей известного состава в непрерывно протекающую через колонку анализируемую смесь и др. А.А. Жуховицкий был автором метода хроматидистилляции, в основе которого лежит многократное испарение и конденсация в колонке с инертным носителем или в полый трубке с выделением чистых компонентов. Это позволяет анализировать высококипящие соединения, получать сверхчистые вещества, определять микропримеси без предварительного концентрирования. Совместно с Н.М. Туркельтаубом он написал первую отечественную монографию по хроматографии. В 1977 г. в числе пионеров хроматографии он был награжден международной медалью имени М.С. Цвета «За выдающиеся исследования по хроматографии».



Рис. 4.1.15



Рис. 4.1.16

Зубакова Людмила Борисовна (1927–2008)

Доцент кафедры технологии пластмасс МХТИ им Д.И. Менделеева. Первая аспирантка (1957), верная помощница и коллега А.Б. Даванкова, а также соавтор широко известной в среде ионообменщиков монографии «Синтетические ионообменные материалы». Окончила с отличием МХТИ (1950), выпускница кафедры химии технологии пластмасс, защитила кандидатскую диссертацию (1962), с 1966г. – доцент кафедры технологии пластмасс. Л. Б. Зубакова – автор 146 статей, шести учебных пособий для МХТИ по технологии пластмасс, соавтор А.Б. Даванкова упомянутой монографии, имеет 25 изобретений (2 совместных с А.Б. Даванковым). Тридцать два года ее научной деятельности было посвящено ионитам, она подготовила 11 кандидатов наук.



Рис. 4.1.17

Измайлов Николай Аркадьевич (1907–1961)

Профессор, член-корреспондент АН УССР, физико-химик. В 1938 г. совместно с М.С. Шрайбер предложил тонкослойную хроматографию, которая с 1956 г. после работ немецкого ученого Е. Штала стала быстро развиваться как метод анализа сложных, химически неустойчивых соединений. Измайлов работал в области статики и динамики адсорбционных процессов, предложил теорию незавершённого кислотно-основного взаимодействия в неводных растворителях, изучал способы применения индикаторных электродов (стеклянного), развил теорию физико-химического анализа и практику применения радиоактивных индикаторов, разработал адсорбционные методы выделения алкалоида морфина из мака.



Рис. 4.1.18

Иоффе Борис Вениаминович (1921–1997)

Доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета. Специалист в области газовой хроматографии. Созданная профессором Б.В. Иоффе лаборатория газовой хроматографии Санкт-Петербургского университета являлась одной из ведущих исследовательских и учебных лабораторий этого профиля. Под его руководством были достигнуты значительные успехи в разработке теории и практики газохроматографического парофазного анализа. Впервые в нашей стране были начаты исследования по определению состава органических компонентов атмосферного воздуха, фактически

заложившие основы экологической химии и органической химии атмосферы. Б.В. Иоффе - автор более 300 статей в отечественных и зарубежных научных изданиях, многих изобретений, монографий и учебных пособий. Совместно с Виттенбергом автор монографии «Газовая экстракция в хроматографическом анализе: Парофазный анализ и родственные методы» (1982). Основные монографии Б.В. Иоффе переведены на английский, чешский и румынский языки.

Калмановский Владимир Ильич (1932–2016)

Доктор технических наук, профессор, лауреат Государственной премии СССР. Окончил физический факультет Киевского государственного университета им. Т.Г. Шевченко (1954 г.). С 1954 года – инженер, старший инженер НИИ электроники (г. Фрязино Московская обл.). С 1959 года работал в Дзержинском филиале ОКБА НПО «Химавтоматика» - главный специалист по хроматографии ОКБ автоматики (г. Дзержинск Горьковская (н.в. Нижегородская) обл.). С 1994 года – главный метролог Регионального центра экологического мониторинга (г. Нижний Новгород). Область научных интересов – хроматография, аналитическое приборостроение, метрология химико-аналитических определений. Автор более 150 научных работ, в том числе 42 изобретений. Лауреат Государственной премии СССР (1975) – за разработку, освоение серийного выпуска и внедрение в народное хозяйство аналитических газовых хроматографов «Цвет».



Рис. 4.1.19

Карлин Игорь Петрович (1950–2021)

Доктор химических наук, ведущий специалист в области использования методов хроматографии в криминалистике и судебной экспертизе; начальник Экспертно-криминалистического центра МВД РФ. Область научных исследований - применение научных методов при исследовании вещественных доказательств. Основные труды: Экспертные исследования художественных и полиграфических красок. (1988); Методологические основы использования методов хроматографии в криминалистике (1991); Основы криминалистической экспертизы материалов, веществ и изделий (1993).

Киселев Андрей Владимирович (1908–1984)

Выдающийся советский ученый физикохимик, хроматографист, профессор МГУ им. М.В. Ломоносова. В 1936 г. он интерпретировал «структурную воду» силикагеля как гидроксильный покров, что стало началом нового направления в теории поверхностных явлений – химии поверхности. Киселев с сотрудниками впервые использовали для хроматографии специальные адсорбенты: силикагели, силохромы и им подобные, графитированные сажи, карбохромы и др., в том числе химически модифицированные адсорбенты, которые были пригодны для аналитических



Рис. 4.1.20

целей и физико-химических исследований поверхности. А.В. Киселев с сотрудниками создали метод определения геометрических параметров молекул неизвестной структуры – хроматоскопию. А.В. Киселев широко использовал модифицирование поверхности адсорбентов в жидкостной хроматографии для повышения селективности разделения и стабильности колонок. Исследование термодинамики адсорбции позволило в 1967 г. создать классификацию адсорбентов по типу межмолекулярных взаимодействий с адсорбатами. Глубокое знание адсорбционных процессов позволило А.В. Киселеву развить газоадсорбционную хроматографию и показать широкие возможности этого вида хроматографии. В 1974 г. А.В. Киселеву в числе первых пяти ученых-пионеров в области хроматографии присуждена международная медаль имени М.С. Цвета «За выдающиеся исследования по хроматографии». Памяти А.В. Киселева были посвящены Международный симпозиум (в рамках Colloid and Surface Symposium), Атланта, США, 1986; Международный симпозиум по химии поверхности, адсорбции и хроматографии (IUPAC), Москва, 1988; Всероссийский симпозиум по химии поверхности, адсорбции и хроматографии, посвященный 90-летию со дня рождения профессора А.В. Киселева, Москва, 1999.

Коган Юлий Дмитриевич (1937–2019)

В 1991 г. Юлий Дмитриевич был инициатором создания научно-промышленного предприятия ЗАО «Сорбполимер». Целью предприятия была разработка оборудования для промышленного производства пластин для ТСХ на подложке из лавсана и алюминиевой фольги. Со временем предприятие реформировали в фирму «Имид», которая продолжила работать в направлении производства оборудования и расходных материалов для тонкослойной хроматографии. Юлий Дмитриевич собрал в фирме талантливых конструкторов, которые смогли с нуля сконструировать и создать оборудование для производства пластин ТСХ. В создании этой технологии ему помогали такие яркие личности с глубоким познанием в ТСХ, как Борис Григорьевич Беленький, Эмилия Савельевна Ганкина, Гарри Шеваршевич Тер-Оганесян. Большую помощь в становлении и развитии организации внедрения пластин для ТСХ марки Сорбфил, запатентованной ООО «Имид», оказали сотрудники ИФХЭ РАН д.х.н. Олег Георгиевич Ларионов, к.х.н. Людмила Николаевна Коломиец и многие другие. За свою деятельность на посту директора Юлий Дмитриевич воспитал много специалистов, инженеров в области химии и ТСХ.

Круглов Эдуард Александрович (1933–2012)

Физикохимик, кандидат химических наук (1970), заслуженный деятель науки и техники БАССР (1980), отличник нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР (1985). После окончания Московского химико-технологического института (1957) работал на предприятии п/я №10 Министерства химической промышленности СССР, с 1959 заведующий лабораторией Черниковского НПЗ. С 1960 начальник лаборатории, с 1974 заведующий отделом НИИ нефтехимических производств, в 1991–2009 гг. директор Башкирского республиканского научно-исследовательского экологического центра. Научно-производственная де-

тельность связана с применением хроматографических методов анализа в аналитической и физической химии. Кругловым исследованы примеси в технических продуктах и объектах окружающей среды, разработаны методы концентрирования микропримесей. Исследования Э.А. Круглова положили начало развитию хроматографии и хромато-масс-спектрометрии в республике. При его участии создан Экологический центр с лабораторией анализа диоксинов. Труды: «Диоксины в биологических тканях человека (поступление, накопление и воздействие)». Уфа, 1996; «Ситуация с диоксинами в Республике Башкортостан». Уфа, 1998.

Кузьмин Сергей Владимирович (1940–1986)

Ведущий конструктор Новосибирского института органической химии С.В. Кузьмин был награжден золотой и бронзовой медалями и дипломом 1-й степени ВДНХ СССР за разработку жидкостного микроспектрофотометра МСФП-1. 1978 г.

Ларионов Олег Георгиевич (1932–2013)

Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. АН. Фрумкина РАН, председатель Научного совета АН СССР по хроматографии, руководитель Лаборатории хроматографии в Институте физической химии АН СССР. По окончании с золотой медалью Саратовского суворовского военного училища в 1950 г. поступил в МХТИ им. Д.И. Менделеева, который окончил с отличием в 1955 г. Свою дипломную работу выполнял в Институте физической химии АН СССР, где на всю жизнь остался работать. В 1962 г. защитил кандидатскую диссертацию, в 1976 г. – докторскую диссертацию на тему «Адсорбция индивидуальных паров и растворов неэлектролитов». В 1985 г. получил звание профессора по специальности «Физическая химия». Олег Георгиевич прошел путь от лаборанта до заведующего лабораторией физико-химических основ хроматографии. С 1980 по 1991 гг. О.Г. Ларионов являлся председателем Научного совета АН СССР по хроматографии, с 1992 г. – заместителем председателя этого совета, с 1999 г. – заместителем председателя Объединенного научного совета РАН по адсорбции и хроматографии, более десяти лет был членом бюро Научного совета РАН по аналитической химии. Под его руководством защищены 17 кандидатских диссертаций. Олег Георгиевич консультировал 6 докторских диссертаций по специальности «Хроматография». С 1990 по 2000 гг. О.Г. Ларионов был председателем Диссертационного совета по специальности «Хроматография и хроматографические приборы». Автор более 270 публикаций, в том числе 14 авторских свидетельств, главный редактор переводов ряда зарубежных монографий ведущих специалистов в области хроматографии. Ларионов О.Г. награжден медалями: «За трудовую доблесть» - 1975 г., «Ветеран труда» - 1985 г., «В память 850 – летия Москвы» - 1997 г., «За доблестный труд в Великой Отечественной войне» – 2004 г., «За Победу над Германией» - 2004 г., «60 лет Победы в Великой Отечественной войне» - 2010 г.



Рис. 4.1.21

Леонтьева Светлана Александровна (1938–2021)

Доктор химических наук (1988), Почетный Нефтехимик, Председатель комиссии по анализу нефтей и нефтепродуктов Научного совета по аналитической химии РАН в 2015–2019 гг. Окончив Институт нефтехимической и газовой промышленности, с 1960 г. работала во Всесоюзном научно-исследовательском институте по переработке нефти (ВНИИ НП). В 1967 г. защитила кандидатскую, а в 1988 г. – докторскую диссертацию, с 1975 по 2017 гг. являлась заведующей лабораторией хроматографии, в 2017–2021 гг. – главным научным сотрудником лаборатории физических методов исследования АО «ВНИИ НП».

Область научных интересов С.А. Леонтьевой – хроматографические методы анализа нефтей и нефтепродуктов, а также определение термодинамических свойств нефтяных дисперсных систем, смазочных материалов и присадок. Одними из первых в нашей стране была использована капиллярная хроматография для анализа бензинов прямой перегонки и вторичной переработки – каталитического и термического крекинга, пиролиза, коксования. Методы анализа товарных бензинов нашли применение в работе Криминалистического центра МВД РФ для борьбы с контрабандой и фальсификацией бензинов. Под руководством С.А. Леонтьевой разработаны новые технологии переработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков путем смешения их с газовым конденсатом или легкими нефтяными фракциями.

С.А. Леонтьева – автор более 200 публикаций (статей, монографий и патентов). Под ее руководством 8 сотрудников защитили кандидатские диссертации, в 2-х докторских диссертациях она являлась научным консультантом. Награждена медалями «За доблестный труд» и «За трудовое отличие».



Рис. 4.1.22

Лосев Иван Платонович (1878–1963)

Химик-синтетик, профессор, доктор технических наук, заслуженный деятель науки и техники РСФСР. Окончил физико-математический факультет Казанского университета в 1914 г. Участник революционного движения. До 1917 г. преподавал в Казанском Коммерческом училище, с 1919 по 1923 гг. ассистент проф. П.П. Шорыгина на кафедре органической химии ветеринарного института, с 1923г. – на кафедре органической химии в МХТИ им. Д.И. Менделеева. В 1933 г. организовал кафедру технологии пластмасс, в 1937 г. защитил докторскую диссертацию. В 1948 г. возглавил кафедру технологии высокомолекулярных соединений МХТИ. Наряду с МХТИ преподавал и заведовал кафедрой пластических масс в Московском Авиационном Технологическом Институте (МАТИ) имени К.Э. Циолковского (1943–1961). Работал в Научно-исследовательском институте пластических масс (НИИПМ). Первый Председатель Правления Всесоюзного Химического Общества (ВХО) им. Д.И. Менделеева и его президент (1956–1963). Совместно с Е.Б. Тростянской и А.С. Тевлиной разрабатывал технологии синтеза ионообменников.

Лулова Нина Исааковна (1911–1999)

Пионер хроматографического метода исследования нефтепродуктов. Под ее руководством в 1951 г. во Всесоюзном научно-исследовательском институте переработки нефти была создана лаборатория хроматографии и совместно с НПО «Нефтехимавтоматика» был разработан и стал серийно выпускаться первый отечественный газовый хроматограф ХЛ-2. В настоящее время созданная Н.И. Луловой лаборатория является ведущей в России по хроматографическим методам анализа бензинов, реактивных и дизельных топлив, масел, нефтей.

Мелешко Валентин Пименович (1911–1978)

Профессор, ректор Воронежского госуниверситета (ВГУ), физикохимик. В.П. Мелешко проведены оригинальные исследования в области динамики ионного обмена, разработана теория послыонного расчета поглощения ионов ионитами в динамических условиях. Под его руководством в ВГУ были созданы проблемная лаборатория хроматографии, две лаборатории по ионному обмену, Научно-исследовательский институт хроматографии (впоследствии НИИ Химии), а кафедра аналитической химии ВГУ стала базовой организацией секции «Ионообменная технология» Научного Совета по хроматографии АН СССР. В 1968 г. в ВГУ под руководством В.П. Мелешко стал издаваться межвузовский сборник «Теория и практика сорбционных процессов». В настоящее время он преобразован в журнал «Сорбционные и хроматографические процессы». По инициативе В.П. Мелешко на базе ВГУ проводятся Всероссийские конференции по ионному обмену, которые собирают ученых со всех концов страны и из-за рубежа.

Обрезков Олег Николаевич (1952 – 2024)

Олег Николаевич выпускник химического факультета МГУ 1976 г., защитил дипломную работу в лаборатории стабильных изотопов кафедры физической химии, где под руководством профессора В.И. Горшкова занимался ионным обменом, в частности разделением и выделением аминокислот. В 1982 году вошел в научную группу О.А. Шпигуна, которая занималась ионной хроматографией. О.Н. Обрезков был членом Научного совета РАН по аналитической химии. Основными направлениями научной деятельности были: расширение области применения ионной хроматографии, в т.ч. числа определяемых ионов, разработка теории этого метода, разработка и применение информационных технологий в ионной хроматографии. В 1988 г. О.Н. Обрезков защитил кандидатскую диссертацию «Расчет равновесий и определение неорганических анионов в двухколоночной ионной хроматографии». В 1991 г. в составе коллектива был удостоен Государственной премии РСФСР в области науки и техники за цикл работ «Развитие метода ионной хроматографии, разработка и организация выпуска аппаратуры». 1990-е годы им была разработана информационная база данных по ионной хроматографии, компьютерная программа для «генерации» хроматограмм. 1998-1999 гг. как приглашенный профессор работал в университете г. Жерона, Испания. В 2006 г. Олег Николаевич защитил доктор-

**Рис. 4.1.23**

скую диссертацию «Закономерности удерживания и оптимизация ионохроматографического определения катионов и анионов». В 1999 г. О.Н. Обрезков перешел на научно-организационную работу в РФФИ, с 2013 по февраль 2019 года, работал заместителем академика-секретаря Отделения химии и наук о материалах РАН по научно-организационным вопросам - начальником Отдела химии и наук о материалах РАН. Олег Николаевич Обрезков подготовил 7 кандидатов наук, двое из которых работая за рубежом были награждены правительствами этих стран (Канады и Австралии) за достижения в науке, автор и соавтор более 120 научных работ; наиболее важная его заслуга – с его активным участием сформировалась всемирно известная российская научная школа ионной хроматографии.

Ольшанова Калерия Максимовна (1910–1983)

Профессор, специалист в области хроматографии, экологии и биотехнологии, ученый секретарь Научного совета АН СССР по хроматографии. Усовершенствовала метод осадочной хроматографии, внедрила его в качественный и количественный анализ ионов. В 1960 г. в соавторстве с А.Н. Щеколдиной предложила метод редоксхроматографии. Для популяризации хроматографии в 1956 г. организовала Всесоюзные курсы по хроматографии.



Рис. 4.1.24

Пашков Аркадий Борисович (1908–1995)

Химик-синтетик, автор первого отечественного промышленного катионообменника (катионит КУ-2 -сорбента для удаления катионов из водных растворов), выпускаемого с 1949 г., применяемого для очистки технологических вод. Окончил химико-технологический факультет Уральского политехнического института (1930), в 1930–1938 гг. работал на Березниковском химкомбинате (г. Березники, Пермская обл.), с 1940-главный инженер и зам. директора содового завода. Отбывал репрессивное наказание с 1943 г. по 1955 г., с 1947 г. – в ОКБ-4 спецотдела НКВД ГСНИИ-42 (шарашка, Головной специальный институт химической промышленности, Москва). Все его научные разработки тех лет засекречены. В связи с закрытием ОКБ-4 летом 1953 переведен в ОКБ при Нижнетагильском заводе пластмасс по разработке промышленного производства ионитов. В конце 1954 реабилитирован и освобожден 05.01.1955.

В 1962 г. присвоена степень кандидата технических наук. С 1969 - зам. директора по научной работе НИИ пластмасс (НИИПМ). Ответственный редактор журнала «Пластические массы», с 1961 г. зам. Главного химика по проблеме ионитов, а с 1963 г. Главный химик министерства химической промышленности по проблеме ионитов. За научные достижения А.Б. Пашков был дважды награжден орденом Трудового Красного Знамени (1963, 1978 гг.), медалью «За доблестный труд» (1970 г.), ему было присвоено звание «Отличник химической промышленности», был также удостоен Государственной премии. Благодаря ионообменникам, разработанным НИИПМ к началу 1990 гг., СССР по производству ионообменных смол занимал 2 место в мире.

Перельройзен Михаил Петрович (1947–2021)

Советский и российский физик, кандидат физико-математических наук, лауреат Государственной премии СССР в области науки и техники (1985).

Окончил физический факультет Новосибирского университета. Учился в аспирантуре в Новосибирском институте органической химии Сибирского отделения АН СССР (НИОХ), где в 1983 году защитил диссертацию кандидата физико-математических наук по теме «Исследование обратимости перехода спираль-клубок в ДНК» и продолжил работать научным сотрудником. В 1991 году был одним из организаторов негосударственного коммерческого учреждения в Новосибирске — Института хроматографии «ЭкоНова», специализирующегося на производстве оборудования для жидкостной хроматографии. Впоследствии стал генеральным директором этого предприятия.

В 1985 году в составе группы учёных, занимавшихся разработкой метода микроколоночной жидкостной хроматографии, был удостоен Государственной премии СССР. На основе этих работ был разработан и внедрён в производство микроколоночный жидкостный хроматограф «ОБЬ-4» (Милихром). В 1990-е годы руководил разработкой портативного жидкостного микроколоночного хроматографа «Милихром А-02».

Рачинский Владимир Вацлавович (1920–1999)

Доктор химических наук, профессор, создатель советской школы радиохроматографии. Заведующий радиоизотопной лабораторией и кафедрой прикладной атомной физики и радиохимии Московской сельскохозяйственной академии им. К.А. Тимирязева. Заместитель председателя Научного Совета по хроматографии Академии наук СССР, председатель секции теории хроматографии, ученик Е.Н. Гапона. Еще в 1946 г. В.В. Рачинский одним из пер-



Рис. 4.1.25

вых в нашей стране начал теоретические и экспериментальные исследования динамики сорбции и хроматографии. Разработал общую теорию многокомпонентной неравновесной динамики межфазного массообмена и модели молекулярной, ионообменной динамики сорбции и осадочной хроматографии. Результаты этих исследований нашли применение в решении задач засоления, очистки, динамического соосаждения ионов и динамической экстракции. В 1964 г. вышла известная монография В.В. Рачинского «Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии», переведенная на несколько языков и ставшая одной из классических работ в этой области. В.В. Рачинский был пионером исследования биологического действия радиоактивных изотопов и использования радиоизотопных индикаторов в биологических и сельскохозяйственных исследованиях, основал новое научное направление — радиохроматографию и научную школу, активно работающую в этих областях. В 1981 г. избран почетным доктором Ольштынской агротехнической академии (Польша).



Рис. 4.1.26

Ревельский Игорь Александрович (1936–2023)

Доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, член НСАХ и секции «Физикохимия поверхности, кинетика и динамика обменных процессов» НСФХ РАН, заслуженный химик РФ (1999), член Всероссийского масс-спектрометрического общества. До 1992 г. работал в Государственном научно-исследовательском институте органической химии и технологии; затем стал ведущим научным сотрудником, а с 1994 г. профессором кафедры аналитической химии Московского Государственного Университета. Игорь Александрович являлся специалистом в области газовой, жидкостной, ионной,

тонкослойной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии с ионизацией в широком диапазоне давлений в источнике ионов, элементного анализа компонентов смесей, сверхкритической флюидной экстракции, сорбционного концентрирования из водных и органических растворов, хромадистилляции. Под руководством Игоря Александровича защищено 25 кандидатских диссертаций, им опубликовано более 280 научных статей, 39 патентов. За научную и педагогическую деятельность И.А. Ревельскому присвоено звание Заслуженного химика России. И.А. Ревельский являлся членом диссертационных советов при Химическом факультете МГУ и Институте физической химии РАН. Много лет был членом экспертного совета ВАК. Удостоен золотой медали Всероссийского масс-спектрометрического общества. С 1985 по 2012 год являлся членом редколлегии журнала «Заводская лаборатория», а с 2007 года членом редакции журнала «Сверхкритические флюиды: теория и практика». Игорь Александрович пользовался заслуженным большим авторитетом в научных кругах как в России, так и за рубежом.

Ротин Владимир Аронович (1938–1995)

Специалист в теории и практике применения радиоионизационных детекторов в газовой хроматографии. В.А. Ротиным впервые получены общие аналитические зависимости сигнала гелиевого, неонов и аргонового детекторов от концентрации анализируемого вещества, сформулирована и разработана полевая теория электронозахватного детектирования. Полученные результаты были использованы при разработке отечественных хроматографов, и при создании хроматографов «Сигма» для исследования атмосферы Венеры. Результаты его работ обобщены в монографии «Радиоионизационное детектирование в газовой хроматографии» (1974 г.).

Руденко Борис Антонович (1932–2013)

Химик, доктор химических наук (1976), профессор (1989). Окончил факультет основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова (1955), направлен в ИОХ АН СССР для научной деятельности. Работал в лаборатории тонкого органического синтеза акад. И. Н. Назарова, позже д.х.н. В.Ф. Кучерова (1955–1980). Стажировался в лабораториях ЧССР, ГДР и Канады (1960–1971). Участвовал в научных экспедициях на самолете – летающей лаборатории (1978, 1979) и в 25-й Советской Антарктической

Экспедиции (1979–1980). Младший, а затем старший научный сотрудник лаборатории тонкого органического синтеза ИОХ АН СССР (1955–1980), зав. кафедрой аналитической химии Первого Московского медицинского института (1980–1986), директор Всесоюзного НИИ синтетических и натуральных душистых веществ (1985–1990), зав. лабораторией сорбционных методов Института геохимии и аналитической химии АН СССР (РАН) с 1990 по 2005, главный научный сотрудник лаборатории геохимии углерода того же института (с 2005 г). Выполнял приоритетные исследования по разработке и внедрению в практику научно-исследовательских работ высокоэффективного химико-аналитического метода газовой хроматографии. Развил комплекс аналитических газохроматографических методов определения в тканях и биожидкостях человека жирных кислот, стероидных гормонов, наркотических и допинговых веществ, различных медицинских препаратов и пр. Член ученых советов 1-го ММИ, ВНИИСНДВ, ГЕОХИ РАН; член научных советов РАН по хроматографии и по аналитической химии.

Рябчиков Дмитрий Иванович (1904–1965)

Химик-аналитик, профессор, член-корреспондент Академии наук СССР, Лауреат Сталинской премии, заслуженный деятель науки и техники РСФСР, зам председателя Комиссии (позднее Научного совета) по аналитической химии АН СССР. Окончил промышленно-технологический факультет Московского института народного хозяйства им. Г.В. Плеханова, в 1930 г. работал в Институте платины АН СССР (Ленинград), с 1931 — в Институте общей и неорганической химии АН СССР (ИОНХ) работал под руководством академика Н.С. Курнакова, в 1935 году защитил кандидатскую диссертацию по изучению свойств комплексных соединений, с 1935 г. был профессором, заведующим кафедрой общей химии Московского областного педагогического института, в 1942 году защитил докторскую диссертацию «Тиосульфатные соединения платины и некоторых других тяжёлых металлов». В 1944 году начал работать в Лаборатории геохимических проблем Академии наук СССР, где занимался вопросами получения редкоземельных элементов особой чистоты. В 1947 году в составе лаборатории перешёл в только что созданный Институт геохимии и аналитической химии АН СССР. Основные исследования Д.И. Рябчикова относятся к неорганической и аналитической химии редких элементов и химии их комплексных соединений. Разработал методы получения, разделения, очистки и анализа комплексных соединений урана, тория, циркония, гафния, индия, рения, технеция, а также редкоземельных элементов. Совместно с М.М. Сенявиным разработал ряд хроматографических методик разделения редкоземельных элементов. Внедрял в практику аналитической химии применение ионитов, а также их применение для получения неорганических препаратов высокой чистоты. Развивал теорию химического характера ионообменного процесса, что было использовано для синтеза селективных ионитов, проводил исследования по сравнению характеристик ионообменников отечественного производства.

Сакодынский Карл Иванович (1930—1996)

Профессор, заместитель председателя Научного совета АН СССР по хроматографии, Президент Ассоциации хроматографистов, крупный специалист в области физической химии и хроматографии. К.И. Сакодынский внес вклад практически во все области хроматографии, особое внимание уделял препаративной газовой хроматографии. Долгие годы он возглавлял Секцию материалов для хроматографии Научного совета по хроматографии, организовывал производство сорбентов, носителей, неподвижных фаз, колонок и других материалов, без которых развитие хроматографии было бы невозможно. К.И. Сакодынский впервые в СССР наладил промышленный выпуск пористых полимерных сорбентов для производственного контроля, препаратов чистых веществ в ампулах, выделяемых методом препаративной газовой хроматографии. Для промышленной газовой хроматографии он выполнил работы с применением колонн диаметром до 1,8 м и с производительностью до 100 т/год очищенных продуктов (совместно с Ю.И. Кованько). К.И. Сакодынский изучал историю хроматографии, осмысливал и популяризовал исследования М.С. Цвета, организовывал всесоюзные и международные форумы хроматографистов, издавал научные и популярные труды по хроматографии. Он сделал очень много для организации международного сотрудничества отечественных хроматографистов с зарубежными коллегами. В 1981 г. ему была присуждена международная медаль имени М.С. Цвета «За выдающиеся исследования по хроматографии».

Салдадзе Кирилл Максимович (1912—1987)

Профессор, доктор химических наук, заслуженный деятель науки и техники СССР, крупный ученый в области организации производства, исследований, стандартизации и использования ионообменных материалов. Внедрил ионообменные технологии в различные области народного хозяйства.

Председатель секции ионообменных материалов Научного совета АН СССР по хроматографии, Главный химик министерства химической промышленности по проблеме ионитов.

Самсонов Георгий Васильевич (1920—1999)

Профессор, специалист в области биоспецифической хроматографии, председатель Секции биоспецифической хроматографии Научного совета АН СССР по хроматографии. Г.В. Самсонов с сотрудниками получили препарат стрептомицина уникальной для того времени чистоты — 800 ед/мл вместо 600 ед/мл зарубежных аналогов, с трехкратным уменьшением токсичности. Научные разработки Г.В. Самсонова использовались для производства стрептомицина в СССР и за рубежом. Он организовал лаборатории в Институте высокомолекулярных соединений и Ленинградском химико-фармацевтическом институте. Работы Г.В. Самсонова в области теории ионообменной сорбции и хроматографии позволили реализовать промышленные методы выделения антибиотиков группы тетрациклина, кокарбоксиллазы, аденозинтрифосфата, ряда антибиотиков и ферментов, создать новые типы биосорбентов — гетеро- и макросетчатые высо-

копроницаемые иониты, композиционные целлосорбенты. Г.В. Самсонов и его ученики разработали принципы иммобилизации и модификации биологически активных веществ, на основе которых были созданы препараты для лечения желудочно-кишечных заболеваний. В 1996 г. Г.В. Самсонов получил Государственную премию России в области науки и техники за разработку теории и практики биосепарации, а также за создание новых типов высокоэффективных и высокопроницаемых биосорбентов.

Сенявин Марк Моисеевич (1917—1989)

Доктор химических наук, профессор. В 1967 г. создал лабораторию физической химии водных растворов в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (впоследствии лаборатория сорбционных методов). Исследование закономерностей ионного обмена (кинетики, статики и динамики) было главным направлением его работ. Их результаты использовались для решения практически важных задач: ионообменного получения щелочных солей, выделения ценных компонентов из морской воды, оптимизации процесса деминерализации воды, подготовки питьевой воды, создание геохимических барьеров в зоне аварии Чернобыльской АЭС с использованием дешевых природных сорбентов (цеолитов). Им предложены ионообменные методы извлечения редких металлов и брома из морской воды, заложены основы бессточной технологии комплексной переработки морской воды, разработана и реализована технология извлечения лития и стронция из высокоминерализованных подземных вод, решена задача извлечения никеля из промышленных сточных вод и др. По его инициативе была создана автоматизированная система исследований ионообменных свойств сорбентов (АСНИ ГЕОХИ), работающая и в настоящее время. М.М. Сенявину принадлежит идея «экологического сторожа» для обеспечения автоматического контроля состава природных и сточных вод. М.М. Сенявин возглавил работы по использованию ионообменно-комплексобразовательной хроматографии для разделения редкоземельных элементов (РЗЭ), которые способствовали созданию отечественной промышленности РЗЭ. В 1991 г. (посмертно) ему присуждена Государственная премия РСФСР за работы в области ионной хроматографии.

Тевлина Анна Семеновна (1919—2016)

Химик-синтетик, специалист по ионообменным материалам, А.С. Тевлина окончила МХТИ в 1943 г. Научную деятельность начала с 1946 г., кандидат технических наук (1952), сменила Е.Б. Тростянскую как научный руководитель части проблемной лаборатории ионитов на кафедре технологии высокомолекулярного синтеза в 1963 г. д.т.н. (1976), доцент МХТИ. С 1947 г. под руководством И.П. Лосева занималась синтезом ионообменных материалов. Около 40 лет научной деятельности посвятила ионитам, вела курс специализации по ионитам, практикум по ионитам. Автор 275 научных трудов, из них 160 патентов, соавтор трех учебных пособий (одно совместно с А.Б. Даванковым), подготовила 26 кандидатов наук в области химии и технологии ионитов.

Тростянская Елена Борисовна (1917–2016)

Химик-синтетик, совместно с И.П. Лосевым разрабатывала технологии синтеза катионитов. Выпускница кафедры химии технологии пластмасс, окончила МХТИ с отличием в 1939 г. С 1943 начала научную деятельность, кандидат технических наук с 1945 г., профессор с 1955 г., доктор технических наук. Как сотрудница кафедры технологии высокомолекулярных соединений в 1947–1963 гг. была научным руководителем части проблемной лаборатории ионитов на этой кафедре. С 1959 по 1988 Тростянская заведовала кафедрой в МАТИ. Тростянская в соавторстве с И.П. Лосевым выпустила учебник «Химия синтетических полимеров» (1960), а также монографию по синтезу полимеров (1964). Заслуженный профессор МАТИ-РГТУ им. К.Э. Циолковского, заслуженный деятель науки и техники РСФСР, награждена орденом Трудового Красного Знамени.

Туркельтауб Нувим Мотелевич (1915–1965)

Видный советский ученый, доктор химических наук, лауреат Государственной премии, специалист в области газовой хроматографии. С 1944 г. Н.М. Туркельтауб возглавлял лабораторию в системе нефтяной промышленности, которая стала ведущей в области газовой хроматографии. В 1948 г. для разведки нефтяных и газовых месторождений Н.М. Туркельтауб разработал хроматографический метод разделения следов углеводородов в воздухе. Он усовершенствовал методы хроматографического анализа углеводородов, выполнил ряд исследований по теории газовой хроматографии и активно внедрял хроматографические методы в различные отрасли науки и техники. Н.М. Туркельтауб впервые показал, что в максимуме хроматографического пика в условиях стационарного процесса всегда имеет место адсорбционное равновесие, и разработал метод определения термических параметров адсорбции. Важнейшие работы Н.М. Туркельтауба, выполненные совместно с А.А. Жуховицким, были посвящены влиянию различных параметров опыта на разделение компонентов в газовой хроматографии, в особенности термического фактора. Эти работы заложили основы хроматермографии и теплодинамического метода. Н.М. Туркельтауб ввел критерий разделения в газовой хроматографии, получил важные для практики результаты по теории составных колонок и по точности определения состава при различных способах интерпретации хроматограмм. Совместно с А.А. Жуховицким он разработал новые варианты газовой хроматографии: вакантохроматография, ступенчатая хроматография, итерационная хроматография, хроматография без газа-носителя и др. Н.М. Туркельтауб принимал участие в разработке приборов для нефтяной промышленности и других отраслей науки и техники.

Хохлов Владимир Николаевич (1937–2011)

Окончил Московский институт стали и сплавов по специальности инженер-физик. В 1973 г. защитил кандидатскую диссертацию по теме «Диффузионно-сорбционный метод анализа многокомпонентных смесей», кандидат

химических наук. Ученое звание-старший научный сотрудник по специальности «Физическая химия». Работая в институте ВНИИКА Нефтегаз в должности начальника отдела, внес большой творческий вклад в разработку хроматографа «Сигма» для космических исследований и проведение хроматографического анализа атмосферы Венеры на АМС «Венера-12». Более 20 лет возглавлял Всесоюзный научно-исследовательский институт хроматографии (ВНИИХром, впоследствии НИИХром), где при его непосредственном участии были разработаны и внедрены в производство хроматографы для различных отраслей промышленности.

Чикин Геннадий Афанасьевич (1935—1999)

Профессор, проректор ВГУ, председатель Секции ионообменной технологии Научного совета АН СССР по хроматографии. Важной теоретической задачей, решенной Г.А. Чикиным, является модель диффузии в ионообменнике с учетом взаимной ориентации взаимодействующих ионов и молекул, что объяснило размывание диффузионного фронта сорбируемого вещества. Г.А. Чикин разработал методы расчета термодинамических свойств ионитов при гидратации и исследовал взаимодействие ионообменников с неорганическими сорбатами, сахарами, оксикислотами, аминокислотами, окрашенными веществами пищевых производств, продуктов и др.

Чмутов Константин Васильевич (1902—1979)

Член-корреспондент АН СССР, крупнейший советский физикохимик, специалист в области адсорбции и хроматографии, председатель Научного совета АН СССР по хроматографии. Основным направлением работ К.В. Чмутова была интенсификация хроматографических процессов и внедрение хроматографии в народное хозяйство. С этой целью он исследовал адсорбционное равновесие, кинетику и динамику адсорбции. В результате в десятки раз увеличилась скорость ионообменных разделений при высоких температурах и давлениях, были выделены вещества при больших заполнениях в условиях нелинейных изотерм адсорбции, были предложены схемы непрерывного разделения в кольцевом слое сорбента. Цикл работ К.В. Чмутова был связан с переработкой продуктов атомной энергетики. Комплексообразовательно-вытеснительным методом он получил продукты с содержанием примесей менее 7-10%. Для работы в условиях высокого уровня радиации им были созданы радиационно-устойчивые иониты. Будучи организатором и руководителем Научного совета АН СССР по хроматографии, К.В. Чмутов координировал работы во всех видах хроматографии, хроматографического приборостроения и внедрения достижений хроматографии в народное хозяйство.



Рис. 4.1.27



Рис. 4.1.28

Шапошник Владимир Алексеевич (1935–2023)

Доктор химических наук (1982), профессор (1985), заслуженный деятель науки РФ (2003). Окончил химический факультет Воронежского государственного университета (1958). С 1958 года начальник смены, начальник отделения комбината по производству кремнийорганических полимеров в городе Данков Липецкой области. С 1966 года ассистент, доцент кафедры аналитической химии Воронежского технологического института (ВТИ). С 1979 года заведующий кафедрой органической химии Воронежского сельскохозяйственного института (ВСХИ). С 1983 года профессор, 1988–1998 гг. заведующий кафедрой аналитической химии Воронежского государственного университета (ВГУ). Член Научного совета по адсорбции и хроматографии РАН, после реорганизации совета - член Секции физикохимии поверхности, кинетики и динамики обменных процессов Научного совета по физической химии РАН, председатель Комиссии по истории и методологии в Научном совете РАН по аналитической химии. Сфера научных интересов: ионный обмен, аналитическая химия, хроматография, физическая химия мембранных процессов и электромембранные технологии. Заместитель главного редактора журнала «Сорбционные и хроматографические процессы», член редколлегии журнала «Конденсированные среды и межфазные границы». Автор около 500 работ, в том числе книг: «Кинетика электродиализа» (Воронеж, 1989), «Явления переноса в ионообменных мембранах» (Москва, 2001; совместно с В.И. Васильевой и О.В. Григорчук).



Рис. 4.1.29

Шемякин Федор Михайлович (1905–1981)

Профессор, доктор химических наук, соавтор Е.Н. и Т.Б. Гапонов по первой публикации по хроматографии в 1947 г. С 1950 по 1981 гг. заведовал кафедрой аналитической химии Московской медицинской академии им И.М. Сеченова. Один из первых химиков-аналитиков, кто развивал хроматографию. Начиная с 1950 г., на кафедре стали проводиться исследования по применению хроматографических методов сначала ионообменной и осадочной, позднее - разделительной и тонкослойной хроматографии для анализа лекарственных препаратов. Входил в первый состав Комиссии (Научного совета) по хроматографии АН СССР.

Шрайбер Мария Семеновна (1904–1992)

Окончила в 1926 г. Винницкий химико-фармацевтический техникум по специальности фармацевт. Проработав несколько лет в аптеках, в 1933 году поступила в аспирантуру Харьковского фарминститута. Проходила стажировку в Институте экспериментальной фармации, где работала под руководством Н.А. Измайлова. В 1938 году в журнале «Фармация» вышла статья Измайлова и Шрайбер, которая дала начало новому направлению в хроматографии - тонкослойная или планарная хроматография. В статье была описана не толь-

ко ТСХ, но и ее важные варианты, такие как круговая ТСХ, фронтальная круговая ТСХ, элюентная круговая ТСХ и вариант фронтально-элюентной круговой ТСХ. Широкую известность в мире работы Н.А. Измайлова и М.С. Шрайбер приобрели благодаря немецкому профессору Э. Шталю, который в своих работах называл их пионерами метода тонкослойной хроматографии. М.С. Шрайбер защитила кандидатскую диссертацию по теме «Химическая и биологическая оценка ревеня, культивируемого в Украине» (1939). Мария Семеновна работала в ХНИХФИ до 1975 г. и посвятила себя применению аналитических методов в фарманализе. Свой опыт и знания передавала своим ученикам Беликову В.В. и Царенко Н.Я., которые успешно защитили кандидатские диссертации. В этих работах были продолжены исследования по применению бумажной, тонкослойной и колоночной хроматографии по контролю качества лекарственного растительного сырья и фитопрепаратов. Ею были разработаны 50 фармакопейных статей; 90 республиканских технических условий на препараты ХНИХФИ.



Рис. 4.1.30

Щербакова Ксения Дмитриевна (1917–2010)

Доктор химических наук, профессор. Окончила МГУ им. М.В. Ломоносова в 1940 г., поступила в аспирантуру МИТХТ им. М.В. Ломоносова на кафедру органической химии. В 1942 г. была приглашена по совместительству работать в лабораторию Физики поверхностных явлений Физического факультета МГУ, где познакомилась с А.В. Киселевым. В 1943 г. перешла в лабораторию адсорбции на Химфаке при кафедре физической химии (с 1960 г. Проблемная лаборатория адсорбции и газовой хроматографии). В 1943г. защищает кандидатскую диссертацию по теме «Определение активного атома водорода в токе углекислого газа реактивом Гриньяра» (руководитель д.х.н. проф. А.П. Терентьев). В течение многих лет Ксения Дмитриевна была правой рукой А.В. Киселева и зам. зав. лабораторией (с 1950-х гг.). В 1967г. защитила докторскую диссертацию на тему «Химическое модифицирование поверхности твердых тел и его применение для газовой хроматографии». Профессор кафедры (1971), профессор-консультант кафедры (1987) физической химии химического факультета. Награждена медалями «За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941–1945 гг.», «В память 800-летия Москвы», «За доблестный труд. В ознаменование 100-летия со дня рождения В.И. Ленина», «Ветеран труда» и др. Область научных интересов: газохроматографическое исследование термодинамических характеристик адсорбции и влияния структуры молекул на их адсорбционные и хроматографические свойства. В МГУ читала спецкурс по молекулярной хроматографии, вела практикум по физической химии для студентов факультета почвоведения. На протяжении многих лет вела общий практикум и семинарские занятия по физической химии. В 2002 году Ксении Дмитриевне было присвоено звание заслуженного профессора Московского Университета.

Яновский Моисей Иосифович (1916–1990)

Доктор химических наук, специалист в области катализа и хроматографии. Он открыл хроматографический режим проведения каталитических реакций и показал возможность высоких выходов продуктов реакции, предложил хроматографическую методику определения адсорбционных констант, разработал ваканто-хроматографический, импульсно-проявительный и фронтально-десорбционный методы измерения изотерм адсорбции веществ в смесях, импульсный нестационарный хроматографический метод отравления поверхности катализаторов с целью определения числа активных центров и ряд других методов и установок для исследования каталитических процессов с помощью хроматографии.

Яшин Яков Иванович (1936–2023)

Советский и российский физикохимик, доктор химических наук, профессор, крупнейший отечественный специалист в области хроматографии, лауреат Государственной премии СССР и Государственной премии РСФСР, кавалер ордена Дружбы Народов. Яков Иванович за разработки в области хроматографии награждён медалями: золотой, серебряной и бронзовой ВДНХ СССР, медалью «За доблестный труд», медалью «За трудовую доблесть», медалью «Изобретатель СССР», медалью Научного совета АН СССР по хроматографии «За развитие хроматографии», медалью «Ветеран труда», почетной медалью им. М.С. Цвета «За заслуги в развитии хроматографии», золотой медалью «Лауреат ВВЦ» за разработку хроматографа «Цвет Яуза-01-АА», серебряной медалью «За трудовые заслуги», дважды удостоен звания «Отличник химической промышленности»; удостоен около 20 других наград за разработки и внедрения хроматографов, хроматографических методов и публикации. Под его научным руководством были подготовлены и защищены 12 диссертационных работ. Основные научные интересы Я.И. Яшина были связаны с разработкой хроматографической аппаратуры, разработкой сорбентов, теоретическими и методическими вопросами газовой, жидкостной и ионной хроматографии. Под его руководством и при непосредственном участии с 1959 по 2000 г. разработаны разные детектирующие системы и десятки моделей лабораторных жидкостных, ионных и газовых хроматографов, произведено и внедрено более 25 тысяч хроматографов в разные отрасли промышленности, науки и техники.

Разработал физико-химические основы газоадсорбционной, газовой адсорбционно-адсорбционной и адсорбционной жидкостной хроматографии. Автор более 300 научных работ, в том числе 20 книг и сборников и 42 изобретений и патентов. Две книги переведены и изданы в США, Германии, Франции, Польше, Чехии.

4.2. Профессор А. А. Жуховицкий и отечественная хроматография

Ревельский И.А., Яновский С.М.

Александр Абрамович Жуховицкий (1908–1990) – ученый физикохимик, профессор, доктор химических наук, выдающийся специалист в области хроматографии (фото 4.2.1.). Окончил Донской политехнический институт (1930). В 1930–1948 гг. работал в Физико-химическом институте имени Л.Я. Карпова, где защитил кандидатскую (1933) и докторскую (1937) дис-

сертации. С 1948 г. работал на кафедре физической химии Московского института стали и сплавов, в том числе с 1949 по 1977 г. возглавлял эту кафедру, преподавал и подготовил несколько учебников по физической химии.

А.А. Жуховицкий активно участвовал в развитии различных направлений физической химии, в частности, квантовой химии, теории жидкого и твердого состояния, теории растворов и поверхностных явлений. Появлению особого интереса к работам по газовой хроматографии в начале 1940-х г. предшествовали классические публикации в близкой области по теории динамики сорбции и их использованию в противогазовом деле.



Рис. 4.2.1.

А.А. Жуховицким предложен ряд новых методов в газовой хроматографии (ГХ), таких как хроматермография, ступенчатая, вакантная, итерационная, дифференциальная, хроматография без газа-носителя, хромареография, хромадистилляция. Эти методы получили применение в области детектирования, определения примесей, разгонки нефтепродуктов по температурам кипения, непрерывного разделения, определения физико-химических характеристик. Также созданы высокочувствительные полупроводниковые детекторы и дана теория методов ГХ.

Для многих отечественных исследователей первым руководством по теории и методам хроматографии служила изданная в 1962 г. совместно с А.М. Туркельтаубом монография «Газовая хроматография» [1].

В настоящей статье мы кратко в хронологическом порядке представили основные принципы и результаты разработанных под руководством А.А. Жуховицкого новых вариантов хроматографии. Часть из них (термические) подробно изложены в книге [1], более поздние описаны в многочисленных публикациях, в том числе обзорных. Последние работы (по хромадистилляции) вошли в подготовленную, но неопубликованную книгу.

Хроматермография. Под хроматермографией (ХТГ) [1–3] понимают одновременное воздействие на хроматографически разделяемую смесь потока газа-носителя и движущегося во времени и пространстве температурного поля с отрицательным градиентом (температура падает в направлении потока). ХТГ можно рассматривать как развитие метода тепловой десорбции, предложенного ранее, при котором разделяемую смесь первоначально вводят в верхнюю часть хроматографической колонки, после чего на нее надвигают длинную трубчатую печь с равномерным температурным полем. При этом происходит вытеснение компонентов и, как это выглядит в случае вытеснительного анализа, формируются полосы чистых компонентов, представляющие собой на выходной кривой примыкающие друг к другу ступени. При подаче в колонку чистого газа-носителя полосы разделяются на отдельные пики, как в проявительной хроматографии, и возникает ХТГ.

Существенное улучшение обогащения компонентов происходит в стационарной ХТГ, где замыкающий край полосы в перемещающемся температурном поле движется быстрее, чем передний, в результате происходит сжатие

полосы даже при линейной изотерме сорбции. Компонент занимает определенное устойчивое положение при некоторой характеристической температуре, определяемой его коэффициентом адсорбции. Наблюдаемое сжатие полосы [4] приводит к обогащению, и концентрация компонента в максимуме намного превосходит концентрацию вещества в исходной смеси.

Для увеличения степени разделения предложены варианты, использующие температурное поле с градиентом, совпадающим с направлением потока, так называемое «адсорбционное торможение», в случае движения печи по направлению потока, а также применение такого обратного градиента при движении печи против потока.

Теплодинамический метод (ТД) [5] представляет собой сочетание фронтального метода с ХТГ, во время которого анализируемая смесь в первом (горизонтальном) варианте метода непрерывно вводится в кольцевую (незамкнутую) колонку, вдоль которой непрерывно перемещается короткая печь с отрицательным градиентом. В результате накапливаемые перед печью разделенные в температурном поле вещества периодически выводятся из колонки в детектор. Количество нанесенного вещества определяется по средней концентрации за время одного цикла. Во втором (вертикальном) варианте метода применяют циркуляционную установку с двумя колонками, соединенными на входе и выходе 4-ходовыми кранами, вдоль колонок периодически перемещаются печи с градиентом температуры. Смесь непрерывно подается в систему, а циркуляция позволяет неограниченно увеличивать длину слоя. Хроматограммы, регистрируемые катарометром, находящимся в циркуляционной системе, фиксируют накопление газа (с увеличением циклов) вплоть до появления высокой концентрации.

Предложен метод многократного термоадсорбционного концентрирования (МТАК) [2, 6], в котором поочередно осуществляют нагрев (десорбцию) пробы с последующим ее охлаждением (сорбцией). В каждом таком акте происходит концентрирование определяемого вещества в отношении коэффициентов Генри в охлажденном и нагретом состояниях.

На основе принципов ХТГ были разработаны первые отечественные лабораторные и промышленные приборы [7] (ХТ-2М, ХТП, ХТГ, ТДУ и др.), позволявшие при низкой чувствительности используемых тогда детекторов определять концентрации газов для решения задач нефтехимии и геохимической разведки. Аппаратурное развитие метод ХТГ получил в работах зарубежных авторов.

Проявительные варианты хроматографии [8, 9]. К вариантам хроматографии, упрощающим систему детектирования [9], относятся вакантная [10], дифференциальная (концентрационная) [11], ступенчатая [12], итерационная [13] и обращенная [14]. В вакантной хроматографии через хроматографическую колонку непрерывно пропускают смесь определяемых веществ в потоке газа-носителя. После достижения в колонке стационарного состояния в поток на входе вводят порцию газа-носителя. В результате через слой сорбента по колонке начинают перемещаться области, свободные от компонентов анализируемой смеси – вакансии. Хотя фактического разделения компонентов смеси не происходит, число вакансий, их времена удерживания и величина сигнала соответствуют концентрации этих компонентов. Аналогичная хроматограмма наблюдается в дифференциальной

хроматографии, когда вместо инертного газа вводят смесь известного, отличающегося состава. Величина пиков характеризует отклонение концентрации подаваемой смеси от концентрации исходной смеси. Эти методы не получили широкого распространения, однако они могут быть использованы для простого и надежного контроля производственных процессов.

Хроматография без газа-носителя [15]. Известные варианты хроматографии (проявительный, фронтальный, вытеснительный) разработаны применительно к разбавленным смесям. Вся теория газовой хроматографии сформулирована в рамках теории бесконечно разбавленных растворов. Хроматография, протекающая при концентрациях компонентов, приближающихся к атмосферному давлению газа в колонке, относится к так называемой «хроматографии без газа-носителя» (ХБГН) [16–19].

Разделение в ХБГН означает обогащение; кроме того, происходит изменение скорости потока в образующихся зонах. Получена связь состава анализируемой смеси с временами удерживания зон и высотами ступеней. Разработано несколько вариантов расширения проявительного, дифференциального, теплодинамического методов с учетом особенностей ХБГН, позволяющих увеличить точность, чувствительность и скорость анализа. При определении примесей He, Ne и N₂ в воздухе достигнута чувствительность определения гелия 10–6%. На этом принципе основан выпускавшийся ОКБА хроматограф Луч [20]. Выпущено более сотни таких хроматографов.

Хромареография (ХР) [21] использует особенности методов ХТГ и ХБГН, такие как изменение температуры и скорости потока. Волну скоростей организуют с помощью продуваемого сорбирующегося газа и температурного поля. Когда вдоль колонки перемещают последовательно соединенные электропечь и холодильник, вследствие изменения адсорбируемости газа-носителя возникает движущаяся волна скоростей потока с направлением градиента, противоположным перемещению печи (скорость уменьшается по ходу движения). Легкие компоненты смеси накапливаются и распределяются вблизи своих характеристических мест. Определяемые компоненты можно вводить либо дискретно, либо подавать непрерывно с газом-носителем. Метод использован для обогащения в 30 раз аргона в азоте.

Хромадистилляция. В хромадистилляции (ХД) в потоке газа-носителя протекают многократные процессы конденсации и испарения компонентов анализируемой смеси. Сущность метода заключается в проведении дробной дистилляции в хроматографических условиях. Можно также считать, что ХД представляет собой хроматографию, в которой в качестве неподвижной фазы используют лишь компоненты разделяемой смеси и их растворы. ХД осуществляют при использовании набивных колонок, заполненных инертным носителем (стеклянными или металлическими шариками), либо кварцевых капиллярных колонок без неподвижной фазы. Существует два метода, обеспечивающих конденсацию смеси: термический и ограничительный.

В термическом варианте [22–24] создают неподвижное температурное поле с отрицательным градиентом. Компоненты смеси, испаряясь при высоких температурах, переносятся потоком газа-носителя в область более низких температур

и конденсируются. При каждом акте испарения и конденсации в соответствии с законами перегонки происходит обогащение газовой фазы более летучими компонентами, а жидкой фазы – менее летучими. Многократное повторение этих актов приводит к полному разделению смеси на примыкающие друг к другу зоны чистых компонентов. Хроматограмма (хромадистограмма, ХДГ) при этом имеет ступенчатый вид, а величина сигнала отвечает максимальной концентрации насыщенного пара над чистой жидкостью при температуре на конце колонки.

Второй вариант ХД [25–27] позволяет осуществлять процесс в изотермических условиях. В колонку до ввода смеси вносят некоторое количество летучего компонента, превосходящего по летучести все компоненты смеси, так называемый «ограничитель». При продувании инертного газа освобождающаяся от жидкого ограничителя на замыкающем фронте часть слоя занимается компонентами смеси. При этом происходит их конденсация (или растворение в ограничителе). Многократное повторение актов испарения и конденсации при движении по слою приводит к полному разделению смеси.

Промежуточное место между традиционной ГХ и ХД занимает предложенная авторами работ [27, 28] так называемая «хроматография паров, близких к насыщенному» (ХПБН). Как и в обычной хроматографии, процесс ХПБН протекает на неподвижной фазе или адсорбенте, однако поскольку при этом наносятся большие дозы определяемых веществ (вводят жидкость), в неподвижной фазе создаются их большие концентрации. Давление сорбатов в газовой фазе приближается к насыщенному, а относительное давление P/P° близко к 1. Характерной особенностью ХПБН является то, что при P/P° , близком к 1, изотермы сорбции становятся вогнутыми, соответствуют адсорбции при капиллярной конденсации. Хромадистилляции на инертном носителе отвечает случай предельно вогнутой изотермы – вертикальные прямые, параллельные оси ординат.

Хромадистилляция при постоянной температуре и неподвижном градиенте температуры. После получения авторских свидетельств на метод [22, 25] были опубликованы работы, посвященные экспериментальным доказательствам и подтверждениям основных принципов и особенностей метода [28–30]. На примере анализа смеси углеводов показано, что в пределах зоны ступеней на ХДГ сигнал детектора соответствует давлению насыщенного пара разделенных компонентов. Хроматографическим анализом проб, отобранных во время выхода ступеней, подтверждена их чистота. Высоты ступеней соответствуют упругостям паров чистых веществ. В условиях равновесия из уравнений материального баланса на границах зон получены уравнения, связывающие объемы удерживания границ зон на ХДГ с исходным составом, доказана возможность проведения количественных расчетов по ширине ступеней. Выведены соотношения, устанавливающие условия полного разделения в режиме ограничительной ХД. Вопросы теории равновесной и неравновесной ХД рассмотрены в работах [31, 32]. Показано, что размывание стационарного фронта не выходит за пределы размывания, определяемого инерционностью системы детектирования.

Для понимания механизма процесса ХД изучено распределение жидкости на слое в визуальных опытах на стеклянной колонке. После растекания и распреде-

ления дозируемой жидкости устанавливается равномерное распределение (примерно 0.05 мл жидкости в единице объема колонки) вне зависимости от типа вещества, скорости потока и диаметра частиц. Визуальные измерения позволили, используя специфику ХД, создать ряд упрощенных методов анализа, детектирования и определения физико-химических характеристик чистых веществ и реальных растворов (упругости паров чистых веществ, молекулярной массы, распределения по температурам кипения и коэффициентов активности) [33–37]. Эти методы включают измерения скорости движения замыкающего фронта [38, 39], массы жидкости в колонке [40], температуры слоя [41], перепада давления по колонке [42], удерживания хроматографируемых компонентов [43].

Использование капиллярной ХД в сочетании с детектором по плотности [44] позволило разработать наиболее точный метод определения упругости пара индивидуальных веществ, обеспечивающий подтверждение достоверности опубликованных данных. Сочетание данных, полученных этим методом и методом капиллярной ХД с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), обеспечило возможность определения низких значений упругости пара [45] (10⁻³–10⁻⁴ мм. рт. ст.) и достоверной оценки опубликованных данных. Осуществлено сочетание ХД и хромато-ХД с масс-спектрометрией с фотоионизацией при атмосферном давлении (МС-ФИАД) [46]. Показано, что такой способ обеспечивает наиболее полное разделение компонентов на ХДГ. Сочетание капиллярной ХД с МС-ФИАД обеспечило возможность сравнительной оценки качества образцов этанола различного происхождения [47].

Хроматермодистилляция. В хроматермодистилляции (ХТД) [48] реализовано сочетание ХД с ХБГН и ХТГ. На колонку с продольным градиентом (как в термической ХД), не продуваемую газом-носителем (как в ХБГН), наносят анализируемую смесь и надвигают с определенной скоростью печь с максимальной температурой (как в ХТГ). В горячей части колонки происходит испарение компонентов смеси, нарастание давления до атмосферного и перемещение компонентов по слою в область более низких температур, где происходит их конденсация. Многократное повторение этих операций в процессе движения температурного поля вдоль колонки приводит к полному разделению компонентов смеси, которое подтверждается отбором проб для хроматографического анализа.

Высокотемпературное разделение и разгонка нефтепродуктов методом хромадистилляции. Возможности высокотемпературной разгонки нефтепродуктов изучены при использовании как набивных, так и капиллярных колонок. В первом случае величина дозы составляет около 1 мл, во втором – микролитры. При этом снижается температура выделения компонентов по сравнению с перегонкой (происходит испарение, а не кипение) и по сравнению с хроматографией (отсутствует разбавление в неподвижной фазе). Это подтверждается при сопоставлении результатов анализа фракции нефти [49, 50] капиллярной ХД (на медном капилляре 5 м × 0.2 мм при температуре конца колонки 135 °С) и хроматографией на капиллярной колонке с программированием температуры от 150 до 275 °С. В хроматографии наблюдали пики *n*-алканов C14–C26, а в ХД – ступени алканов в более широком интервале C18–C31 при более низкой температуре опыта.

Дальнейшее расширение диапазона определяемых компонентов возможно с применением программирования температуры во время проведения ХД. Эта задача решается с помощью ХД-разгонки (ХДР) нефтепродуктов по температурам кипения [51–53]. Метод реализован на стандартном хроматографе, в котором начальный участок колонки для ХД помещен в испаритель, а выход колонки находится в термостате с возможностью программирования температуры от 0 до 500 °С. Получаемая ХДГ сложной многокомпонентной смеси уже, как правило, не содержит ступеней чистых веществ, а имеет вид монотонно ниспадающей кривой. Возникает проблема определения на ХДГ температур кипения выделяющихся фракций и фактической температуры на слое. Используя уравнение Клаузиуса-Клапейрона, связывающее упругость пара вещества с температурой опыта (T, K), и правило Трутона, связывающее теплоты испарения с температурой кипения (T_k), получены две градуировочные зависимости для сигнала детектора ($\ln h - T_k/T$) и для температуры на слое от времени (τ) [$T(t, ^\circ C) - \tau$]. В результате обработки большого числа литературных и экспериментальных данных удалось обосновать экстраполяцию первого графика для достаточно широкого диапазона углеводородов (вплоть до n -алкана C_{100}).

На основе метода ХДР во ВНИИХроме по заданию ВНИИНП в начале 90-х годов разработан и изготовлен опытный образец прибора для разгонки нефтепродуктов. Для определения начала кипения фракций (начиная от изооктана) предусмотрено предварительное охлаждение термостата с помощью криогенной системы с жидким азотом, а также использование в качестве ограничителя бутана. Не элюирующиеся из колонки фракции (остаток) определяют по результатам их окисления кислородом до CO_2 с последующим хроматографическим определением его катарометром [54]. В традиционных методах разгонки по Энглери (на аппаратах ЛАФС и АРН с вакуумной разгонкой, соответственно) требуется для анализа от 100 мл до 3 л нефтепродукта, а продолжительность анализа достигает нескольких суток. В методе ХДР величина пробы снижается до 0.1 мл или нескольких микролитров, а для выполнения анализа необходимо не более 1–3 ч. Благодаря гибкости метода ХДР, за счет изменения условий опыта можно получить результаты, необходимые для заводской практики, соответствующие однократной перегонке или эквивалентные разгонке с числом теоретических тарелок 10–100. В отличие от хроматографической имитированной дистилляции результаты ХДР ближе к традиционным методам, так как отсутствует неподвижная фаза, приводящая к разделению азеотропов и искажению результата.

Определение примесей методом хромадистилляции. Основные преимущества методов ХД для определения примесей связаны с возможностью ввода больших проб и с концентрированием примесей. Разработано два метода анализа – прямой и косвенный (связанный с предварительной экстракцией примесей из пробы). Особенности протекания процессов ХД, связанные с влиянием растворителя при вводе больших проб в капиллярную колонку, подробно изложены в обзоре [55]. Практические работы относятся к определению примесей в углеводородных системах, нефтепродуктов в воде на уровне ПДК, виноматериалах [56–64].

В косвенных методах примесь накапливается на замыкающем фронте основного компонента в результате многократного дозирования. Применение ХД после экстракции нефтепродуктов гексаном (как растворенных, так и присутствующих в капельном виде) позволяет исключить потери легких компонентов при упаривании в стандартном методе. Чувствительность анализа сточных вод (0.1 мг/л) лимитируется примесями в растворителе.

В прямых вариантах ХД выделение и обогащение более легких примесей происходит на переднем фронте основного компонента. В реальных растворах, как правило, встречающихся при определении примесей в воде, коэффициент активности облегчает выделение определяемых веществ, кроме того, ПИД не детектирует воду. Установку собирают из двух последовательно соединенных колонок: для выделения и обогащения примесей методом ХД и хроматографической для их разделения. При анализе проб воды объемом 2 мл для искусственно приготовленной смеси примесей *n*-алканов C₆–C₈ минимально определяемая концентрация достигала 0.003–0.007 мг/л, что ниже ПДК для питьевой воды (0.3 мг/л) и для рыбохозяйственных водоемов (0.05 мг/л). Метод использовали для определения (а также для проверки литературных данных) растворимости углеводородов в воде и получения кривой разгонки бензина, присутствующего в воде. В некоторых случаях вода оказывается удобным экстрагентом для определения примесей в органических средах, например, 0.001 об. % бензола в октане. При анализе виноматериалов показана возможность обогащения примесей в зоне между двумя растворителями (этанолом и водой) [59], что позволяет сочетать возможности концентрирования прямого и косвенного методов.

Разработан способ анализа больших проб (до 500 мкл) для определения содержания следов органических соединений (полициклических ароматических углеводородов) и хлорорганических пестицидов [65], основанный на сочетании капиллярной ХД и капиллярной ГХ. Концентрационные пределы обнаружения составили 10–8–10–6 % (ПИД) и 10–10–10–8 % (детектор по захвату электронов). Предложен способ обнаружения 2,3,7,8-тетрахлорбензодиоксина в водных растворах на уровне 10–10 %, основанный на сочетании ХД с ГХ–МС [66].

Непрерывная хромадистилляция. В непрерывной ХД разделение осуществляют в вертикальной колонке с инертной насадкой, исходную смесь непрерывно подают в среднюю часть колонки, а газ-носитель поступает в колонку снизу. Метод реализован в двух вариантах: термическом (с продольным отрицательным градиентом температуры) и изотермическом (с подачей ограничителя в верхней части колонки) [67–70]. При стекании жидкой бинарной смеси по насадке после достижения равновесия на слое образуются неподвижные зоны: смеси и чистых компонентов (внизу менее летучего, а сверху более летучего). Получены уравнения внутреннего (на границах зон) и внешнего (на входе и выходе колонки) балансов, согласующиеся между собой и обуславливающие устойчивость процесса. Газ-носитель выходит из колонки с разделенными компонентами при концентрации насыщенного пара. В отличие от дистилляции, в непрерывной ХД разделе-

ние достигается не за счет кипения, а за счет испарения. В отличие от адсорбционных методов, нет необходимости перемещать по колонке адсорбент, что исключает опасность его истирания.

Заключение. Остановимся на ряде публикаций, которые дают представление о широком круге интересов А.А. Жуховицкого в области хроматографии. В самом начале своей научной карьеры А.А. Жуховицкий проводил исследования [71, 72] по динамике сорбции газа из потока слоем зернистого материала в соответствии с программой химической защиты от отравляющих веществ, результаты которых были использованы при разработке противогазов в период Великой Отечественной войны. Получено решение дифференциальных уравнений для случая линейной изотермы и линейной кинетики сорбции, вошедшее в учебники по математической физике [73].

Впервые в отечественной литературе приведен систематический обзор различных подходов к теории ГХ [74], затем включенный в монографию [1]. Вопросы размывания полос изложены первоначально на простейшем уровне на основе уравнения Эйнштейна для блуждания частиц. Массопередача для всех случаев кинетики (внешней и внутренней) охарактеризована эффективным коэффициентом диффузии. Рассмотрены три типа теорий ГХ (тарелок, скоростей и кинетическая), которые в рамках гауссовского пика сводятся к уравнению Ван-Деемтера для величины высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ) [75, 76].

В результате уточнения размывания пиков разграничена роль внешней и внутренней диффузии в уравнении Ван-Деемтера, рассмотрены варианты зависимости ВЭТТ от скорости потока газа-носителя [77, 78]. В хроматографическую практику введены понятия о критериях разделения пиков (эффективности, селективности, степени разделения) [79], дан анализ погрешности количественного определения в случае перекрытия и неполного разделения хроматографических пиков [80]. Выполнена серия работ по выявлению роли адсорбции на границах раздела фаз в газожидкостной хроматографии [81, 82], определению коэффициентов диффузии газовых смесей [83].

Разработаны хроматографические методы идентификации [84] и определения органических соединений [85, 86], применяемые в геологической разведке нефти и газа [87] и при решении прикладных задач в металлургии [88]. Исследованы теория и практика препаративной хроматографии и получение чистых веществ [89–91]. На основе предложенных методов А.А. Жуховицкий участвовал в разработке и внедрении новой отечественной аппаратуры [20, 92–95].

А.А. Жуховицкий – автор более 500 научных статей, пяти монографий, более 50 авторских свидетельств, являлся заслуженным деятелем науки и техники РСФСР и награжден (1977) международной медалью М.С. Цвета [96, 97]. Был неизменным участником всех всесоюзных конференций по хроматографии и многих международных симпозиумов [98, 99] (фото 2).

А.А. Жуховицкого можно по праву считать основоположником отечественной хроматографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. М: Гостоптехиздат, 1962. 442 с.
2. Жуховицкий А.А. // Успехи хроматографии (к 100-летию М.С. Цвета). М: Наука, 1972. С. 163.
3. Жуховицкий А.А., Золотарева О.В., Соколов В.А., Туркельтауб Н.М. // Докл. АН СССР. 1951. Т. 77. № 3. С. 435.
4. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М., Вагин Е.В., Шварцман В.П. // Докл. АН СССР. 1954. Т. 96. С. 303.
5. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М., Георгиевская Т.В. // Докл. АН СССР. 1953. Т. 92. № 5. С. 987.
6. Юсфин В.С., Григорьев Г.А., Жуховицкий А.А. // Изв. вузов. Черн. металлургия. 1970. № 11. С. 21.
7. Туркельтауб Н.М., Жуховицкий А.А. // Заводск. лаборатория. 1957. Т. 23. С. 1120.
8. Жуховицкий А.А., Березкин В.Г. // Журн. аналит. химии. 1967. Т. 22. № 11. С. 1651.
9. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. // Нефтехимия. 1962. Т. 2. № 6. С. 818.
10. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. // Докл АН СССР. 1962. Т. 143. С. 646.
11. Жуховицкий А.А., Шевцов В.Е., Шварцман В.П., Гельман Л.Г., Сазонов М.Л. // Заводск. лаборатория. 1966. Т. 32. С. 402.
12. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 144. С. 829.
13. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 150. С. 113.
14. Березкин В.Г., Жуховицкий А.А., Пахомов В.П., Старобинец Л.Л., Маркович З.П. Газовая хроматография. Тр. III Всесоюз. конф. ОКБА. 1966. С. 247.
15. Жуховицкий А.А. // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. № 5. С. 971.
16. Zhukhovitskii A.A., Sazonov M.L. // J. Chromatogr. 1970. Т. 49. Р. 153.
17. Жуховицкий А.А., Сазонов М.Л., Ротин В.А., Яновский С.М., Анваер Б.И. Газовая хроматография (памяти Н.М. Туркельтауба). М: Недра, 1970. С. 15.
18. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М., Шварцман В.П., Шляхов А.Ф. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 156. С. 654.
19. Zhukhovitskii A.A., Sazonov M.L., Gelman L.G., Schwarzman W.P. // Chromatographia. 1971. V. 4. P. 547.
20. Крылов Б.К., Воробьев А.Я., Климешов Г.К., Калмановский В.И., Томников А.П., Яшин Я.И., Жуховицкий А.А., Сазонов М.Л., Ракита Н.И., Морозова С.Н. Газовый хроматограф. А. с. № 232592 СССР (1967). Запатентован: Великобритания, патент № 1265036 от 27.10. 1969; патент Японии № 648472; патент Италии № 874036; ГДР 80827; ЧССР № 874036.
21. Жуховицкий А.А., Калмановский В.И., Канунникова Е.В., Новикова Л.Г., Сазонов М.Л., Шварцман В.П., Яновский С.М. А. с. № 507812 СССР // Б. и. 1976. № 11.
22. Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Шварцман В.П., Ревельский И.А., Милли В.Э.-В., Иоонсон В.А., Ахерма Х. А. с. № 536429 СССР // Б. и. 1976. № 43.
23. Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Шварцман В.П. / Хроматография (Итоги науки и техники). М: ВИНТИ, 1978. Т. 2. С. 49.

24. Zhukhovitskii A.A., Yanovskii S.M., Shvarzman V.P. // J. Chromatogr. 1976. V. 119. P. 591.
25. Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Шварцман В.П., Синельников А.В., Охотников Б.П., Ревельский И.А. А. с. № 600441 СССР // Б. и. 1978. № 12.
26. Жуховицкий А.А., Шварцман В.П., Яновский С.М. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 1. С. 76.
27. Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Шварцман В.П. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 6. С. 1442.
28. Жуховицкий А.А., Яновский С.М. // Заводск. лаборатория. 1981. Т. 47. № 2. С. 7.
29. Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Шварцман В.П., Ревельский И.А. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. С. 2954.
30. Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Шварцман В.П., Силаева И.А. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 4. С. 817.
31. Яновский С.М., Силаева И.А., Алкснис О.Н., Бирун Г.С. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 8. С. 2051.
32. Яновский С.М., Бирун Г.С., Пасторе Г.Л. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 8. С. 2057.
33. Кан Т.П., Яновский С.М., Жуховицкий А.А. // Заводск. лаборатория. 1978. Т. 44. № 11. С. 1310.
34. Бурова М.О., Яновский С.М., Жуховицкий А.А. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 4. С. 1017.
35. Кан Т.П., Силаева И.А., Шварцман В.П., Яновский С.М. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 2. С. 451.
36. Яновский С.М., Кан Т.П., Жуховицкий А.А. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 3. С. 737.
37. Жуховицкий А.А., Бурова М.О., Яновский С.М., Ревельский И.А., Бирун Г.С. А. с. № 699419 СССР // Б. и. 1979. № 43.
38. Жуховицкий А.А., Кан Т.П., Яновский С.М. А. с. № 1089513 СССР // Б. и. 1984. № 16.
39. Жуховицкий А.А., Хохлов В.Н., Кан Т.П., Яновский С.М. А. с. № 708219 СССР // Б. и. 1980. № 1.
40. Жуховицкий А.А., Кан Т.П., Яновский С.М., Корольков А.В., Калмановский В.И. А. с. № 787984 СССР // Б. и. 1980. № 46.
41. Жуховицкий А.А., Силаева И.А., Яновский С.М. А. с. № 742790 СССР // Б. и. 1980. № 23.
42. Берман А.М., Жуховицкий А.А., Яновский С.М. А. с. № 1018010 СССР // Б. и. 1983. № 18.
43. Кан Т.П., Жуховицкий А.А., Яновский С.М. А. с. № 1037173 СССР // Б. и. 1983. № 31.
44. Ревельский И.А., Зирко Б.И., Жуховицкий И.А., Караваева В.Г., Костяновский Р.Г., Курочкин В.К. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 9. С. 2308.
45. Ревельский И.А., Митрошков А.В., Подсобляев А.П., Егоров В.В., Костяновский Р.Г. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 790.

46. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Жуховицкий А.А., Костяновский Р.Г., Курочкин В.К. // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 1990. № 7. С. 24.
47. Яшин Ю.С., Ревельский И.А., Глазков И.Н., Тихонова И.Н., Вулых П.П. // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 11. С. 3.
48. Яновский С.М., Бирун Г.С., Жуховицкий А.А. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 7. С. 1813.
49. Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Алкснис О.Н., Соколов А.В. // Заводск. лаборатория. 1977. Т. 43. № 9. С. 1053.
50. Кан Т.П., Яновский С.М., Жуховицкий А.А. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 5. С. 1232.
51. Бурова М.О., Вигдергауз М.С., Жуховицкий А.А., Малинов Я.И., Смаль Л.И., Яновский С.М. // Заводск. лаборатория. 1983. Т. 49. № 12. С. 3.
52. Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Бурова М.О., Леонтьева С.А., Михайлов И.А., Никаноров Е.М., Юдович В.Б. А. с. № 1109632 СССР // Б. и. 1984. № 31.
53. Жуховицкий А.А., Охотников Б.П., Бурова М.О., Яновский С.М., Малинов Я.И., Ротин В.А., Якутина С.И. А. с. № 661330 СССР // Б. и. 1979. № 17.
54. Берман А.М. Хромадистилляционный метод определения фракционного состава нефтей и высококипящих нефтепродуктов. Дис... канд. хим. наук. М: ВЗИПП, 1990.
55. Яновский С.М. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 7. С. 1162.
56. Жуховицкий А.А., Охотников Б.П., Новикова Л.Г., Яновский С.М., Похвиснев Ю.В., Григорьев Г.А. А. с. № 654895 СССР // Б. и. 1979. № 12.
57. Жуховицкий А.А., Охотников Б.П., Яновский С.М., Бирун Г.С., Авгуль Т.В., Шварцман В.П. А. с. № 737828 СССР // Б. и. 1980. № 20.
58. Яновский С.М., Жуховицкий А.А., Алкснис О.Н., Шварц И.А. А. с. № 819715 СССР // Б. и. 1981. № 13.
59. Яновский С.М., Алкснис О.Н., Авкянц С.П., Черняга Б.С., Бирун Г.С., Охотников Б.П., Жуховицкий А.А. А. с. № 911328 СССР // Б. и. 1982. № 9.
60. Жуховицкий А.А., Охотников Б.П., Яновский С.М., Новикова Л.Г. // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 3. С. 545.
61. Яновский С.М., Жуховицкий А.А., Бурова М.О., Алкснис О.Н. // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. № 10. С. 1965.
62. Яновский С.М., Алкснис О.Н., Жуховицкий А.А. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 10. С. 1764.
63. Бирун Г.С., Немцев В.А., Бурова М.О., Хохлова А.Д., Яновский С.М. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 4. С. 731.
64. Яновский С.М., Жуховицкий А.А., Алкснис О.Н. Газовая хроматография в химии и нефтехимии. М: ИНХС АН СССР, 1985. С. 84.
65. Лазутин М.Г. Газохроматографическое определение следов органических токсикантов различной летучести в водных и органических растворах. Дис... канд. хим. наук. М: МГУ, 1999.
66. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Жуховицкий А.А., Костяновский Р.Г., Курочкин В.К. // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 1992. Т. 58. № 9. С. 13.
67. Малисова А.Д. Непрерывный метод разделения жидких смесей на основе хромадистилляции. Дис... канд. хим. наук. М: МГУ, 1984.

68. Жуховицкий А.А., Шварцман В.П., Яновский С.М., Малисова А.Д. А. с. № 775689 СССР // Б. и. 1980. № 40.
69. Жуховицкий А.А., Малисова А.Д., Яновский С.М., Шварцман В.П. А. с. № 868585 СССР // Б. и. 1981. № 36.
70. Жуховицкий А.А., Малисова А.Д., Яновский С.М., Шварцман В.П. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 433.
71. Жуховицкий А.А. Адсорбция газов и паров. М: ГОН-ТИ, 1937.
72. Жуховицкий А.А., Забежинский Я.В., Тихонов А.Н. // Журн. физ. химии. 1945. Т. 19. № 6. С. 253.
73. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М: Наука, 1966.
74. Жуховицкий А.А. // Успехи химии. 1959. Т. 28. С. 1201.
75. Жуховицкий А.А., Пецев Н. Основы на газовата хроматография. София: Софийский университет "Климент Охридски", 1969.
76. Жуховицкий А.А., Анваер Б.И., Яворовская С.Ф. // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. С. 1378.
77. Виноградова Л.М., Вяхирев Д.А., Жуховицкий А.А. // Журн. физ. химии 1967. Т. 41. № 1. С. 233.
78. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М., Селенкина М.С. // Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР. 1963. Т. 13. С. 216.
79. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. // Успехи химии. 1961. Т. 30. № 7. С. 877.
80. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. // Заводск. лаборатория. 1958. Т. 24. № 7. С. 796.
81. Жуховицкий А.А., Сазонов М.Л., Лунский М.Х., Вяткин А.Ф. // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. С. 748.
82. Бурова М.О., Лунский М.Х., Жуховицкий А.А. // Заводск. лаборатория. 1973. Т. 39. С. 1194.
83. Жуховицкий А.А., Ким С.Н., Бурова М.О. // Заводск. лаборатория. 1968. Т. 34. С. 144.
84. Анваер Б.И., Жуховицкий А.А., Литовцева И.И., Сахаров В.М., Туркельтауб Н.М. // Журн. аналит. химии. 1964. Т. 19. С. 178.
85. Литвин Е.Ф., Жуховицкий А.А. / Физические и физико-химические методы анализа органических соединений (Проблемы аналит. химии. Т. 1). М: Наука, 1970. С. 3.
86. Айнштейн А.А., Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. // Журн. аналит. химии. 1966. Т. 21. С. 737.
87. Туркельтауб Н.М., Жуховицкий А.А. // Геология нефти. 1957. № 2. С. 54.
88. Жуховицкий А.А., Гугля В.Г., Соколов Д.Н., Анваер Б.И. // Журн. Всесоюз. хим. общества им. Д.И. Менделеева. 1971. Т. 16. С. 565.
89. Алексеева К.В., Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. // Нефтехимия. 1962. Т. 2. № 6. С. 934.
90. Алексеева К.В., Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. // Химия и технология топлив и масел. 1962. № 4. С. 60.
91. Литяева З.А., Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. // Нефтехимия. 1965. Т. 5. № 4. С. 596.

92. Дацкевич А.А., Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. (Тр. I Всесоюз. конф. по газовой хроматографии). М: АН СССР, 1960. С. 213.
93. Гугля В.Г., Коробейник Г.С., Жуховицкий А.А. // Заводск. лаборатория. 1978. Т. 44. № 5. С. 539.
94. Крылов Б.К., Калмановский В.И., Припоров Ю.В., Яшин Я.И., Жуховицкий А.А., Сазонов М.Л., Галаева А.П. Газовый хроматограф. А.с. № 321749 СССР (1970).
95. Жуховицкий А.А., Селенкина М.С., Туркельтауб Н.М. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 5. С. 993.
96. A. Zlatkis, L.S. Ettre, G. Dijkstra. Advances in Chromatography. 1977. P. 16.
97. Ettre L.S. 1963–1988: 25 лет Международного симпозиума «Успехи хроматографии». Advances in Chromatography, 1988. Материалы 25 ежегодного межд. симп. в Минеаполисе. 29 авг.– 1 сент. 1988. // J. Chromatogr. 1970. V. 468. P. 1.
98. Zhukhovitskii A.A. 75 years of chromatographya historical dialogue. 1979. P. 467.
99. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. (редакторы перевода). Газовая хроматография. Тр. III Межд. симп. по газовой хроматографии в Эдинбурге. М: Мир, 1964.

4.3. Константин Васильевич Чмутов

Коломиец Л.Н.

К.В. Чмутов - выдающийся ученый физико-химик, основатель и первый председатель Научного совета АН СССР по хроматографии, основатель и руководитель Лаборатории хроматографии в Институте физической химии АН СССР.

Константин Васильевич Чмутов родился 8(21) марта 1902 г. в Москве в семье врача. В 1905 г. семья Чмутовых переехала в г. Бежицк Брянской губернии. Там в 1919 г. К. В. Чмутов окончил мужскую гимназию и сразу поступил на работу на завод «Красный профинтерн», на котором работал сначала рабочим, а затем лаборантом в химической лаборатории. Именно в этой лаборатории у него возник интерес к исследовательской работе, он приобрел навыки и умение работать своими руками, которые явились основой мастерства молодого ученого.



Рис. 4.3.1.

На заводе К.В. Чмутов проработал более трех лет, а в 1923 г. был направлен на учебу в Московский электротехнический институт, откуда перевелся на второй курс химического факультета МВТУ. Здесь молодой студент начал заниматься научной работой под руководством талантливого ученого профессора Николая Александровича Шилова, что на всю жизнь сформировало круг его интересов и круг близких людей. В этой среде возникла и окрепла его дружба с Михаилом Михайловичем Дубининым, Константином Васильевичем Астаховым, Лидией Карловной Лепинь и др.

Первая печатная работа К.В. Чмутова по адсорбционным свойствам углей была опубликована в 1926 г. После окончания института в 1928 г. он занял должность преподавателя на кафедре неорганической химии МВТУ. В 1932 г. К.В. Чмутов перешел на работу в Военную академию химической защиты на кафедру, возглавляемую М.М. Дубининым. В 1936 г. без защиты К.В. Чмутову была присуждена ученая степень кандидата химических наук, а в 1940 г. он защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук и был утвержден в ученом звании профессора. В 1943 г. К.В. Чмутов был назначен начальником кафедры коллоидной химии академии и занимал эту должность до 1950 г. В течение 22 лет он успешно сочетал исследовательскую и преподавательскую работу. С 1951 г. до конца жизни К.В. Чмутов работал в Институте физической химии АН СССР, около десяти лет был заместителем директора института. В 1953 г. его избрали членом-корреспондентом АН СССР. Под руководством К. В. Чмутова было защищено 6 докторских и 40 кандидатских диссертаций. Он автор и соавтор шести книг и около 450 статей.

Со дня основания Комиссии по хроматографии, ставшей затем Научным советом по хроматографии АН СССР, К.В. Чмутов бессменно руководил этой организацией, объединившей всех хроматографистов страны и установившей широкие международные связи.

Около 20 лет К. В. Чмутов был членом редколлегии и заместителем главного редактора «Журнала физической химии», членом редколлегии международного журнала «*Journal of Chromatography*». Большую работу он вел в обществе «Знание» и во Всесоюзном химическом обществе им. Д.И. Менделеева.

К.В. Чмутов был разносторонним ученым, приложившим свой талант к развитию ряда направлений физической химии, но основные его научные интересы сосредоточились на изучении и использовании процессов сорбции и хроматографии. По существу, этими двумя проблемами он занимался всю свою творческую жизнь.

Начав свою исследовательскую работу в 20-е годы в научной школе выдающегося физикохимика Н.А. Шилова, К.В. Чмутов прежде всего выполнил ряд работ, которые составили основу учения о поверхностных окислах угля. К 1930 г. Н. А. Шилов и К. В. Чмутов сформулировали представления об активном угле как о сорбенте с различными поверхностными окислами, которые после гидратации приобретают свойства ионообменных функциональных групп. Было выявлено существование трех типов поверхностных окислов. Первый тип устойчив при обычной температуре и малом давлении кислорода; в воде он переходит в соединения основного характера, гидроокислы способны обмениваться на анионы солей. Второй тип устойчив также при обычной температуре, но при больших давлениях кислорода (до 3 атм.) он характеризуется амфотерными химическими свойствами в водной среде. Третий тип получается при нагревании до 300–700° С; его гидрат можно рассматривать как гидроксильный радикал, способный к обменному поглощению катионов из водных растворов.

В тот же ранний период исследования К. В. Чмутова внесли большой вклад в формулирование и развитие представлений о молекулярно-ситовом действии мелкопористых сорбентов. Обсуждение полученных результатов привело

к идее о том, что в результате того, что в активном угле имеются поры различных размеров, и возникают в результате этого стерические затруднения, более крупным молекулам становится недоступной часть мелких пор.

К. В. Чмутов через всю жизнь пронес умение и глубокий интерес к постановке тонких, остроумных и изящных физико-химических экспериментов. В написанной в 1937 г. монографии «Техника физико-химического исследования» он отразил самый современный в то время научный уровень постановки эксперимента, описал технику и методы проведения исследований при высоких и низких температурах, в вакууме, возможности использования электронных приборов, приемы стеклодувных работ, фотографирование и т. д. Книга трижды переиздавалась, а в 1957 г. была выпущена также в Чехословакии, Румынии, Польше. В дальнейшем К. В. Чмутов опубликовал около 100 научных работ, посвященных технике физико-химического эксперимента.

В 1951 г. К. В. Чмутов возглавил организованную им в Институте физической химии лабораторию хроматографии, преобразованную в 1974 г. в Отдел хроматографии, которым он бессменно руководил до конца жизни. С 1950 г. начинается плодотворная работа К. В. Чмутова в области хроматографии и ионного обмена. Однако в этот период своей деятельности К. В. Чмутов занимался и другими исследованиями. Так, с 1945 по 1961 г. им выполнены работы в области диффузии неэлектролитов, цветной фотографии, электронно-микроскопического исследования коллоидных частиц.

Но основное направление работ К. В. Чмутова с 50-х годов — это хроматография. Фундаментальные исследования равновесия, кинетики, динамики сорбции и хроматографии на цеолитах и ионитах были подчинены главной идее — интенсификации хроматографических процессов и внедрению их в практику. К. В. Чмутов сконцентрировал основное внимание на препаративном и промышленном применении хроматографии в условиях интенсивного ведения процессов при больших нагрузках, температурах, скоростях. При этом исследования проводились К. В. Чмутовым с сотрудниками по ряду параллельных направлений.

В области адсорбционной хроматографии в связи с решением проблем использования цеолитов и других минеральных адсорбентов в жидкофазных процессах очистки и разделения углеводов изучалось сорбционное и хроматографическое поведение органических растворителей на минеральных сорбентах. Прежде всего, были значительно улучшены методы исследования адсорбционных характеристик систем, что достигалось за счет создания оригинальных замкнутых систем, включающих в себя смеси растворителей, сорбент и проточные ячейки для рефрактометрических и интерферометрических измерений. При этом были значительно расширены возможности изучения температурных зависимостей и впервые получены надежные экспериментальные данные для большого числа систем на адсорбентах с поверхностью различной химической природы и пористой структуры.

На основании изучения динамики сорбции в колонках был предложен быстрый хроматографический метод расчета изотерм адсорбции по выходной кривой для всего интервала концентраций. На получение экспериментальных данных по этому методу требуется примерно в 10 раз меньше времени, чем

при обычных статистических методах. Кроме того, значительно расширяется температурный диапазон измерений. Выявленная связь кинетических и равновесных характеристик позволила сформулировать практические рекомендации по режиму очистки нефтепродуктов.

Много внимания в работах К.В. Чмутова уделено изучению ионообменного равновесия на синтетических смолах и ионообменных сорбентах различных типов. Изучение поглощения многозарядных ионов из растворов комплексонов показало, что изотерма сорбции имеет сложную S-образную форму, вследствие чего нередко наблюдаются хроматографические пики сложной формы. Выяснено, что причина этого заключается в выделении ионов водорода при реакции комплексообразования катиона с комплексонами типа ЭДТА.



Рис.4.3.2. К.В. Чмутов с сотрудниками лаборатории. Слева направо: А.Я. Пронин, Л.В. Шепетюк, Н.Н. Маторина, К.В. Чмутов, П.П. Назаров, О.Г. Ларионов.

К.В. Чмутов с сотрудниками разработал метод непрерывной хроматографии на кольцевых вращающихся колонках. В результате был создан лабораторный хроматограф, позволяющий изучать процессы непрерывного препаративного разделения жидких смесей в условиях переменных нагрузок сорбента. Созданы способы расчета непрерывного разделения, основанные на использовании теории теоретических тарелок. На основе этого метода разработаны оригинальные способы непрерывного разделения солей меди и мышьяка, никеля и кобальта. Принцип этого метода может быть использован для осуществления разделения самых различных систем.

К.В. Чмутов успешно развивал и другие направления. Среди них можно выделить разработку адсорбционно-комплексобразовательного метода с использованием колонки с адсорбентом, способным удерживать на своей поверхности реагенты и продукты их реакции с различными катионами металлов. Метод

нашел применение, в частности, для очистки люминофоров от примесей.

Особенно следует отметить роль К. В. Чмутова в популяризации хроматографии: две научно-популярные брошюры по хроматографии, опубликованные в 1966 и 1978 гг., статьи в журналах «Наука и жизнь» и др. привлекли внимание к несомненным достоинствам хроматографического метода.

Отличительными чертами К. В. Чмутова как ученого были исключительное трудолюбие и научная добросовестность, умение работать с молодежью, исключительно высокое экспериментальное мастерство, умение считаться с чужими мнениями и взглядами. Ему был присущ комплекс лучших человеческих качеств: благородство, неизменная доброжелательность, скромность, принципиальность, высокая гражданственность.

Круг интересов К. В. Чмутова был исключительно разнообразным: литература, поэзия, искусство, фотография. Он все умел и любил делать собственными руками. Была удивительно душевной та атмосфера оптимизма, юмора и теплоты, которая неизменно создавалась вокруг Константина Васильевича. Особое очарование придавало ему умение в самых, казалось бы, неожиданных случаях написать юмористические стихи, нередко с прекрасным научным подтекстом, нарисовать дружеский шарж или карикатуру, отражающие самое существо человека или ситуации. К. В. Чмутов был добрым и внимательным человеком, никогда не жалевшим ни времени, ни усилий, чтобы помочь другим. Высокая одухотворенность — вот что было, пожалуй, главным в его облике, действиях и поступках.

Когда в 1978 г. отмечалось 75-летие открытия хроматографии, К.В. Чмутов произнес всем запомнившиеся слова: «Период бурного прогресса хроматографии совпадает с периодом творческой зрелости большого числа талантливых ученых, и он во многом был результатом их активной деятельности по развитию хроматографии. Хотя главной наградой для каждого хроматографа является сама возможность работать в такой прекрасной области, как хроматография, нельзя не помнить о тех, кто отдал свой талант, энергию, время развитию самой хроматографии и ее использованию для решения проблем, стоящих перед человеческим обществом». Все это в полной мере справедливо в отношении К.В. Чмутова.

Скончался К. В. Чмутов 29 мая 1979 г. Замечательный ученый, оставивший после себя многих учеников и последователей, идеи, наблюдения и факты, большой и скромный таким останется в истории науки и в памяти тех, кто его знал - Константин Васильевич Чмутов.

18—22 марта 2008 г. в Москве в подмосковном пансионате «Клязьма» состоялся Всероссийский симпозиум «Современные проблемы хроматографии», организованный Российской академией наук. Симпозиум был посвящен столетию со дня рождения крупного ученого в области адсорбции и хроматографии, чл.-корр. АН СССР Константина Васильевича Чмутова (1902-1979 гг.). В работе симпозиума приняли участие 150 человек из 16 городов РФ, а также из дальнего и ближнего зарубежья. В пленарном докладе О.Г. Ларионова, А.И. Калиничева и Л.В. Шепетюк были подробно описаны основные направления научной и организационной деятельности К.В. Чмутова.

**4.4. Мария Семеновна Шрайбер
и Татьяна Борисовна Гапон – первые женщины-хроматографисты**

Рыбакова Е.В.

В данной статье изложены биографии двух ученых женщин, которые были первыми в хроматографии - Марии Семеновны Шрайбер и Татьяны Борисовны Гапон. Их судьбы в чем-то схожи: свои научные работы в хроматографии обе сделали, когда были аспирантками и работали под началом у выдающихся физикохимиков (Н.А.Измайлова и Е.Н.Гапона), обе в числе авторов новых хроматографических методов и об обеих практически нет биографических сведений.

Первой в мире женщиной, сделавшей открытие в хроматографии, является Мария Семеновна Шрайбер (11.09.1904—1992), к.фарм.н, ст.н.с. Харьковско-го научно-исследовательского химико-фармацевтического института. Вместе с д.х.н. Н.А.Измайловым они придумали новый метод, который впоследствии получил название тонкослойной хроматографии (ТСХ).

Круг научных интересов Н.А. Измайлова был настолько широк, что очень трудно выделить главное направление, но все же исследование адсорбционных процессов и путей их практического применения в 30-е годы было одним из основных. Его научная и педагогическая деятельность связана с Харьковским университетом (ХГУ) и Институтом экспериментальной фармации, в последнем он применял методы физико-химического анализа к различным фармацевтическим препаратам. Вполне вероятно, что публикации статей В.Стикса и Э.Ледерера в 1936 году подтолкнули его использовать хроматографический метод у себя в лаборатории [1,2]. В это время среди сотрудников Н.А. Измайлова числилась Мария Семеновна Шрайбер, которая проходила стажировку в Институте экспериментальной фармации. Она закончила в 1926 г. Винницкий химико-фармацевтический техникум по специальности фармацевт. Проработав несколько лет в аптеках, решила заниматься наукой и в 1933 году поступила в аспирантуру Харьковского фармацевтического института. Как она писала впоследствии: «Работая в области фармацевтического анализа, мы обнаружили, что т.н. галеновые препараты (настойки, экстракты и др.) из-за отсутствия методов анализа не контролируются» [3]. Свой выбор Шрайбер и Измайлов остановили на методе М.С. Цвета, и с помощью колоночной хроматографии количественно разделяли и по люминесценции определяли ряд алкалоидов. Но колоночный метод их не устроил – разделение было длительным, требовался значительный расход материалов и для качественного экспресс-анализа он не годился. «В результате ряда экспериментов был разработан метод хроматографического адсорбционного анализа... в тонком слое адсорбента, при применении одной капли вещества» [3]. В итоге в 1938 году в журнале «Фармация» вышла статья Измайлова и Шрайбер, которая дала начало новому направлению в хроматографии [4]. В статье авторы ссылаются на Ледерера и Стикса, а также на другие публикации 1935—1937 гг. по использованию колоночной хроматографии, включая и работу их коллег из Харьковского политехнического института. Одной из будущих целей исследования в статье было «детально разработать дальнейшее

применение капельно-хроматографического анализа...» [3]. А идея была такова: «Характер флуоресценции был до того ярок и специфичен для каждой настойки, что мы решили это свойство использовать для экспресс-анализа в условиях аптеки. Для этой цели мы скопировали полученные зоны на бумагу и раскрасили их. Эти красочные картины могли служить в качестве «шкал» для идентификации настоек... В дальнейшем предполагалось создание постоянных справочных пособий качественного определения галеновых препаратов с применением цветных фотографий...». Вскоре после выхода статьи Мария Семеновна защитила диссертацию по теме «Химическая и биологическая оценка ревеня, культивируемого в Украине» (1939) и получила степень кандидата фармацевтических наук. До 1941 года она продолжала работу по исследованиям галеновых препаратов.

После начала войны М.С.Шрайбер эвакуировалась вместе с институтом и опытным производством в г. Фрунзе, где работала в должности старшего научного сотрудника в фармакоаналитической лаборатории (1943—1945 гг.). Мария Семеновна с коллегами занималась разработкой и производством лекарственных препаратов для нужд фронта: Строфантин для инъекций, Витамин В из дрожжей, а также абсорбционной технологией получения опия с применением местной глины как сорбента, а также помогала контрольно-аналитическим лабораториям Киргизской ССР. Во время войны Харьков был сильно разрушен, и требовались колоссальные усилия, чтобы восстановить лаборатории и продолжить научные работы. Тем не менее, с 1945 года в ХНИХФИ начинается широкое изучение адсорбционных процессов с целью создания технологии выделения веществ из природных объектов. В частности, были разработаны методы выделения ряда алкалоидов из растительных экстрактов. С 1946 года институт перешел в ведение Министерства здравоохранения СССР и стал головным НИИ фармацевтической отрасли. Мария Семеновна работала в институте до 1975 г. и посвятила себя применению аналитических методов в фармализе. Ею были разработаны 50 фармакопейных статей; 90 республиканских технических условий на препараты ХНИХФИ. Свой опыт и знания передавала своим ученикам Беликову В.В. и Царенко Н.Я., которые успешно защитили кандидатские диссертации. В этих работах были продолжены исследования по применению бумажной, тонкослойной и колоночной хроматографии по контролю качества лекарственного растительного сырья и фитопрепаратов. Ее ценили коллеги за высокий профессионализм и энциклопедические знания.

Аналогично первым работам М.С.Цвета, новый метод хроматографии, предложенный Измайловым и Шрайбер, никто из отечественных ученых не стал развивать – идею подхватили за рубежом. Уже в 1941 году со ссылкой на их статью вышла работа В.Кроуе [3]. Широкую известность открытию Измайлова и Шрайбер принесла монография Эгона Шталя [5], переведенная и изданная издательством Мир в 1965 году. В главе «История развития хроматографии в тонких слоях» он описывает результаты исследований Измайлова и Шрайбер, приводит ссылки на их последователя – Кроуе, далее видит развитие метода в появлении варианта хроматографии на бумаге в 1944 году А. Мартина с коллегами. Он отмечает, что к 1956 году вышло более 10 тысяч публикаций, но практически все авторы, попробовав, вновь забывали этот метод. По словам Э.Шталя,

начав использовать ТСХ, он почувствовал возможности этого метода. В своей монографии он обобщил теорию метода ТСХ, аппаратуру и применение в химии природных соединений, фармакологии, клинической диагностике и других областях. Во втором издании, вышедшем в 1969 году, он дает краткие данные по авторам метода Измайлову и Шрайбер с перечислением их заслуг и основных работ, в тексте ссылаясь на их публикации и воспоминания Шрайбер.

В 1971 году в *Journal of Chromatography* вышла статья М.С.Шрайбер «The beginnings of tin-layer chromatography». И профессор Шталь выслал ей свою монографию с надписью: «Проф. Измайлову и Шрайбер – пионерам метода тонкослойной хроматографии посвящаю мой труд» [6]. К сожалению, Н.А. Измайлов не дожил до этого дня, но заслуги М.С.Шрайбер никто не умалял. Мария Семеновна практически до конца своих дней приходила в ХНИХФИ. А в начале 80-х подарила свою научную библиотеку - сотни редких книг - Государственному научному центру лекарственных средств – преемнику ХНИХФИ. Мария Семеновна Шрайбер скончалась 29 августа 1992 г. Благодаря усилиям Виктора Григорьевича Березкина к столетию Измайлова и в канун 70-летия открытия метода ТСХ увидел свет сборник статей и биографических очерков «Измайлов и Шрайбер: открытие ТСХ» [6].

Татьяну Борисовну Гапон (30.09.1918—1995) можно назвать второй женщиной хроматографистом. Хотя во многом она, безусловно, первая - ее кандидатская диссертация называлась «Хроматографический анализ катионов на пермутите», защита прошла в ноябре 1948 г. на Химическом факультете МГУ и была первой диссертационной работой в нашей стране, полностью посвященной хроматографии. Т.Б. Гапон - сотрудница первой в стране Лаборатории хроматографии в Институте физической химии АН СССР, единственная из женщин член Комиссии по хроматографии при Академии Наук СССР и первая женщина-ученый, которая всю свою жизнь посвятила этому методу.

Ключевую роль в выборе хроматографии как главного дела ее жизни сыграл выдающийся физикохимик Евгений Никитич Гапон (1903—1950). Е.Н. Гапон являлся, безусловно, уникальной личностью. Сделав стремительную научную карьеру в Харьковском университете, став в 26 лет там профессором, он в 1930 г. становится заведующим кафедрой физической химии Тимирязевской академии (ТСХА) и переезжает в Москву. Его научные исследования были очень разнообразны, но с 1932 года область его основных интересов - изучение закономерностей ионного обмена. Он вел разностороннюю научную работу и вовлекал в свои исследования студентов, аспирантов и знакомых ученых. Одним из таких аспирантов была Татьяна Борисовна Петрова, ставшая его женой и соавтором работ по ионообменной, а впоследствии и открытой ими осадочной хроматографии.

Татьяна Борисовна закончила химический факультет Саратовского университета в 1941 г. Работала инженером-химиком в Саратове, потом в 1944г. переехала в Москву, стала ассистентом кафедры коллоидной химии Химического факультета МГУ. Затем с 1945 г. в должности ассистента кафедры физической и коллоидной химии Московского технического института рыбной промышленности и хозяйства имени А.И. Микояна вела педагогическую деятельность и занималась исследованиями в области ионообменной хроматографии. Уже в 1947 году вышла

первая совместная статья Гапонов, всего за 1947–1949 год вышло 13 совместных работ, посвященных как практическим аспектам, так и разработке теории хроматографии. В одной из них Т.Б. Гапон предложила новый метод разделения – осадочную хроматографию. В 1949 году под редакцией Е.Н. Гапона был опубликован сборник статей «Хроматографический метод разделения ионов». Его открывала совместная статья Гапонов «Хроматографический анализ М.С.Цвета и ионный обмен», в которой изложена история цветкового метода и первая классификация в хроматографии. Там представлен критический обзор состояния теории хроматографии, где Гапоны указывают на ошибки и неточности теоретических моделей ионного обмена зарубежных ученых, приводят выкладки вариантов уравнений изотермы обмена и уравнение изотермы ионного обмена Гапона, а также излагают значительный материал их совместных исследований.

Е.Н. Гапон приложил много усилий на создание лаборатории по хроматографии в нашей стране. Под его руководством в ТСХА проводились исследования, работали сотрудники, но у Академии наук было желание создать лабораторию в своей структуре. И вот после писем, множества встреч и обсуждений в 1949 году было принято соответствующее решение, но тут случилось непоправимое – Евгений Никитич умер 10 февраля 1950 года от сердечного приступа. Лаборатория хроматографии в Институте физической химии АН (ИФХ) начала работу в том же году, ее возглавил д.х.н., профессор Константин Васильевич Чмутов (1902–1979), а первым сотрудником стала Татьяна Борисовна. К.В.Чмутов, став зав. лабораторией, автоматически становился координатором всех работ в стране по хроматографии, но с учетом его занятости на основной работе и еще недостаточную вовлеченность в хроматографическую тематику, на плечи Татьяны Борисовны легли все научно-организационные вопросы. В должности младшего научного сотрудника она выполняла роли заместителя К.В.Чмутова и ученого секретаря Комиссии по хроматографии, в тот момент еще не созданной (ее создали в 1953 г), составляла справки о структуре и профиле работ лаборатории, писала отчеты, организовывала конференции и продолжала научную работу в ионообменной хроматографии [7]. В 1950 году Т.Б. Гапон организовала первое совещание по хроматографии, за что была премирована из фонда Президиума АН СССР. Т.Б. Гапон подготовила и опубликовала в 1950–1953 году последние совместные с мужем работы. В 1953 году вышла ее книга «Хроматография в биологии» в соавторстве с В.В. Рачинским, начинающаяся словами: «Посвящается светлой памяти нашего учителя профессора Евгения Никитича Гапона». Это был самый обстоятельный на тот момент труд по хроматографии, высоко оцененный научным сообществом.

Работая с 1955 года в должности старшего научного сотрудника института, Татьяна Борисовна руководила научной группой, которая разработала новый вариант хроматографического метода – адсорбционно-комплексобразовательный, и он был внедрен в производство для тонкой очистки веществ. Она вела большую работу по научному и литературному редактированию сборников по хрома-

тографии. Почти все время работы в ИФХ она являлась членом бюро Комиссии по хроматографии (затем Научного совета по хроматографии). Таким образом, с 1950-го до середины 70-х годов Татьяна Борисовна посвятила множество трудов развитию хроматографии в нашей стране. В общей сложности ей опубликовано 45 работ, одна монография, получено 3 авторских свидетельства. В мае 1972 года она была уволена по сокращению штатов. Последняя научная работа Т.Б. Гапон датируется 1972 годом, а последняя публикация - рецензия на книгу Е.М. Сенченковой «Михаил Семенович Цвет» - 1976 годом. В конце жизни Татьяна Борисовна уехала за границу к дочери, где и скончалась (предположительно в 1995 г.)

Подводя итог необходимо отметить, что главным у М.С.Шрайбер и Т.Б. Гапон на протяжении всей их жизни было бескорыстное служение науке, и обе они являются примером беззаветной преданности своему делу. Если говорить о методах, авторами которых они являются, то в силу своей простоты метод ТСХ до сих пор активно применяется в аналитической химии. Напротив, осадочная хроматография не получила бурного развития, но заняла достойное место в ряду хроматографических методов, а адсорбционно-комплексобразовательный метод нашел применение в промышленности. Наибольшее значение для государства имеют работы по ионообменной хроматографии, давшие толчок в разработке технологий очистки и концентрирования радиоактивных материалов, а также в технологии водоочистки и, безусловно, послужившие отправной точкой развитию всех видов хроматографии в нашей стране. К аналитическому применению ионообменная хроматография пришла позже - в 70-х годах появился метод ионной хроматографии для анализа неорганических анионов и катионов.

Выражаю глубокую признательность в подготовке материала чл.-корр. НАН Украины В.П. Георгиевскому, д.х.н Н.О. Мчедлову-Петросяну, д.х.н А.К. Буряку и д.х.н. Е.М. Сенченковой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стикс В.//Успехи химии.1936.Т.5.Вып.1.С.4.
2. Ледерер Э. Хроматографическая адсорбция и ее применение //ЖОХ.1936. Т6. №4.С.499.
3. Шрайбер М.С. Открытие хроматографии в тонком слое. //Успехи хроматографии. М.:Наука.1972.С.31-32.
4. Измайлов Н.А., Шрайбер М.С. Капельно-хроматографический метод анализа и его применение в фармации.//Фармация.1938, №3.С.1-7.
5. Stahl E. Dünnschicht-Chromatographie. Springer – Verlag. 1962.
6. Березкин В.Г. Измайлов и Шрайбер: открытие ТСХ. М: изд-во ГЕОС.2007.127 с.
7. Сенченкова Е.М. История Научного совета по хроматографии РАН // Теория и практика сорбционных процессов. 1999. Вып. 25. С.8-20.

4.5. Олег Георгиевич Ларионов

Коломиец Л.Н., Боровикова С.А.

Олег Георгиевич Ларионов – выдающийся учёный физикохимик, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. АН. Фрумкина РАН. Председатель Научного совета АН СССР по хроматографии, руководитель Лаборатории хроматографии в Институте физической химии АН СССР.

О.Г. Ларионов родился 18 марта 1932 г. в городе Могилёве в семье генерал-майора Красной Армии. По окончании с золотой медалью Саратовского суворовского военного училища в 1950 г. поступил в МХТИ им. Д.И. Менделеева, который окончил с отличием в 1955 г. Свою дипломную работу выполнял в Институте физической химии АН СССР, где на всю жизнь остался работать. В 1962 г. защитил кандидатскую диссертацию, в 1976 г. – докторскую диссертацию на тему «Адсорбция индивидуальных паров и растворов неэлектролитов», а в 1985 г. получил звание профессора по специальности «Физическая химия». Олег Георгиевич прошёл путь от лаборанта до заведующего лабораторией физико-химических основ хроматографии.



Рис. 4.5.1

О.Г. Ларионов – известный специалист в области физической химии, адсорбции и хроматографии. Им выполнены фундаментальные исследования по термодинамике адсорбции из растворов и применению хроматографии в физико-химических исследованиях. Эти работы позволили создать физико-химические основы хроматографического анализа в области жидкостно-адсорбционной хроматографии, барохроматографии и хроматографического титрования. Широкое использование хроматографии привело к созданию актуального научного направления – применение хроматографии в физико-химических исследованиях.

Работы О.Г. Ларионова по изучению активных центров на поверхности адсорбентов разного типа методом жидкостной хроматографии получили всемирную известность. Большое научное и практическое значение имеют работы, посвященные исследованию биологически активных соединений.

В рамках комплексной программы РАН «Наноматериалы и супрамолекулярные системы» ученый изучал физико-химические характеристики наноразмерных частиц металлов хроматографическими методами. Результаты этих пионерских работ имеют большое практическое значение при разработке адсорбционных процессов в нефтехимии, биологии и медицине.

Велика роль О.Г. Ларионова в организации разработки новых приборов и выпуска отечественного оборудования для хроматографии. Была проведена научно-организационная работа по сбору информации о потребностях в производстве отечественных хроматографов и рекомендованы производители хроматографического оборудования.

Научную работу Олег Георгиевич совмещал с большой организационной деятельностью. С 1980 по 1991 гг. О.Г. Ларионов являлся председателем На-

учного совета АН СССР по хроматографии, с 1992 г. – заместителем председателя этого совета, с 1999 г. – заместителем председателя Объединенного научного совета РАН по адсорбции и хроматографии, более десяти лет был членом бюро Научного совета РАН по аналитической химии.

О.Г. Ларионов являлся председателем серии Международных симпозиумов ИЮПАК по химии поверхности и хроматографии (1988, 1992, 1998 гг.), постоянным членом научного комитета Дунайских симпозиумов по хроматографии и председателем V Дунайского симпозиума (Ялта, 1985), председателем, сопредседателем и членом оргкомитетов всесоюзных и всероссийских симпозиумов по хроматографии и ионному обмену, членом научного комитета серии международных симпозиумов «Хроматография и спектроскопия объектов окружающей среды и токсикология» (1993, 1996 гг.), председателем Всероссийского симпозиума «Современные проблемы хроматографии», который состоялся в 2003 г. В 2006 г. Олег Георгиевич был сопредседателем X Международной конференции «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии». Олег Георгиевич поддерживал тесные научные контакты с российскими и зарубежными учеными. Он являлся председателем рабочей группы по химии научно-технического сотрудничества СССР – Финляндия (1982–1991 гг.), был членом-корреспондентом Финляндского химического общества.

По инициативе О.Г. Ларионова и при его непосредственном участии была создана специальность «Хроматография», которая просуществовала около 20 лет. К сожалению, в 2009 г. решением ВАК специальность была приостановлена.

О.Г. Ларионов вел большую педагогическую работу. Под его руководством защищены 17 кандидатских диссертаций. Олег Георгиевич консультировал 6 докторских диссертаций по специальности «Хроматография». С 1990 по 2000 гг. О.Г. Ларионов был председателем Диссертационного совета по специальности «Хроматография и хроматографические приборы». За время работы совета было защищено более 200 докторских и кандидатских диссертаций.

Будучи заведующим кафедрой общей химии и хроматографии в Самарском государственном университете (1994–1996 гг.), Олег Георгиевич читал курс лекций «Газовая и жидкостная хроматография» для студентов, аспирантов и молодых сотрудников. С тех пор О.Г. Ларионов являлся почетным профессором Самарского университета.

Олег Георгиевич – автор более 270 публикаций, в том числе 14 авторских свидетельств, главный редактор переводов ряда зарубежных монографий ведущих специалистов в области хроматографии. Олег Георгиевич награжден медалями: «За трудовую доблесть» - 1975 г., «Ветеран труда» - 1985 г., «В память 850-летия Москвы» - 1997 г., «За доблестный труд в Великой Отечественной войне – 2004 г.», «За Победу над Германией» - 2004 г., «60 лет Победы в Великой Отечественной войне» - 2010 г.

Круг интересов О.Г. Ларионова был очень разнообразным: литература, поэзия, политика. Он все умел и любил делать своими руками от приборов и установок для научного эксперимента до превосходных образцов кулинарного искусства. В лаборатории физико-химических основ хроматографии была удивительно душев-

ная атмосфера оптимизма, дружбы и теплоты, которую создал сначала Константин Васильевич Чмутов, а затем поддержал и его ученик Олег Георгиевич Ларионов. Он так же, как и его дорогой учитель, обладал прекрасным чувством юмора, умел по-доброму посмеяться и пошутить, но при этом был чутким, внимательным, доброжелательным и очень справедливым к своим сотрудникам. Как блестящего ученого Олега Георгиевича отличала бесконечная преданность делу, которому он служил, исключительная стойкость в минуты невзгод и неудач, умение найти решение и выход из самых трудных непредвиденных обстоятельств.

Скончался О.Г. Ларионов 13 сентября 2013 года, что стало невосполнимой потерей как для хроматографического сообщества, так и для всех любящих его родных, друзей и коллег.

4.6. Карл Иванович Сакодынский

Баум Е.А.

Карл Иванович Сакодынский, известный в России и за рубежом ученый-хроматографист, внес не только важный вклад в становление и развитие этой области науки, он оказался великолепным организатором науки. Своей разноформатной активной деятельностью ученый существенно способствовал проведению многочисленных профессиональных симпозиумов и научных семинаров как в нашей стране, так и за рубежом, содействовал установлению и развитию долговременных международных контактов российских хроматографистов, используя при этом свои официальные функции в качестве зам. председателя Научного совета по хроматографии АН СССР (1976—1991) и президента Всероссийской хроматографической ассоциации (1989—1996). В течение 20 лет Карл Иванович состоял членом редакционного Совета международного журнала «Chromatographia» (1968—1989), с 1991 г. состоял его почетным членом.

К.И. Сакодынский одним из первых в СССР создал в 1965 г. учебный курс «Основы хроматографии», который он в течение 20 лет затем читал в МХТИ им. Д.И. Менделеева. Им с коллегами опубликовано 9 научных монографий по различным вопросам хроматографии, многие из которых стали настольными книгами для молодого поколения хроматографистов. Ученый имел звание профессора физической химии (с 1976). Ему удалось воспитать целую плеяду аспирантов и кандидатов наук, создать научную школу российских специалистов в области хроматографии. В общей сложности К.И. Сакодыным подготовлено свыше 50 аспирантов, под его руководством защищено 52 кандидатских и две докторских диссертации. Заслуженный деятель науки и техники РСФСР (1990), член-корреспондент Российской академии естественных наук, лауреат Государственной премии Российской Федерации (1996). Среди его наград: орден «Знак почета» и Трудового Красного Знамени. В 1980 г. К.И. Сакодынскому была присуждена международная золотая медаль им. М.С. Цвета. Он - почетный химик России (1990).

Путь в науку

Карл Иванович Сакодынский родился 27 марта 1930 г. в г. Новороссийске в семье Полины Павловны Сергеевой и Ивана Игнатьевича Сакодынского, политработника. Имя ребенку дали в честь Карла Маркса, известного немецкого философа и экономиста, политического деятеля. Это было пожеланием Полины Павловны [1], известно, что она воспитывалась в семье своего дяди – профессионального революционера, репрессированного в 30-е годы прошлого века. Карл Иванович оканчивал школу в Красноярске (1948), а затем уехал в Москву, где, сразу же поступив в Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева (ныне Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева), в котором специализировался по кафедре технологии разделения и применения изотопов инженерного физико-химического факультета. Надо отметить, что только что организованный факультет (1949) был в то время гордостью института – на него принимали лишь самых талантливых студентов, но предъявляли к ним самые жесткие требования. Преподаватели – Г.К. Боресков, И.В. Петрянов-Соколов, М.Г. Слинко, известные ученые, впоследствии ставшие член-корреспондентами и действительными членами АН СССР, получившие мировую известность своими исследовательскими работами. Согласно собственным воспоминаниям К.И. Сакодынского, преподавание сочетало «превосходное изложение новых для всех проблем с исследовательскими вопросами и проектами» [2].

Со студенческих времен вся последующая жизнь Карла Ивановича оказалась неразрывно связанной с Москвой. По окончании института в 1953 г.



Рис. 4.6.1. К.И. Сакодынский – студент МХТИ

он был оставлен Н.М. Жаворонковым [2] в аспирантуре и занялся исследованиями в области разделения стабильных изотопов [1]. В 1957 г. под руководством Жаворонкова Карл Иванович защитил кандидатскую диссертацию по двухтемпературному разделению изотопов водорода в системах вода-меркаптаны и в том же году начал свою трудовую деятельность в Научно-исследовательском физико-химическом институте (НИФХИ) им. Л.Я. Карпова: м.н.с.

лаборатории разделения смесей, в 1960–1972 гг. – с.н.с., руководитель группы газовой хроматографии (с 1963).

Следует заметить, что именно Н.М. Жаворонковым были начаты первые работы в СССР, связанные с исследованием и разработкой препаративной хроматографии, в которых принял активное участие К.И. Сакодынский. Вместе с коллегами им были сконструированы первые установки для препаративной хроматографии с колоннами диаметром от 10 до 30 мм, на них успешно осуществлено разделение ряда многокомпонентных смесей на отдельные чистые компоненты.

Основные этапы профессионального роста

Действительно, научное направление, которое выбрал К.И. Сакодынский для своей деятельности, являлось чрезвычайно актуальным в свете ряда постановлений партии и правительства 1950—60-х гг. В это время многие советские исследовательские институты и конструкторские бюро вслед за зарубежными компаниями приступили к стремительному развитию приборного оформления газовой хроматографии [3, 4].

2 февраля 1960 г. было отмечено появлением знаменательного Постановления Совета Министров СССР, направленного на развитие хроматографии в стране. После него у К.И. Сакодынского «появилась возможность получить самостоятельную группу, пригласить новых молодых сотрудников», среди них были: Э.П. Скорняков, С.А. Волков, В.В. Бражников, К.Г. Аракелян, Л.И. Панина (Мосева), Ф.Я. Фролов и др.

Важным этапом для научного роста К.И. Сакодынского, оказался, несомненно, «итальянский период» его деятельности. В 1964—1965 гг. Карл Иванович работал приглашенным исследователем в Италии – в лаборатории М. Ледерера Римского университета (Laboratorio di Cromatografia del C.N.R., Istituto di Chimica Generale ed Inorganica) и лаборатории фирмы Карло Эрба (Милан). В Риме он ознакомился с различными методиками хроматографического анализа, в частности, участвовал в работе по разделению некоторых гетероциклов с использованием адсорбционной хроматографии на бумаге [5]; разработал метод разделения редкоземельных элементов [6]. В лаборатории аналитической химии того же Института общей и неорганической химии совместно с итальянскими коллегами выполнил газохроматографическое разделение смеси толуол—дейтеротолуол [7]. В рамках стажировки на фирме Карло Эрба он изучил лабораторную хроматографическую технику, способную удовлетворять самые разнообразные потребности исследователей и аналитиков. Стажировка была важна для ученого и в плане развития дальнейших международных контактов. Нарботанные за это время связи стали фундаментом его научно-организационной деятельности на международной арене.

По возвращении на родину К.И. Сакодынский вскоре защищает докторскую диссертацию «Исследования в области препаративной газовой хроматографии» (1971), которая была посвящена выяснению физико-химических процессов, происходящих в препаративных хроматографических колоннах, созданию и развитию новых вариантов проведения препаративного разделения.

В 1972—1974 гг. К.И. Сакодынский был назначен директором специально-го конструкторского бюро газовой хроматографии (СКБ ГХ) Министерства приборостроения. Как отмечает в своих воспоминаниях В.М. Пошеманский, начальник одной из лабораторий СКБ, с приходом Сакодынского совершенно изменился стиль работы этого учреждения - новым оригинальным разработкам «дали зеленый свет», отпала необходимость в обязательном использовании в приборах лишь серийных блоков и узлов. Творческое начало, оригинальность мышления для К.И. Сакодынского всегда являлись приоритетами. «Карл Иванович проработал в СКБ недолго - пишет В.М. Пошеманский, - но за это короткое время он успел сделать главное – СКБ ГХ вышло из подчинения за-

воду «Хроматограф», и мы стали самостоятельной организацией. С тех пор мы двадцать лет создавали все новые и новые приборы, и многое нам удалось».

1974 г. отмечен возвращением Карла Ивановича в НИФХИ им. Л.Я. Карпова, но уже на должность зам. директора института. Здесь он проработал в этой должности по 1983 г. Одновременно в рамках института руководил «своей» группой хроматографии, деятельность которой в то время была сосредоточена на исследовании гидродинамики колонок большого диаметра и математическому описанию хроматографического разделения проб большого объема с высокой концентрацией сорбата. Вместе с тем им активно развивалось направление по созданию оригинальных полимерных сорбентов для препаративной и аналитической хроматографии.



Рис. 4.6.2. К.И. Сакодынский со своей группой в НИФХИ им. Л.Я. Карпова

1983 г. стал знаменательным для К.И. Сакодынского - он был назначен главным химиком Министерства химической промышленности по хроматографическим процессам и материалам, приказом этого же министерства переведен во ВНИИ химреактивов и особо чистых химических веществ (ИРЕА), где смог под своим руководством организовать отдел хроматографии (1983—1996). В конечном итоге, отдел заявил о себе как о головной организации вышеуказанного Министерства по хроматографии. В его рамках Карлом Ивановичем были выполнены многочисленные исследования по созданию сорбентов с регулируемой селективностью.

Обзор научного наследия К.И. Сакодынского

Основные работы проф. К.И. Сакодынского связаны с разработкой теории препаративной хроматографии, созданием сорбентов для хроматографии, а также разработкой методов анализа химических продуктов. Для его исследований характерно сочетание теоретических работ с их практической реализацией.

Карлом Ивановичем разработаны физико-химические основы разделения сложных смесей органических веществ методами препаративной газовой и жидкостной хроматографии. Получены основные расчетные уравнения, связывающие технологические параметры процесса разделения: эффективность, производительность, чистота получаемых веществ и условия проведения процесса. Эти соотношения позволяли рассчитывать основные параметры процессов техноло-

гической хроматографии и оптимизировать условия получения чистых веществ. Полученные результаты и ход работ подробно описаны в сборнике «75 years of chromatography – a historical dialogue» [8]. В частности, К.И. Сакодынский в нем описывает основные достижения руководимой им группы сотрудников в области промышленной хроматографии: «Мы считаем наши результаты по использованию препаративной газовой хроматографии в промышленных целях очень важным достижением. В сотрудничестве с В. Аваринным наш опыт был использован при создании практически первой в мире промышленной установки, которая могла разделять около 100 реакционноспособных соединений с чистотой более 99,9%». И далее: «Второй этап наших разработок по теории и практике расчета промышленных подготовительных колонн начался в 1970 г. Эти мероприятия включали исследования гидродинамики колонн большого диаметра. Нам удалось добиться равномерного распределения потока по поперечному сечению колонн диаметром 150 мм». Впрочем, с середины 1970-х гг. он занимался оценкой эффективности и производительности препаративных хроматографических колонн существенно большего диаметра (до 0,5 м).

Уже в середине 1980-х гг. созданные К.И. Сакодыным методы расчета и оптимизации аппаратуры успешно применялись на практике, например, во ВНИИ Монокристаллов (г. Харьков, Украина) для технологического процесса разделения изомерных бутанолов. Как было доказано ученым, установленные им теоретические основы разделения многокомпонентных систем могут применяться при расчете и оптимизации процессов разделения и очистки самых разных продуктов методами газовой и жидкостной хроматографии, а также при проведении каталитических реакций в хроматографическом режиме.

Значительное внимание К.И. Сакодынский уделил исследованию и развитию некоторых вариантов препаративной хроматографии, включая циркуляционную препаративную хроматографию, хроматографию с программированием температуры, пространственно-градиентную хроматографию и непрерывную.

Проведение комплекса работ по выявлению технических проблем препаративной хроматографии неизбежно привело к созданию ряда приборов, установок и узлов, связанных с решением ряда конструктивных вопросов этого метода. Большинство этих работ было выполнено Карлом Ивановичем совместно со своими ближайшими сотрудниками по НИФХИ им. Л.Я. Карпова и затем ИРЕА: В.В. Бражниковым, С.А. Волковым, В.Ю. Зельвенским, Ф.Я. Фроловым, Э.П. Скорняковым. Так, в частности, были разработаны детектор по теплопроводности, ионизационный детектор электронного захвата и различные варианты термоионных детекторов для газовой хроматографии (авт. свидетельства, соответственно, от 1962, 1966 и 1975–77 гг.) газовый хроматограф для анализа микропримесей влаги (1983) [9–11].

Хроматографическое приборостроение – важнейшая составляющая творческого наследия К.И. Сакодынского. Ученый многократно состоял председателем Государственных комиссий по испытанию приборов. На основе совместных конструкторских разработок с Дзержинским филиалом ОКБА им были созданы препаративные хроматографы лабораторного («Эталон-1») и полупромышленного («Эталон-2») назначения. Препаративными хроматографами «Эталон-2», в частности, был оснащен участок Харьковского завода химических реактивов

для обеспечения производства реактивов эталонной чистоты (1960—70-е гг.).

Создание сорбентов для хроматографии является еще одной важнейшей страницей оставленного К.И. Сакодынским научного наследия. В течение нескольких десятилетий ученый разрабатывал вместе с сотрудниками (Л.И. Паниной, Н.С. Клинской, Л.Д. Глазуновой, В.И. Боевой, О.И. Трубочкиной и др.) структурные и физико-химические основы создания большой группы полимерных сорбентов, общим числом более 50 наименований. Им преследовались две цели – расширение аналитических возможностей газодсорбционного варианта хроматографии, а также использование этих адсорбентов для препаративного разделения смесей веществ. Были созданы универсальные сорбенты на основе стирола и дивинилбензола с регулируемыми структурными характеристиками, высокоселективные с различными функциональными группами (гидроксильные, эфирные, нитрильные, фосфитные, с фрагментами краун-эфиров и др.), а также полифункциональные сорбенты, позволяющие реализовать различные типы межмолекулярных взаимодействий в хроматографии. В ходе проведенных работ был существенно расширен ассортимент термостойких полимерных сорбентов для газовой хроматографии (полисорбимиды и др.). Предложены способы химического модифицирования полимерных сорбентов, позволяющие вводить поликомплексоны металлов (Cu, Hg, Ag), а также одновременно несколько функциональных групп [12].

Основным результатом этих работ, если сформулировать его кратко, является разработка новых принципов создания селективных сорбентов. Новые приемы направленного регулирования селективности хроматографических систем основаны на всестороннем учете особенностей межмолекулярных взаимодействий на активных слоях сорбционного скелета, учитывающих его структурные особенности, характер взаимодействий, имеющих место как на сорбенте, так и в среде подвижной фазы. Актуальность тематики очевидна: вклад К.И. Сакодынского с коллегами (Б.Г. Беленький, В.А. Даванков, В.Г. Березкин, Ю.С. Никитин, Г.В. Самсонов) в разработку темы «Новые принципы регулирования селективности хроматографических систем и создание сорбционных материалов» был отмечен в 1996 г. Государственной премией. Как отмечено в заключении по этой работе, «авторы заложили основы нового направления в хроматографической науке: хроматографического дизайна, который позволял развивать не только новые принципы хроматографической селективности, но и создания высокоэффективных сорбентов».

Созданные К.И. Сакодынским с сотрудниками сорбенты и ныне широко применяются при хроматографическом анализе на многих химических и нефтехимических заводах для контроля производственных процессов; целый ряд из них – для целей концентрирования микропримесей из водных и воздушных сред, а также при осуществлении экологических экспертиз хроматографическими методами. Для решения узкопрактических задач народного хозяйства им были разработаны сорбенты специального назначения – повышенной специфичности и селективности, в частности, с определенными фосфорсодержащими группами и группировками макроциклических краун-эфиров для выделения радиоактивных нуклидов из продуктов растворения циклотронных

мишеней (1987); с иминодиацетатными группами для аналитического концентрирования переходных металлов из сточных вод гальванических производств (1991); разработан технологический процесс получения полимерного пиразолсодержащего сорбента СДП-А-4-10/100 для извлечения золота и серебра из производственных растворов для нужд Минцветмета.

К.И. Сакодынским также разработаны отечественные силоксановые неподвижные фазы (совместно с И.П. Юдиной и др.), в том числе, принципиально новые лестничные и привитые, которые вошли в аналитическую практику страны.

Реализация приемов и методов синтеза сорбционных материалов позволила не только организовать их производство в необходимых масштабах, как уже отмечалось, но и создать своеобразную отрасль обеспечения хроматографических экспериментов в России. Промышленный выпуск разработанных хроматографических материалов был освоен заводом при Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетического каучука (Ленинград), Казанским заводом синтетического каучука, Олайнским заводом химических реактивов (Латвия) и др. [13].

История хроматографии: М.С. Цвет, увековечивание его памяти

Немалое место в деятельности К.И. Сакодынского занимали вопросы истории хроматографии. Свыше 30 лет он занимался поиском материалов об основателе хроматографии М.С. Цвете. Идея поднять завесу неизвестности и таинственности вокруг жизни Цвета появилась у К.И. Сакодынского в 1964 г., когда он был приглашен консультантом на Центральную студию научно-популярных и учебных фильмов, где снимался первый пропагандистский фильм о хроматографии под названием «Газовая хроматография». С этого года Карл Иванович заинтересовался личностью М.С. Цвета. Как результат, перу ученого принадлежат несколько историко-научных статей, а также две книги, посвященные биографии М.С. Цвета [14–18] и развитию хроматографии.

В них не только изложены данные о жизни и творчестве М.С. Цвета, но и по-другому оценена выдающаяся роль ученого в открытии и развитии хроматографии.

В 1985 г. К.И. Сакодынский инициировал создание фильма на той же Центральной студии научно-популярных и учебных фильмов, посвященного биографии М.С. Цвета (режиссер М. Таврог, научный консультант – К.И. Сакодынский). Действительно, Карл Иванович свято почитал М.С. Цвета, он лично занимался установлением мемориальных досок в его память, в частности, в итальянском городе Асти (место рождения Цвета), а также городах, где ему пришлось проживать и работать: Санкт-Петербурге (Ленинграде), Тарту, Нижнем Новгороде, Варшаве и Воронеже. Последние годы своей жизни М.С. Цвет, как известно, провел в Воронеже, где и был похоронен. Кладбище впоследствии было разрушено, могила не сохранилась. Благодаря деятельности К.И. Сакодынского удалось установить памятную стелу с именем ученого на

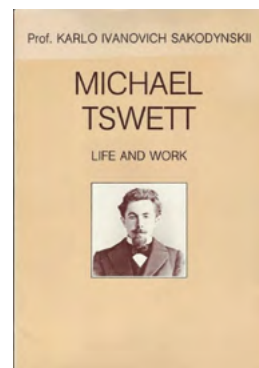


Рис. 4.6.3. Титульный лист книги К.И. Сакодынского о М.С. Цвете (1983)

кладбище Окато-Алексеевского монастыря в Воронеже со следующей надгробной эпитафией: *«Цвет Михаил Семенович. 14.V.1872-26.VI.1919. Ему дано открыть хроматографию, разделяющую молекулы, объединяющую людей».*

Организатор науки

К.И. Сакодынский – организатор огромного числа профессиональных симпозиумов и научных семинаров как в России, так и за рубежом. За 1964 -1996 гг. им было организовано около 30 конференций, школ-семинаров в РФ и странах СНГ, он - соорганизатор подобных мероприятий в странах Балтики.



Рис. 4.6.4 Андижан (1975). Всесоюзный семинар «Применение газовых хроматографов в системах промышленного контроля и регулирования».

Ученым было сделано очень много для расширения использования хроматографии в институтах, на предприятиях и организациях различных отраслей народного хозяйства. С 1964 по 1980 гг. К.И. Сакодынский возглавлял издание сборников научных трудов по газовой хроматографии, выпускавшихся в рамках издания НИИТЭХИМ (Научно-исследовательский институт технико-экономических исследований) и НИФХИ, всего свыше 30 выпусков, заменивших в какой-то мере отсутствующий русскоязычный журнал по хроматографии.

Им многое было сделано для того, чтобы укреплялись научные связи российских хроматографистов с Западом. С 1962 г. (Симпозиум по хроматографии в Гамбурге, Германия) Карл Иванович активно участвовал в международных конференциях по хроматографии, в том числе, в качестве соорганизатора, возглавляя российские делегации на эти мероприятия. Помогал советским хроматографистам устанавливать прямые деловые контакты с зарубежными партнерами. В рамках деятельности в редколлегии журнала *Chromatographia* содействовал тому, чтобы о работах российских коллег знали за рубежом.

Рис. 4.6.5. Участники российской делегации Международного симпозиума по хроматографии в Англии (1964). Слева направо: И.П. Юдина, Г.С. Бескова (ГИАП), К.И.Сакодынский



В 1989 г. Карлом Ивановичем была создана Всесоюзная Ассоциация хроматографистов им. М.С. Цвета в качестве ассоциированного члена ВХО им. Д.И. Менделеева. В качестве информационного периодического издания сначала был выпущен «Хроматографический вестник», а в 1993—1994 гг. издавался «Хроматографический журнал» - первое специализированное периодическое издание по хроматографии в России.

Рис. 4.6.6 «Хроматографический вестник», затем журнал - первое специализированное периодическое издание по хроматографии в России.



ЭПИЛОГ

Карл Иванович Сакодынский был чрезвычайно успешным в своей профессиональной деятельности, вся его жизнь и научная деятельность являются примером беззаветного служения науке. Академик АН Грузинской ССР Т.Г. Андроникашвили оставил нам свою оценку научного и организационного вклада ученого в развитие хроматографии: «К.И. Сакодынский является одним из тех, чьими усилиями хроматография в СССР получила интенсивное развитие, и одним из тех, кто главной целью своей научной жизни сделал содействие ее успехам».

ЛИТЕРАТУРА

1. Сакодинский К.И., Бабков С.И., Жаворонков Н.М. Научные доклады Высшей школы. 1958. №3. С. 598.
2. Авторское свидетельство №23832 (приоритет от 26 мая 1960г.); № 137505 (приоритет от 26 июня 1960 г.)
3. Яшин Я.И. 40 лет газохроматографическому приборостроению (1955 – 1995 гг.)// Ж. анал. хим. 1998. Т. 53. №1. С. 7-19.
4. Фурман А.Н., Баум Е.А. Проект химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и Политехнического музея. Хроматография: исторический экскурс// Аналитика. 2020. Т. 10. № 4. С. 320-339.
5. Luly A.M., Sakodinsky K. J. Chromatog. 1965. V. 19. P. 624-629; Sakodinsky K., Lederer M. J. Chromatog. 1965. V. 20. P. 358-366.
6. Сакодинский К.И.// Ж. неорг. хим. 1967. Т. 12. № 8. С. 2171-2178.
7. Сакодинский К.И., Картони Дж.Р., Пела А.// Ж. физ. хим. 1967. Т. 40. № 11. С. 2887-2888.
8. Karl I. Sakodinskii - In: 75 years of chromatography – a historical dialogue. Ed. Ettre L.S., Zlatkis A. Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier Sci. Publ. Company. 1979. P. 361-365
9. Сакодинский К.И., Бражников В.В., Буров А.Н., Волков С.А. Приборы для хроматографии. М.: Машиностроение. 1973. 368 с.
10. Сакодинский К.И., Бражников В.В., Волков С.А., Зельвенский В.Ю. Приборы для хроматографии. М.: Машиностроение. 1987. 264 с.
11. Сакодинский К.И., Бражников В.В., Волков С.А., Зельвенский В.Ю., Ганкина Э.С., Щатц В.Д. Аналитическая хроматография. М.: Химия. 1993. 464 с.
12. Сакодинский К.И., Панина Л.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука. 1977. 165 с.
13. Зайцева (Баум) Е.А., Сакодинский К.И. Сорбционные и хроматографические процессы. Изд-во ВГУ (Воронеж). 2001. Т. 1. С. 8–22.
14. Sakodinskii K. J. Chromatogr. 1972. V. 73. P. 303–359.
15. Sakodinskii K., Chmutov K. Chromatographia. 1972. V. 5. P. 471–476.
16. Сакодинский К.И. М.С.Цвет и хроматография. Рига. 1972.
17. Sakodinskii K.I. J. Chromatogr. 1981. V. 220. № 1. P. 1–28
18. Sakodinskii K.I. Michael Tswett. Life and Work. Milano: Carlo Erba.1983

4.7. Виктор Григорьевич Берёзкин и его вклад в развитие хроматографии

*Канатьева А.Ю., Курганов А.А., Попова Т.П.,
Сорокина Е.Ю., Новицкая Л.А., Ванюхина М.А.*

Виктор Григорьевич Березкин (18 апреля 1931 г. – 08 февраля 2021 г.) родился в Москве в семье школьного учителя. В 1954 году с отличием окончил химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Лекции, которые читали выдающиеся химики того времени, вызвали большой интерес к науке и научным исследованиям, что и стало делом всей его жизни.

После окончания университета В.Г. Березкин работал в Центральном научно-исследовательском военно-техническом институте Министерства обороны. Свою научную деятельность в Академии наук он начал в 1958 г. в должности младшего научного сотрудника в лаборатории химии нефти в группе радиационной химии в Институте нефтехимического синтеза Академии наук СССР (ИНХС АН СССР). Первые работы В.Г. Березкина в соавторстве с доктором физико-математических наук Л.С. Полаком, академиком А.В. Топчиевым и др., были посвящены низкотемпературному радиолузу углеводородов, исследованию кинетики радиолуза.



Рис. 4.7.1.

Доктор химических наук, профессор
Виктор Григорьевич Березкин, 2019 г.

В 1962 г. Березкин успешно защитил кандидатскую диссертацию и был назначен временно исполняющим обязанности зав. лабораторией разделения газов и органических соединений ИНХС АН СССР. В этом же году директором ИНХС академиком А.В. Топчиевым была организована первая в Академии наук лаборатория хроматографии, заведующим которой стал В.Г. Березкин (постановление Президиума АН СССР № 582 от 13 сентября 1963 г.). Это назначение открыло перспективы для реализации его научных и технических идей в области разработки эффективных, принципиально новых и достаточно простых методов лабораторного и промышленного анализа органических соединений [1].

К 1965 г. сотрудниками лаборатории хроматографии был выполнен целый ряд научных исследований по теоретическим и прикладным проблемам хроматографии. За первые три года работы новой лаборатории было опубликовано 45 печатных работ и зарегистрировано 4 изобретения. В.Г. Березкиным были предложены новые методы идентификации неизвестных соединений в газохроматографическом анализе, новый вариант газовой хроматографии – проявительная хроматография на колонках с движущимся слоем сорбента, были разработаны варианты применения газовой хроматографии к изучению кинетики химических реакций.

Результаты исследований В.Г. Березкин докладывал на Всесоюзных конференциях и совещаниях по хроматографии, а также за рубежом: в 1962 г. работа по структурной идентификации органических соединений была представлена на XIX Химическом съезде в Чехословакии и IV Национальном симпозиуме в ГДР, в 1965 г. результаты исследования новых на тот момент капиллярных колонок были представлены на V Съезде ГДР.

В 1969 г. В.Г. Березкин защитил диссертацию «Химические реакции и адсорбция в газожидкостной хроматографии» по специальности «Физическая химия» на соискание ученой степени доктора химических наук, а в 1973 г. ему было присвоено ученое звание «Профессор» по специальности «физическая химия».

Большое внимание В.Г. Березкин уделял подготовке специалистов по газовой хроматографии. Под его руководством защитили кандидатские диссертации 58 аспирантов и соискателей, в трех докторских диссертациях он был научным консультантом.

В.Г. Березкин был Почетным Нефтехимиком СССР (1985), лауреатом Государственной премии РФ (1996), заслуженным деятелем науки РФ (2002).

Основные научные интересы В.Г. Берёзкина относятся к физической и аналитической химии, газовой и тонкослойной хроматографии, а также к смежным областям науки. В.Г. Березкин проводил историко-биографические исследования, посвященные открытию М.С. Цветом хроматографии в 1903 г., а также авторам тонкослойной хроматографии Н.А. Измайлову и М.С. Шрайбер. История открытий этих замечательных химиков-аналитиков представлена в книгах, изданных в России и за рубежом [2,3].

Большое внимание В.Г. Березкин уделял современному определению понятия «хроматография». Он обобщил опубликованные в последние десятилетия материалы, посвященные пониманию этого термина, и предложил новое ясное и четкое определение хроматографии как научной дисциплины (области науки), а не только как метода разделения [4]. Так, по мнению В.Г. Березкина, современная хроматография должна рассматриваться как совокупность двух направлений:



Рис. 4.7.2

Виктор Григорьевич Берёзкин и Лауреат Нобелевской премии Арчер Мартин на международном симпозиуме по хроматографии (Москва, 70-е годы)

1) сорбционно-ситовой хроматографии, отражающей общепринятые представления о традиционной двухфазной хроматографии; и 2) полевой хроматографии, в которой нет неподвижной фазы, а важную роль играет силовое поле в качестве аналога сорбента, которое селективно взаимодействует с компонентами исследуемой смеси, изменяя скорости движения зон этих компонентов в хроматографической системе, в результате чего происходит разделение [4]. Последний метод в дальнейшем отмежевался от хроматографической науки и известен в современной литературе как фракционирование в поле сил (field flow fractionation).

В 1960-1980-х годах В.Г. Берёзкиным с сотрудниками были проведены широкие теоретические и экспериментальные исследования в области газожидкостной хроматографии (ГЖХ), основы которой были заложены в публикации А. Джеймса и лауреата Нобелевской премии А. Мартина [5]. Работы В.Г. Березкина внесли большой вклад в развитие основ этого варианта хроматографии и показали ошибочность ряда более ранних представлений о хроматографическом процессе. Исследования механизма удерживания сорбатов в ГЖХ имеют большое значение для понимания этого процесса, они и сегодня являются основой для теоретической интерпретации и оптимизации процесса разделения в ГЖХ [6].

Важным направлением научных интересов В.Г. Березкина была разработка и исследование аналитической реакционной газовой хроматографии, основанной на сочетании двух методов анализа – химического и хроматографического. В 1966 г. была опубликована его первая монография «Аналитическая реакционная газовая хроматография» (Приложение 1), в которой подробно рассмотрены проблемы перекрывающихся хроматографических зон и связанные с этим сложности при качественном анализе двух и более компонентов в хроматографической смеси, что, в свою очередь, затрудняет количественный анализ. Направленное ис-

пользование химических превращений позволило проводить определение неустойчивых и нелетучих соединений, примесных компонентов, а также повысить чувствительность детектора. Через два года эта книга была издана за рубежом.

Важный вклад внесли работы В.Г. Березкина в газохроматографический анализ примесей. Результаты экспериментальных и теоретических исследований обобщены и систематизированы в монографии «Газохроматографические методы анализа примесей» (1973 г.). В ней рассмотрены особенности разделения примесных компонентов и основные причины размывания зон, описаны разработанные новые методы определения примесей: ввод больших проб, использование селективных сорбентов, детекторов, неизотермических условий разделения, методы концентрирования и методы приготовления стандартных смесей. Книга была издана в США и получила положительные отзывы в советских и зарубежных журналах.

Применению газовой хроматографии в полимерной химии посвящена монография В.Г. Березкина с соавторами «Газовая хроматография в химии полимеров» (1972 г.), в которой рассмотрены теоретические вопросы анализа высокомолекулярных соединений, возможности газохроматографического определения мономеров, растворителей и присутствующих в них примесей, описаны новые методы исследования нелетучих соединений, относящиеся к реакционной, пиролизической и обращенной газовой хроматографии.

В 1975 г. В.Г. Березкин и сотрудники лаборатории хроматографии опубликовали монографию «Газовая хроматография в нефтехимии», в которой освещены перспективы применения газохроматографического метода в этой важной области. В ней рассмотрены новые способы измерения физико-химических величин и идентификации соединений, методы функционального анализа, предложены поверхностно-слойные сорбенты для экспресс-анализа углеводородов, и органоглины в качестве неподвижных фаз, селективных для изомеров ненасыщенных и ароматических углеводородов. Отдельная глава посвящена промышленным хроматографам в нефтехимии и нефтепереработке, их конструктивным особенностям и динамическим характеристикам.

Накопленный экспериментальный материал подтвердил важную роль твердого носителя и неподвижной жидкой фазы в процессе разделения. В единственной в этой области монографии «Твердые носители в газовой хроматографии» обобщены данные о физико-химических и хроматографических свойствах традиционных материалов для насадочных колонок на основе природного диатомита, полимерных пористых и непористых носителях, методы их исследования. Предложенная модель сорбента в ГЖХ, с учетом адсорбционных явлений на границах раздела объемных фаз, подтвердила двойственную абсорбционно-адсорбционную природу хроматографического процесса. Это позволило развить новую теорию удерживания и размывания зон анализируемых соединений.

В.Г. Березкиным был выполнен цикл работ в области капиллярной хроматографии [6]. Установлено влияние природы газа-носителя и его давления на относительные величины удерживания сорбатов в ГЖХ даже при использовании таких квазиидеальных газов, как гелий, водород, азот [7,8].

В.Г. Берёзкин с сотрудниками внесли большой вклад в развитие парофазной хроматографии, где в качестве газа-носителя использовалась смесь инертных газов с парами воды или чистый водяной пар [9]. Был предложен новый класс

селективных неподвижных жидких фаз – водные растворы неорганических и органических соединений. Исследования удерживания полярных соединений на водно-солевых растворах показали инверсию для гомологического ряда алифатических спиртов и жирных кислот.

Для широкого круга специалистов в различных областях химической науки, работников химической, нефтехимической и пищевой промышленности, работа которых связана с анализом сложных смесей летучих органических соединений, В.Г. Березкиным с соавторами была издана книга «Хромато-распределительный метод» (1976 г.). В книге изложены теоретические основы нового метода, описана методика эксперимента для качественного и количественного газохроматографического анализа в системах жидкость-жидкость или жидкость-пар.



Рис. 4.7.3. Сотрудники лаборатории хроматографии ИНХС АН СССР в 1984 г.

В 1981 г. доктор химических наук Ю.С. Другов и В.Г. Березкин опубликовали книгу, посвященную проблемам охраны окружающей среды, «Газохроматографический анализ загрязненного воздуха», в которой особое внимание было обращено на подготовку и ввод пробы, методы идентификации, особенности детектирования, определение неорганических и органических веществ в воздухе. Расширенное и дополненное издание этой книги было опубликовано в Нидерландах в 1991 г.

На основе разработок лаборатории хроматографии Дзержинский филиал ОКБА выпустил первую отечественную пиролитическую приставку к хроматографам для определения нелетучих объектов в промышленной газовой хроматографии.

Результаты научных исследований по капиллярным колонкам с сорбентами успешно были использованы СКБ АНН Миннефтехимпрома СССР при разработке новой улучшенной модели промышленного хроматографа. По инициативе проф. В.Г. Березкина и проф. А.Я. Розовского, одного из ведущих ученых в области кинетики, был разработан прибор «Сорбхром» для определения сорбционных характеристик и поверхности порошкообразных материалов и катализаторов, который выпускался СКБ ИНХС АН СССР.

Широкое внедрение хроматографов для анализа потоков газов в промышленность потребовало обобщение научных исследований в этой области. В 1982 г. была опубликована книга «Автоматические газовые потоковые хроматографы». Авторы описали конструктивные особенности, методики анализа и градуировки

поточковых хроматографов, рассмотрели возможности их применения в системах автоматического регулирования и управления технологическими процессами.

Результаты научных работ В.Г. Березкина опубликованы более чем в 500 статьях, 125 изобретениях, 20 из которых еще в период существования СССР были внедрены в аналитическую практику: В.Г. Березкин является автором 29 книг и монографий, изданных в нашей стране и за рубежом (13): в США, Бельгии, Нидерландах, Болгарии, Польше и Венгрии.

Одна из последних интересных работ В.Г. Березкина – глава по газо-адсорбционной хроматографии (ГАХ) в трёхтомной энциклопедии по аналитическим наукам, изданной в 2019 г. издательством Elsevier. В этой работе отражены теоретические основы ГАХ, обосновано уравнение Гиддингса, рассмотрены варианты капиллярной ГАХ, использование хроматографических адсорбентов для капиллярных и насадочных колонок в ГХ и составлен словарь терминов по ГХ [10].

Особое внимание лаборатория хроматографии уделяла различным вариантам тонкослойной хроматографии (ТСХ). В частности, были предложены пластины с закрытым слоем сорбента, позволяющие существенно повысить эффективность разделения и воспроизводимость метода за счет исключения испарения растворителя. Это открыло новые перспективы в оптимизации процесса разделения в традиционной и электроосмотической ТСХ. Исследования в этой области стали темой 4-х кандидатских диссертаций.

В 2000-х годах был опубликован ряд работ, в которых показано развитие видеоденситометрических основ метода ТСХ, изучены и обоснованы фронтально-элюентный и фронтально-вытеснительный варианты (применяемые, например, для концентрирования примесей), восходящий и нисходящий потоки элюирования неподвижной жидкой фазы. Разработанные новые методы *n*-мерной планарной хроматографии и круговой ТСХ позволили существенно повысить разрешающую способность, эффективность разделения и увеличить экспрессность этого простого и дешевого метода [11].



Рис. 4.7.4. Поздравление Березкина В.Г. с 80-летием в ИФЭХ РАН на заседании совета по хроматографии (слева: д.х.н., проф. Буряк Алексей Константинович, справа ученый секретарь совета, к.х.н. Коломиец Людмила Николаевна)

Большое внимание В.Г. Березкин уделял наукометрическим исследованиям в области аналитической химии и хроматографии, которыми он начал заниматься еще в 70-е гг. В одной из последних своих работ в этом направлении В.Г. Березкин оценивал перспективы и тенденции развития ТСХ, географию публикуемых работ по ТСХ с точки зрения количества публикаций [11-13]. Значительное внимание В.Г. Березкин уделял также научной терминологии, считая, что словари терминов в узкой научной области должны отражать даже небольшие изменения, которые произошли в языке за последние годы. Примером является «Англо-русский и русско-английский словарь по тонкослойной хроматографии», изданный в 2019 году в издательстве «Научный Мир» [14]. Следует отметить также участие В.Г. Березкина в создании многоязычного словаря по хроматографии, изданного за рубежом [15].

На протяжении всей своей научной деятельности Виктор Григорьевич следил за развитием отечественной и зарубежной науки в области процессов разделения, поддерживал связи с коллегами в этой области. В Приложении 3 представлен список зарубежных книг и монографий, посвященных различным аспектам хроматографической науки. Для многих из этих книг В.Г. Березкин был не только научным редактором перевода, но и автором предисловий.

В.Г. Березкин был членом редколлегии ряда отечественных и зарубежных журналов: Журнал аналитической химии (1979–1988), Заводская лаборатория, Journal of Chromatography A (1972-1990), Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications (1979–1993), а также Petroleum and Coal (2000-2005).

Для российской аналитической химии характерно высокое цитирование работ В.Г. Березкина. Он принадлежит к «цитируемым авторам» высокого ранга [16]. Интерес к публикациям В.Г. Березкина в России и за рубежом не изменяется со временем. По оценкам различных реферативных источников, он по-прежнему находится в высших значениях рейтингов по цитированию ряда библиотек и статистических баз данных (Web of Knowledge, Science Citation Index, Research Gate³⁸, E-library). Суммарное количество цитирований по базе данных Web of Science (1980–2017 гг.) – 847, число цитирований в РИНЦ – 1821. Согласно ежедневно обновляемому отчету за январь 2021 года в базе данных Research Gate, данные о цитировании статей В.Г. Березкина в этой сети составляют 1481, число прочтений³⁹ статей, которые там имеют ссылки, – приблизительно 5754.

Виктор Григорьевич Березкин проработал в Академии наук 63 года и ушел из жизни в день Российской науки 8 февраля 2021 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химики-аналитики о себе и своей науке / Редакторы-составители Ю.А. Золотов, В.А. Шапошник. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2011, 320 с. С.106–107.
2. M.S. Tswett. Chromatographic adsorption analysis. / Selected works. Compiler V.G. Berezkin, Translation Editor M.R. Masson. – Chichester, Ellis Horwood, Ltd, 1990 (В послесловии к книге опубликована статья: Berezkin V.G. Tswett M.S. and the Foundation of Chromatography. P.103–108).

3. Н.А. Измайлов и М.С. Шрайбер: открытие тонкослойной хроматографии / Составитель и научный редактор В.Г. Березкин. М.: ГЕОС, ИНХС РАН, 2007, 128с.
4. В.Г. Березкин. Введение в хроматографию. М.: Научный Мир, 2016. 96 с.
5. A.T. James, A.J.P. Martin. Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic to dodecanoic acid // *Biochemical Journal*, 1952. Vol. 50. P. 679–690.
6. В.Г. Березкин. Физико-химические основы хроматографического удерживания в капиллярной газожидкостной хроматографии. // *Журнал аналит. химии*. 1996. Т. 51, №2. С. 148–150.
7. Юбилейная статья, посвященная 80-летию В.Г. Березкина. // *ЖАХ*, 2011, том 66, № 9, С. 999–1000.
8. В.Г. Березкин. Роль газа-носителя в газожидкостной хроматографии.// *Российский химический журнал*, 2003, т. XLVII, № 1. С. 35–43.
9. V.G. Berezkin, E.N. Viktorova, V.S. Gavrichev. Gas chromatography of organic compounds using inorganic salts as components of the stationary liquid phase and steam as a carrier gas. // *J. Chromatogr.*, 1988, 456, #2, pp 351–356.
10. V.G. Berezkin. Gas Chromatography | Gas-Solid Chromatography / In P. Worsfold, , C. Poole, T A.ownshend, M. Miró (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science*, (3rd ed.). 2019, vol. 4, pp 180–185, Elsevier.
11. S.S. Khrebtova, V.G. Berezkin // *Journal of Planar Chromatography*. – 2019. Vol. 32. pp. 355-358. ТСХ, наукометрия
12. М.А. Ванюхина, В.Г. Берёзкин. Об использовании хроматографических терминов и понятий в англоязычных статьях по теме «Хроматография» / Сорбционные и хроматографические процессы. 2018, том 20, № 1. С. 115–128.
13. В.Г. Березкин, М.А. Ванюхина, Ю.А. Золотов. О российских докторх наук, работающих в области аналитической химии. // *Журнал аналитической химии*. 2013, том 68, № 1. С. 15–17.
14. М.А. Ванюхина, В.Г. Березкин. Англо-русский и русско-английский словарь по тонкослойной хроматографии (ТСХ) (с приложением русско-английского словаря общенаучных конструкций), М.: Научный Мир, 2018. 214 с.
15. *Chromatografia i techniki elektromigracyjne. Słownik pięcioletni* / Под ред. Zygfryd Witkiewicz, Ewa Śliwka. (издание на польском, русском, английском и украинском языках); редактор русско-английского и англо-русского словаря профессор В.Г. Берёзкин / Warszawa: Изд-во Wydawnictwo Naukowe WNT, 2016.
16. В.Г. Березкин, Н.А. Сидоренко, Д.Б. Архипов. Как нас цитируют. Российская аналитическая химия в зеркале Science Citation Index: 1991–2004. // *ЖАХ*, 2007, том 62, №1. С. 100–110.

³⁸Research Gate – новая общедоступная научная сеть и база данных статей для общения профессионалов в области науки, созданная в 2008 году в Великобритании (www.researchgate.net)

³⁹A 'read' is counted each time someone views a publication summary (such as the title, abstract, and list of authors), clicks on a figure, or views or downloads the full-text. - Прочтение (перевод с сайта) – это ежедневный отчёт-сводка о количестве кликов на статью и её данные (перевод Ванюхиной М.А.)

Приложение 1.

Книги и монографии В.Г. Березкина, изданные на русском языке

1. Березкин В.Г. Аналитическая реакционная газовая хроматография. / Ответственный редактор д.х.н., профессор А.А. Жуховицкий – М.: Наука, 1966, 184 с.
2. Березкин В.Г., Татаринский В.С. Газохроматографические методы анализа примесей. – М.: Наука, 1970, 207 с.
3. Березкин В.Г., Алишоев В.Р., Немировская И.Б. Газовая хроматография в химии полимеров. – М.: Наука, 1972, 287 с.
4. Березкин В.Г., Гавричев В.С., Коломиец Л.Н., Королев А.А., Липавский В.Н., Никитина Н.С. Газовая хроматография в нефтехимии. – М.: Наука, 1975, 271 с.
5. Березкин В.Г., Пахомов В.П., Сакодынский К.И. Твердые носители в газовой хроматографии. – М.: Химия 1975. 200 с.
6. Березкин В.Г., Лощилова В.Д., Панков В.Г., Ягодовский В.Д. Хромато-распределительный метод. – М.: Наука, 1976, 112 с.
7. Березкин В.Г. Химические методы в газовой хроматографии. – М.: Химия, 1980, 256 с.
8. Березкин В.Г., Бочков А.С. Количественная тонкослойная хроматография. – М.: Наука, 1980, 183 с.
9. Берёзкин В.Г., Другов Ю.С. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. – М.: Химия, 1981, 256 с.
10. Липавский В.Н., Березкин В.Г. Автоматические газовые потоковые хроматографы. – М.: Химия. 1982, 224 с.
11. Березкин В.Г. Газожидкотвердофазная хроматография. М.: Химия, 1986, 111 с.
12. Березкин В.Г. Что такое хроматография? О новом подходе к определению хроматографии. – М.: Наука, 2003, 76 с.
13. Н.А. Измаилов и М.С. Шрайбер: открытие тонкослойной хроматографии / Составитель и научный редактор В.Г. Березкин. – М.: ГЕОС, ИНХС РАН, 2007, 128 с.
14. Березкин В.Г. Высокоэффективная капиллярная газовая хроматография. – М., Знание, 1987, 48 с.
15. Березкин В.Г. Введение в хроматографию. – М.: Научный Мир, 2016, 96 с.
16. Ванюхина М. А., Березкин В.Г. Англо-русский и русско-английский словарь по тонкослойной хроматографии (ТСХ) (с приложением русско-английского словаря общенаучных конструкций) – М.: Научный Мир, 2018, 214 с.

Приложение 2

Книги и монографии В. Г. Березкина, изданные за рубежом

1. V.G. Berezkin. Analytical Reaction Gas Chromatography. – Plenum Press, New York, 1968, 190 p.
2. V.G. Berezkin, V.S. Tatarinsky. Gas-Chromatographic Analysis of Trace Impurities. – New York, Consultant Bureau, 1973, 177 p.
3. V.G. Berezkin, V.R. Alishoev, I.B. Nemirovskaya. Gas Chromatography of Polymers. – Amsterdam, Elsevier, 1977, 223 p. (расширенное издание)

4. V.G. Berezkin, V.P. Pakhomov, K.I. Sakodinsky. Solid Supports in Gas Chromatography. – Bellefonte, Supelco Inc., 1980, 134 p.
5. V.G. Berezkin. Gazkhromatografia kemiai modszeri. – Budapest: Muszaki konyvkiado, 1984
6. V.G. Berezkin. Chemical methods in Gas Chromatography. – Amsterdam, Elsevier, 1983, 313 p. (расширенное издание)
7. V.G. Berezkin, Yu.S. Drugov. Gas Chromatography in Air Pollution Analysis. – Leipzig: Greet&Portig, Amsterdam, Elsevier, 1991, 212 p. (расширенное и дополненное издание)
8. Березкин В., Стоев Г., Георгиев О. Приложна капилярна газова хроматография. – София: Наука и изкуство, 1986.
9. V.G. Berezkin. Gas-Liquid-Solid-Chromatography. – New York, M. Dekker, 1991, 231 p. (расширенное издание)
10. V.G. Berezkin. Chromatografia gaz-ciesz-ciato. – Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1992
11. M.S. Tswett. Chromatographic adsorption analysis. – Selected works. Compiler V. G. Berezkin, Translation Editor M. R. Masson. Chichester, Ellis Horwood, Ltd, 1990 (В послесловии к книге опубликована статья: Berezkin V.G. Tswett and the Foundation of Chromatography. P.103-108)
12. V.G. Berezkin. What Is Chromatography? – Kortrijk (Belgium), The Foundation of International Organization for the Promotion of Micro column Separations (IOPMS vzw), 2004, 74 p.
13. V.G. Berezkin, J.de Zeeuw. Capillary adsorption gas chromatography. Heidelberg, Huethig, 1996, 320 p.

Приложение 3.

Список зарубежных книг и монографий, изданных под редакцией В.Г. Березкина

1. Бартле К.Д., Берри Э.Д., Геймс Д.Е. и др. Сверхкритическая флюидная хроматография / Редактор Р. Смит; перевод с англ. М.Г. Короткова под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1991, 280 с. // Supercritical fluid chromatography.
2. Баффингтон Р. Детекторы для газовой хроматографии: монография / Редакторы Баффингтон, М. Уилсон; перевод с немецкого В.В. Соболя; под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1993, 79 с. // Detektoren fur die Gaschromatographie.
3. Блом Ж., Халпаап Х., Кайзер Р. Высокоэффективная тонкослойная хроматография / Редакторы Р. Кайзер, А. Златкис; перевод с англ. под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1979 // High performance thin layer chromatography.
4. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии (планарная хроматография) / Перевод с англ. М.А. Кошевник, Б.П. Лапина; под ред. В.Г. Березкина, 1988. Т.1, 405 с. // Fundamentals of Thin Layer Chromatography (Planar Chromatography).
5. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии (планарная хроматография) / Перевод с англ. М.А. Кошевник, Б.П. Лапина; под ред. В.Г. Березкина, 1988, Т.2, 348 с. // Fundamentals of Thin Layer Chromatography (Planar Chromatography).
6. Герег Ш. Количественный анализ стероидов / Перевод с англ. Е.Н. Дороховой, Г. В. Прохоровой под ред. И.В. Торгова, В.Г. Березкина / М.: Мир, 1985, 504 с. // Quantitative analysis of steroids.

7. Гото М., Джинно К., Исии Д., Сайто М. и др. Введение в микромасштабную высокоэффективную жидкостную хроматографию / Редактор Д. Исии, перевод с англ. канд. хим. наук Д.Н.Соколова под ред. доктора хим. наук В.Г. Березкина. М.: Мир, 1991, 240 с. // *Introduction to Microscale High-Performance Liquid Chromatography*.

8. Грушка Э., Йенсен Э., Хатиб С. и др. Количественный анализ хроматографическими методами: монография / Редактор Э. Кэц, перевод с англ. Родионова А.В., Соколова А.Д. и Короткова М.Г.; под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1990, 319 с. // *Quantitative analysis using chromatographic techniques*.

9. Дженнингс В. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках / Перевод с англ. С.А. Орловского; под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1980, 232 с. // *Gas chromatography with glass capillary columns*.

10. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография: в 2 т. / Перевод с англ. Д.Н. Соколова, М.И. Яновского; под ред. В.Г.Березкина. М.: Мир, Т.1, 1981, 616 с. // *Thin layer chromatography*.

11. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография: в 2 т. / Перевод с англ. А.Ю. Кошевника; под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, Т. 2, 1981, 527 с. // *Thin layer chromatography*.

12. Крейчи М., Паюрек Я., Комерс Р. и др. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии / Перевод с чешского Б.М. Вольфсона; под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1993, 207 с. // *Vypočty a velicíny v sorpci kolonove chromatografii*.

13. Микеш О., Новак И., Прохазка З. и др. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам. В 2-х ч. / Под ред. О. Микеш, перевод с англ. А.Ю. Кошевника, С.А. Орловского; под ред. В. Г. Березкина. М.: Мир, 1982, Ч. 1, 396 с. // *Laboratory handbook of chromatographic and allied methods*.

14. Туркова Я., Мелоун Б., Мотл О. и др. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам. В 2-х ч. / Под ред. О. Микеш, перевод с англ. А.Ю. Кошевника, Е.Л. Стыскина; под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1982, Ч.2, 783 с. // *Laboratory handbook of chromatographic and allied methods*.

15. Новое в методах исследования полимеров (сборник переводов и обзоров из иностранной периодической литературы) / Под ред. З.А. Роговина, В.П. Зубова. М.: Мир, 1968, 375 с. (В.Г. Березкин. Глава «Газохроматографические методы анализа примесей в мономерах и растворителях», с. 327)

16. Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. / Перевод с болгарского А. Филиппова; под ред. В.Г. Березкина и А.Б. Урина. М.: Мир, 1976, 200 с. // *Наръчник по газова хроматография*.

17. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. / Перевод с болгарского В.М. Муллера; под ред. В.Г. Березкина, К.И. Сакодынского. М.: Мир, 1987, 260 с. // *Наръчник по газова хроматография*.

18. Руководство по газовой хроматографии: в 2-х ч. / К. Метцнер [и др.] / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе // Перевод с немецкого В.В. Соболя; под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1988, Ч. 1, 479 с. // *Handbuch der Gaschromatographie*.

19. Руководство по газовой хроматографии: в 2-х ч. / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. Перевод с немецкого Т. Крацш, О.В. Альтшулер; под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1988, Ч. 2, 508 с. // *Handbuch der Gaschromatographie*.

20. Тесаржик К., Комарек К. Капиллярные колонки в газовой хроматографии / Перевод с чешского М.М. Гофмана; под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1987, 222 с. // *Kapilární kolony v plynové chromatografii*

21. Уотсон Дж. Методы спутники в газовой хроматографии. /Перевод с англ. под ред. В.Г. Березкина. М.: Наука, 1978 г. // *Ancillary techniques of gas chromatography*.

22. Фритц Дж., Гьерзе Д., Поланд К. Ионная хроматография/ Перевод с англ. Ю.Н. Новикова; под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1984, 224 с. // *Ion chromatography*.

23. Хайвер К., Ньютон Б., Сандра П. Высокоэффективная газовая хроматография / Редактор Хайвер К. Перевод с англ. М.А. Кошевник; под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1993, 288 с. // *High resolution gas chromatography*.

24. Хахенберг Х., Шмидт А. Газохроматографический анализ равновесной паровой фазы / Перевод с англ. Д.Н. Соколова; под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1979, 160 с. // *Gas Chromatographic Headspace Analysis*.

25. Хроматографический анализ окружающей среды. / Под ред. Гроба Р.Л., перевод с англ. Д.Н. Соколова, А.С. Бочкова; под ред. В.Г. Березкина. М.: Химия, 1979, 608 с. // *Chromatographic analysis of the environment*.

26. Хубер Л. Применение диодно-матричного детектирования в ВЭЖХ: методический материал / Перевод с англ. Р.Ф. Зайнуллина; под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1993, 94 с. // *Application of diode-array detection in high performance liquid chromatography*.

27. Хефтман Э., Кастер Т., Нидервизер А., Кацимпулас Н., Куksис А., Кротью Р., Рональд Р. Хроматография: практическое приложение метода: в 2 ч. / Ред. Э. Хефтман; перевод с англ. канд. хим. наук А.В. Родионова; под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1986, Ч.1, 1986, 336 с. // *Chromatography: Fundamentals and Applications of Chromatographic and Electrophoretic Methods*.

28. Чармс Ш. Хроматография: в 2 ч. / Ред. Э. Хефтман; перевод с англ. А.В. Родионова; под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1986, Ч. 2, 422 с. // *Chromatography: Fundamentals and Applications of Chromatographic and Electrophoretic Methods*.

29. Шаршунова М., Шварц В., Михалец Ч. Тонкослойная хроматография в фармации и клинической биохимии: в 2 ч. / Перевод со словацкого А.П. Сергеева, А.Н. Ушакова; под ред. В.Г. Березкина, С.Д. Соколова. М.: Мир, 1980, Ч.1, 1980, 296 с. // *Chromatografia na tenkych vrstvachvo farmacil a v klinickej biochemii*.

30. Шаршунова М., Шварц В., Михалец Ч. Тонкослойная хроматография в фармации и клинической биохимии: в 2 ч. / Перевод со словацкого А.П. Сергеева, А.Н. Ушакова; под ред. В.Г. Березкина, С.Д. Соколова. М.: Мир, 1980, Ч.2, 1980, 621 с. // *Chromatografia na tenkych vrstvachvo farmacil a v klinickej biochemii*.

31. Эттр Л. Стейнгазнер П., Мак-Кинней Р. Методы-спутники в газовой хроматографии / Перевод с англ. Орловского С.А.; под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1972, 398 с. // *Ancillary techniques of gas chromatography*.

32. Янча Й. Проточное фракционирование в поперечном поле: анализ макромолекул и частиц. /Перевод с англ. Й. Янча, Ю.А. Эльтекова; под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1992, 296 с. // *Field-flow fractionation*.

4.8. Андрей Владимирович Киселев — ученый и общественный деятель

Яшин Я.И., Ланин С.Н.
Коломиец Л.Н., Буряк А.К.



Рис. 4.8.1

Андрей Владимирович Киселев - выдающийся физикохимик, заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор химических наук, профессор МГУ им. М.В. Ломоносова. А.В. Киселев — ученый необычайной широты научных интересов и исключительной научной добросовестности. Его пионерские работы носили фундаментальный характер, создав свою научную школу, он стал Учителем для целого поколения российских ученых. В течение 30 лет А.В. Киселев был членом ученого совета химического факультета МГУ и 20 лет входил в состав ученого совета Института физической химии АН СССР (ИФХ). Долгое время был в составе сразу трех научных советов при АН СССР (адсорбции, хроматографии, межмолекулярных взаимодействий) и являлся членом Фара-

деевского научного общества Англии. А.В. Киселев работал в редколлегиях журналов «Коллоидный журнал», «Chromatographia» и «Zeolites».

Научные достижения А.В. Киселева отмечены серебряной медалью химического общества Франции, медалью Коперника Университета г. Торунь, медалью Карла Маркса Университета Лейпцига, международной медалью М.С. Цвета «За выдающиеся исследования в хроматографии», медалью М.С. Цвета «В честь 75-летия открытия хроматографии», премией им. М.В. Ломоносова, премией им. Д.И. Менделеева. Ему присуждено звание Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР [1].

Андрей Владимирович Киселев родился 28 ноября 1908 г. в Москве. В 1930 г. он закончил МВТУ им. Баумана. На втором курсе он начал заниматься научной работой под руководством профессора Н.А. Шилова, в 1933 г. вышла его первая научная статья. В 1939 г. А.В. Киселев защитил кандидатскую диссертацию, а в 1943 г. начал преподавать на химическом факультете МГУ. С 1946 по 1984 гг. он возглавлял лабораторию адсорбции и хроматографии химического факультета, в 1965 г. стал заведующим лабораторией химии поверхности ИФХ. В 1950 г. А.В. Киселев защитил докторскую диссертацию.

А.В. Киселев работал над фундаментальными проблемами химии поверхности, адсорбции и хроматографии. Одним из первых он начал комплексные исследования адсорбционных явлений химическими, калориметрическими и спектроскопическими методами. В табл. 1 представлен список его приоритетных работ.

Табл. 1. Приоритетные работы профессора А.А. Киселева

№	Название (в скобках указаны сотрудники А.В. Киселева - последователи)	Год первой публикации
1	Создание уникальных калориметров и измерение теплот смачивания, адсорбции и теплоемкости огромного числа веществ на адсорбентах разной природы (А.Д. Рунов, Г.Г. Муттик, Г.И. Березин, Б.В. Кузнецов, А.А. Исириян, Н.Н. Авгуль, О.М. Джигит и др.)	1934
2	Впервые правильно интерпретировано строение поверхности силикагеля (гидроксильный покров)	1934
3	Работы по адсорбции из растворов (О.М. Джигит, К.Д. Щербакова, К.Г. Красильников, Ю.А. Эльтеков, В.В. Холина, Л.Ф. Павлова, Ю.С. Никитин, А.Я. Давыдов, И.В. Шикалова, С.Н. Ланин и др.)	1940
4	Разработан адсорбционно-структурный метод исследования адсорбентов (К.Д. Щербакова, В.П. Древинг, К.Г. Красильников, Н.Н. Авгуль, О.М. Джигит, Л.Д. Белякова, А.П. Карнаухов, Б.Г. Аристов, Н.В. Ковалева, Ю.С. Никитин, В.Я. Давыдов и др.)	1945
5	Комплексное исследование поверхности адсорбентов и механизма адсорбции химическими, адсорбционно-калориметрическими, спектроскопическими и масс-спектрометрическими методами (В.И. Лыгин, О.М. Джигит, Н.С. Куликов, Г.Г. Муттик, Г.И. Березин, Л.Т. Журавлев, Н.Н. Авгуль, Л.Д. Белякова, Т.Н. Титова, Н.В. Ковалева и др.)	1945
6	Разработка метода химического модифицирования поверхности кремнеземных и других адсорбентов (О.М. Джигит, Н.Н. Авгуль, К.Д. Щербакова, А.Я. Короле, И.Ю. Бакин и др.)	1950
7	Разработка основ газoadсорбционной хроматографии, введение в ее практику сорбентов различной природы: графитированные сажи (К.Д. Щербакова, В.С. Васильева, И.А. Долова, Я.И. Яшин, Н.В. Ковалев), карбоситы (Т.Н. Гвоздович, Я.И. Яшин), силохромы (Ю.С. Никитин, Я.И. Яшин), карбохромы (Т.В. Бармакова, Н.В. Ковалева), пористые стекла (С.Л. Жданов, Я.М. Яшин), сульфат бария (Л.Д. Белякова, Л.М. Воробьева)	1950
8	Впервые предложен вариант адсорбционной капиллярной хроматографии на стеклянных капиллярах (С.П. Жданов, К.Д. Щербакова, В.И. Калмановский, М.М. Фикс)	1962
9	Разработка метода геометрического модифицирования силикагелей гидротермальной обработкой и синтеза силохромов в промышленном масштабе (Ю.С. Никитин, Б.А. Липкинд, Н.В. Акшинская, Н.К. Бебрис, В.Я. Мокеев и др.)	1962
10	Развитие молекулярно-статистической и термодинамической теории адсорбции (Н.Н. Авгуль, Д.П. Пошкус, А.А. Лопаткин, А.Г. Безус, Р.С. Петрова, А.К. Буряк и др.)	1962

№	Название (в скобках указаны сотрудники А.В. Киселева - последователи)	Год первой публикации
11	Создание поверхностно-пористых сорбентов (С.П. Жданов, Я.И. Яшин)	1963
12	Определение термодинамических характеристик адсорбции изомеров на графитированной термической саже, разделение изомеров (К.Д. Щербакова, Е.В. Калашников, В.И. Назарова, Я.И. Яшин, Т.Б. Гаврилова, Р.С. Петрова, Е.В. Загоревская, Е.В. Полотнюк и др.)	1963
13	Классификация сорбентов по геометрической структуре	1967
14	Классификация сорбентов по химической природе поверхности (получила всемирное признание)	1967
15	Разработка газовых хроматографов для физико-химических измерений и исследований в ОАО «Цвет»: Цвет-И, Цвет-200 (В.Л. Худяков, В.И. Калмановский, Н.П. Манякин, Я.И. Яшин)	1967
16	Создан новый метод определения геометрических параметров молекул – хроматоскопия	1969
17	Разработка высокоемких и легко регенерируемых сорбентов-анионитов для поглощения кислых газов в замкнутых объемах (Н.Н. Авгуль, О.М. Джигит, Л.Д. Беякова, Г.Г. Муттик, Н.П. Платонова, Т.Н. Шевченко и др.)	1973
18	Использование углеродных адсорбентов в жидкостной хроматографии (Ю.С. Никитин, Я.И. Яшин, И.И. Фролов)	1976
19	Иммобилизация ферментов и биополимеров на сорбентах для жидкостной хроматографии (Ю.С. Никитин, Т.И. Хохлова, В.М. Коликов, Б.В. Мchedlishvili)	1976

А.В. Киселев умел подбирать и воспитывать кадры, его сотрудники и коллеги имели высокую квалификацию. Много внимания он уделял еженедельным семинарам в лаборатории в МГУ и ИФХ. А.В. Киселев активно внедрял полученные научные результаты в производственную практику, не случайно среди его соавторов было много представителей промышленных предприятий городов Н.Новгорода, Дзержинска, Ярославля, Ставрополя, Новосибирска и др.

Лаборатории А.В. Киселева тесно сотрудничали с лабораториями других известных ученых. Соавторами А.В. Киселева были академики Г.К. Боресков, М.М. Дубинин, В.И. Спицын, а также Л.В. Радушкевич, П.И. Зубов, И.Е. Неймарк, Б.Л. Беринг, В.В. Серпинский, Я.В. Мирский, С.П. Жданов, А.Б. Пашков, Б.А. Липкин, Е.А. Порай-Кошиц, Н.Н. Грязев, Я. Коутецки, П.А. Теснер, В.А. Даванков, В.Г. Березкин, К.И. Сакодынский, Д.А. Вяхирев, Ф. Онушка, Я. Янак, К. Тесаржик, Ф. Швец, И. Градил, Е. Смолкова, В. Энгевальд, П. Бройер и др. Общее число соавторов в научных работах А.В. Киселева – 460 – это коллектив научно-исследовательского института! Общее

число научных статей А.В. Киселева (без учета тезисов) – 960, изобретений и патентов – более 30, 17 монографий были изданы в СССР, США, Франции, Германии, Японии, Израиле, Польше, ЧССР [2-18]. Книга «Газоадсорбционная хроматография» [3] занимала первое место по цитируемости.

А.В. Киселева хорошо знали во всем мире, его лаборатория по адсорбции и хроматографии в МГУ стала международным исследовательским центром. Там работали аспиранты и стажеры, представители пяти континентов, из 12 стран: Австралии, Англии, Алжира, Болгарии, Вьетнама, ГДР, Мексики, Сирии, Франции, ЧССР, Польши и Кореи. Лаборатории А.В. Киселева сотрудничали с научными организациями Азербайджана, Армении, Грузии, Литвы, Украины, Казахстана и Эстонии. Под его руководством защитились 128 кандидатов и 12 докторов наук.

А.В. Киселева часто приглашали выступать с пленарными докладами на международных конференциях, симпозиумах и конгрессах: в Эдинбурге, Брайтоне, Ноттингеме, Ливерпуле, Хьюстоне, Нью-Хемпшире, Риме, Гамбурге, Варшаве, Люблине, Кракове, Брно, Братиславе, Праге. Свои лекции профессор читал в университетах Франции, Англии, Болгарии, ГДР, Польши, Германии, Чехословакии.

Профессор А.В. Киселев с сотрудниками исследовали адсорбцию и параметры удерживания в хроматографии многих классов соединений: изомеров разных типов цис- и транс-, изомеров положения (о-, м-, п-), терпеновых, металлоорганических, перфторированных углеводородов, галогензамещенных алканов, дейтерированных углеводородов, ароматических углеводородов, нормальных алкинов C₆–C₁₀, альдегидов, кетонов, спиртов, полиметилциклогексанов, индановых углеводородов, полиядерных ароматических углеводородов, азотсодержащих, стереоизомеров андростана, прегнана, кислородсодержащих, S – и Se – содержащих, полихлоруглеводородов и др.

Основные соавторы научных работ проф. А.В. Киселева: Лыгин В.И. – 120 (число совместных статей), Никитин Ю.С. – 106, Яшин Я.И. – 82, Щербакова К.Д. – 76, Август Н.Н. – 60, Эльтеков Ю.А. – 57, Белякова Л.Д. – 46, Давыдов В.Я. – 44, Ковалева Н.В. – 42, Пошкус Д.П. – 41.

А.В. Киселев доверял во всем проф. К.Д. Щербаковой, которая была, по существу, его заместителем в лаборатории адсорбции и хроматографии в МГУ. Любимым сотрудником в лаборатории адсорбции в Институте физической химии была Л.Д. Белякова.

А.В. Киселев высоко ценил профессиональный уровень своих сотрудников и часто обсуждал с ними научные работы, особенно с В.И. Лыгиным, Ю.С. Никитиным, В.Я. Давыдовым, Д.П. Пошкусом, Г.И. Березиным, Д.Д. Беляковой, Ю.А. Эльтековым.

А.В. Киселевым с сотрудниками опубликовано 116 статей по газовой хроматографии, 47 статей по жидкостной хроматографии, 20 статей по химическому модифицированию. А.В. Киселев тесно сотрудничал с учеными-специалистами по хроматографии других стран: Я. Янак, Халаш, Кремер, Голей, Кайзер, Энгельвальд.

Особую роль в жизни А.В. Киселева играла Татьяна Сергеевна – его жена, помощник, консультант, организатор его повседневной жизни.

Следует отметить, что приоритетные работы А.В. Киселева продолжают использоваться и развиваться и в настоящее время. Это, прежде всего: применение молекулярно–статистических расчетов, принципов спектроскопии (работы Буряка А.К., Матюшина Д.Д., Лыгина С.И.), методов гидротермальной обработки адсорбентов, химического модифицирования силикагелей. Широко применяются поверхностно-пористые сорбенты в ВЭЖХ, графитированные термические сажи, карбосита, карбохромы как для концентрирования, так и для разделения.

Дань уважения и всемирное признание научных достижений А.В. Киселева в области адсорбции, хроматографии и химии поверхности – яркое свидетельство значимости и фундаментальности его работ, внесших существенный вклад в развитие физической химии. Памяти профессора Андрея Владимировича Киселёва были посвящены Всероссийский симпозиум по химии поверхности, адсорбции и хроматографии, приуроченный к 90-летию со дня рождения А.В. Киселева, 1999 г., 60-й Международный симпозиум по коллоидной химии и химии поверхности, 1986 г. (секция «Мемориальный симпозиум по адсорбции, посвященный памяти А.В. Киселева» г. Атланта, США) и Международный симпозиум по химии поверхности, адсорбции и хроматографии, который проходил в Москве с 13 по 17 ноября 1988 года. Он был организован Научным советом по хроматографии Академии наук СССР, Институтом физической химии Академии наук СССР и Московским государственным университетом им. М.В. Ломоносова, Всесоюзным химическим обществом им. Д.И. Менделеева, Национальным комитетом советских химиков при поддержке ИЮПАК.

В состав Международного научного комитета вошли выдающиеся ученые мира: Д.Х. Эверет (Англия), Х. Энгельгард (ФРГ), В. Энгевальд (ГДР), О.Г. Ларионов (СССР), Ю.С. Никитин (СССР), Р.А. Пьеротти (США), К.С.В. Синг (Англия), К.И. Замараев (СССР) (фото 2).



Рис. 4.8.2. Члены международного научного комитета слева направо: В. Энгевальд (ГДР), Д.Х. Эверет (Англия), К.С.В. Синг (Англия), Р.А. Пьеротти (США), Ю.С. Никитин (СССР), О.Г. Ларионов – председатель Симпозиума (СССР).

Национальный организационный комитет был представлен в следующем составе: председатель – О.Г. Ларионов, зам. председателя – В.А. Даванков, Ю.С. Никитин; ответственный секретарь – Л.Н. Коломиец; научный секретарь – Л.Д. Белякова; члены комитета: С.Ф. Дунаев, В.И. Гранкин, Ю.А. Эльтеков, С.А. Киселёв, В.А. Огарев, Ю.М. Полукаров, Ю.А. Пентин, К.Д. Щербакова, А.Ф. Синкин, А.М. Волошук, О.И. Ворошилова.

В работе Симпозиума приняли участие более 250 учёных из 23 стран, было прочитано 44 лекции ведущими учёными мира в области адсорбции и хроматографии. Было представлено 119 стендовых докладов по двум направлениям: адсорбция, химия поверхности и структура адсорбентов – 71; и хроматография – 48.

Приглашенные лекторы представили доклады по следующим темам:

1. Изучение общих аспектов адсорбции и хроматографии: К.С.В. Синг (Англия), М.М. Дубинин (СССР), Д.П. Пошкус (СССР), А.И. Русанов (СССР), О. Кадлец (Чехословакия), Дж. Каргер (ГДР), Р.А. Пьеротти (США), А.А. Лопаткин (СССР), А.Л. Маерс (США), Б.В. Дерягин (СССР), Н.В. Чураев (СССР);

2. Исследования, касающиеся проблем адсорбции на гетерогенных поверхностях, выполненные методом компьютерного моделирования: В. Стил (США), В.А. Бакаев (СССР);

3. Изучение пористой структуры различных сорбентов разными методами: Д.Х. Эверет (Англия), Р.М. Баррер (Англия), Ф. Родригес-Рейносо (Испания), В.А. Даванков (СССР), С. Кондо (Япония), А.П. Карнаухов (СССР), Дж.Д.Ф. Рамсей (Англия);

4. Определение термодинамических характеристик адсорбции методом калориметрии и хроматографии: Дж.Ф.К. Хубер (Австрия), К. Видал-Мадьяр (Франция), Н.А. Катсонос (Греция), Дж. Рокерол (Франция);

5. Физико-химические аспекты газовой и жидкостной хроматографии: Л.С. Эттре (США), Д. Вестерлунд (Швеция), Ю.С. Никитин (СССР), Р.Е. Кайзер (ФРГ), Н. Петцев (Болгария), Я. Янак (Чехословакия), Я.И. Яшин (СССР), Д. Берек (Чехословакия);

6. Модификация адсорбентов и изучение их поверхностных свойств разными методами: Дж. Лайе (Франция), Л.Д. Белякова (СССР), К. Унгер (ФРГ). Ч. Лохмюллер (США), В.Р. Бетц (США), К.И. Сакодынский (СССР), С.П. Жданов (СССР), Э. Ковач (Швейцария);

7. Применение селективных адсорбентов и связанных неподвижных фаз для приготовления высококачественных колонок для хроматографии: Г. Шомбург (ФРГ), Х. Энгельгард (ФРГ), Ф. Брунер (Италия), В. Энгевальд (ГДР);

Групповое фото приглашенных лекторов и членов Национального организационного комитета (см. фотоальбом).

Адсорбционные явления всегда существуют в газовой и жидкостной хроматографии и часто играют важную роль в достижении высокой разрешающей способности или в препаративном разделении. С другой стороны, хроматографические методы чрезвычайно важны при исследовании адсорбентов и адсорбционных процессов. Симпозиум продемонстрировал интересы ученых,

связанные как с фундаментальными основами адсорбции, так и с применением хроматографии. Огромный интерес советских и зарубежных ученых к Симпозиуму вызван не только актуальностью тематики: адсорбция и хроматография, но и личностью профессора Андрея Владимировича Киселева. Посвятивший свою жизнь бурно развивающемуся направлению науки – хроматографии, А.В. Киселев навсегда вписал свое имя в число выдающихся ученых мира.

Андрей Владимирович был исключительно обаятельным человеком, его привлекали неординарные люди, он умел слушать собеседника. На конференциях его постоянно окружали специалисты, чтобы проконсультироваться, обсудить научные проблемы, и он щедро делился своими знаниями и идеями. Всех поражала его преданность науке и способность постоянно и напряженно трудиться. На рис.4.8.3 приведен график роста числа его публикаций за 50 лет с 1933—1983 гг., на графике наблюдается постоянный рост до последних дней жизни.

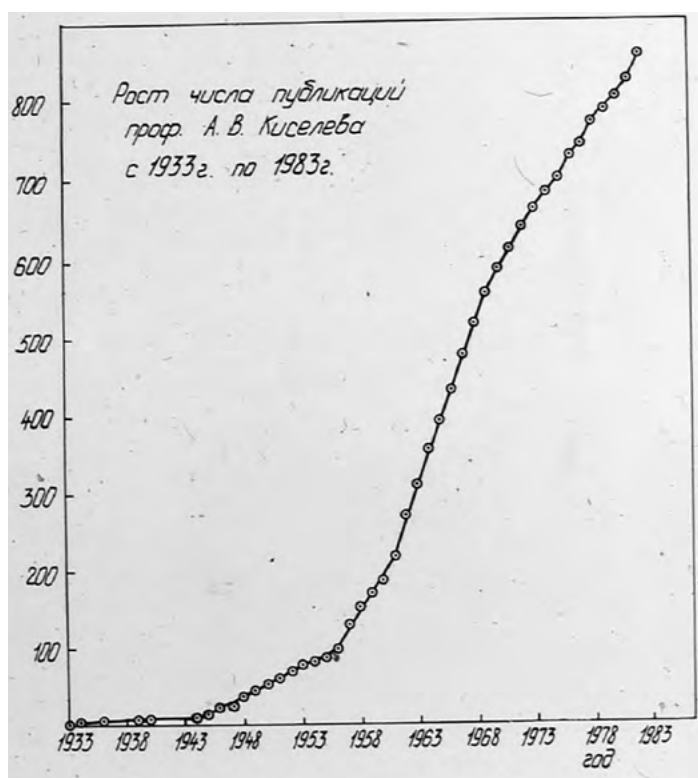


Рис. 4.8.3. График роста числа публикаций А.В. Киселева за 50 лет с 1933–1983 гг.

А.В. Киселев принадлежал к типу, так называемого, «классического профессора». Благодаря яркой индивидуальности, выразительной манере общения, деликатности, располагающей внешности, его считали воплощением интеллигенции. Благодаря этим качествам, будучи беспартийным, он был избран для приветствия делегации ЧССР в Кремле от имени интеллигенции Москвы. А.В. Киселев был исключительно принципиален и никогда не поступался своими убеждениями.

Профессор страстно увлекался искусством. После окончания школы он все-раз колебался между дальнейшим обучением химии или архитектуре. Став химиком, А.В. Киселев на протяжении всей жизни вполне профессионально занимался архитектурой, живописью, прикладным искусством. Так, например, во время строительства нового здания МГУ на Воробьевых горах он возглавлял Центральную комиссию по строительству и оборудованию, а затем – научно-техническую и художественную комиссии. Он вложил все свои силы и энергию в создание новых лабораторий химического факультета.

А.В. Киселев всю жизнь коллекционировал старинную мебель, фарфор, часы, люстры, картины. Он дружил с художниками П. Кориным и М. Нестеровым. Его квартира в здании МГУ была настоящим музеем. После смерти Андрея Владимировича некоторые вещи из его коллекции приобрели музеи Петродворца и Царицына.

В молодости Андрей Владимирович любил путешествовать на байдарках, особенно по древнерусским городам. Он хорошо знал историю России, труды историков Соловьева и Ключевского были его настольными книгами. Из классиков художественной литературы Андрей Владимирович больше всех любил Л.Н. Толстого, книги которого брал с собой даже в зарубежные командировки.

Зарубежные ученые, знавшие А.В. Киселева, отмечали в нем яркое сочетание патриота своей страны и интернационалиста.

Профессор Андрей Владимирович Киселев останется в памяти людей как человек неутомимой жажды познания, огромного чувства ответственности, создавший большую научную школу и оставивший после себя научные труды, монографии и учебники для новых поколений исследователей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Scherbakova K.D., Yashin Ya.I., Kiselev's A.V. II Pure and Applied chemistry. 1989. Vol. 61. No 11. pp. 1829-1834.
2. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Дополнительные главы А.В. Киселева и В.И. Лыгина: Пер. с англ, под ред. В.И. Лыпша. М. Мир. 1969. 515 с.
3. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газоадсорбционная хроматография. М. Наука. 1967. 256 с.
4. Kiselev A.V., Yashin Ya.I. La Chromatographie Gaz-Solide; Пер. с рус. PaHs: Masson. 1969. 289 p.
5. Kiselev A.V., Yashin Ya.I. Gas-Adsorption Chromatography. Пер. с рус. New York. Plenum Press. 1969. 254 p.
6. Kisielew A.W., Jaszin J.I. Adsorpcyjna chromatografia gazowa. Пер. с рус. Warszawa. Panstwowe Wydawnictwo Naukowe. 1969. 280 p.
7. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М. Наука. 1972. 459 с.
8. Kiselev A.V., Lygin V.I. Infrared Spectra of Surface Compounds. Пер. с рус. New York. J. Wiley and Sons. Israel Program for Scientific Translations (Jerusalem). 1975. 384 p, (Книга и издана без ведома и участия авторов).

9. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н., Киселев А.В. и др. Курс физической химии / Под ред. Я. И. Герасимова. Т. 1. гл. 16-19 и Дополнение (Поверхностные явления. адсорбция. Газовая хроматография). М. Химия. 1973.

10. Киселев А.В., Иогансен А.В., Сакодынский К.И., Сахаров В.М. и др. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М. Химия. 1973. 256 с.

11. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Под ред. А.В. Киселева и В.П. Древинга. М. Изд-во МГУ. 1973. 448 с.

12. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М. Химия. 1975. 384 с.

13. Киселев А.В., Яшин Я.И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М. Химия. 1979. 288 с.

14. Kiselev A.V., Jasin Ja.I. Gas und Flussigkeits-Adsorptionschromatographie. Пер. с рус. Berlin. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften. 1985. p. 91.

15. Kiselev A.V., Jasin J.I. Gas- und Flussigadsorptionschromatographie. Пер. с рус. Heidelberg: Dr. Alfred Huthig, Verlag, 1985. p. 39 p.

16. Kiselev A.V., Yashin Ya.I. Adsorpci plynova a kapalnova chromatographie. Пер. с рус. Praha.

17. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М. Высшая школа. 1986. 360 с.

18. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М. Химия. 1986. 272 с.

4.9. Ксения Дмитриевна Щербакова. Жизнь, посвященная науке и Химическому факультету МГУ

Е.А.Баум

Ксения Дмитриевна родилась в 1917 г. в семье Щербакова Дмитрия Ивановича (1893—1966), который на момент рождения дочери являлся студентом Петроградского политехнического института, ее мать Вера Дмитриевна, урожденная Алчевская (1892(90?)—1973) обучалась в консерватории. В детстве Ксения Дмитриевна проживала в усадьбе дер. Кикинеиз, возле Симеиза, Крым, а в 1922 г., когда Ксении исполнилось уже 5 лет, семья Щербаковых переехала в Петроград. Здесь ее отец заявил о себе как об одном из ярких представителей научной школы В.И. Вернадского и А.Е. Ферсмана. Д.И. Щербаков начал преподавать на кафедре геологии в Петроградском университете (с 1924 г. — ЛГУ), участвовал в многочисленных научных экспедициях в Среднюю Азию. С 1925 г. стал сотрудником Государственного радиевого института. В 1930 г. при АН СССР был создан Геохимический институт, который возглавил академик А.Е. Ферсман, который вскоре позвал Дмитрия Ивановича на роль своего зама. С этого времени Щербаков переключился на тематику редких металлов. В 1934 г. Геохимический институт был переведен в Москву, куда переехала и семья Щербаковых, а Ксения Дмитриевна поступает в МГУ. Со временем ее отец стал одним из ведущих геологов-практиков редких, а также радиоактивных металлов,

с 1953 г. – действительный член АН СССР, лауреат Ленинской премии за разработку геолого-химических основ поисков полезных ископаемых (1965) [1].

Более 70 лет жизни Ксении Дмитриевны Щербаковой неразрывно связаны с Химическим факультетом МГУ им. М.В. Ломоносова. Студентка (1935–1940), ассистентка и научный работник (1943–1947), доцент (1947–1970), а затем профессор (с 1970) – вот таков ее вкратце очерченный университетский жизненный путь [2,3]. Лишь несколько лет в ее биографии выпадает из истории Химфака: в 1940 г. она поступает в аспирантуру МИТХТ им. М.В. Ломоносова на кафедру органической химии, которую возглавлял тогда профессор А.Н. Несмеянов, но в первые годы начавшейся Великой Отечественной войны из-за эвакуации вуза, желая остаться в Москве, принимает предложение возглавить химическую лабораторию Депо Октябрьской железной дороги. Одновременно продолжает работать над диссертацией.

В 1942 г. Ксения Дмитриевна была приглашена по совместительству работать в лабораторию Физики поверхностных явлений Физического факультета МГУ (зав. лаб. проф. В.Ф. Киселев) [4], где познакомилась с А.В. Киселевым (1908–1984), двоюродным братом В.Ф. Киселева. Когда Андрею Владимировичу Киселеву предложили в 1943 г. возглавить только что организованную на Химфаке на кафедре физической химии лабораторию адсорбции (с 1960 г. Проблемная лаборатория адсорбции и газовой хроматографии), то Щербакова, не раздумывая, переходит в штат этой новой лаборатории. На родном Химфаке «и стены помогают»: уже в июне того же года она успешно защищает кандидатскую диссертацию по теме «Определение активного атома водорода в токе углекислого газа реактивом Гриньяра» (руководитель д.х.н. проф. А.П. Терентьев) [5].

Возвращаясь к началу активной деятельности К.Д. Щербаковой в рамках лаборатории адсорбции на Химфаке МГУ (начало 1940-х гг.), можно уверенно сказать, что именно в ее стенах молодая ученая обрела дело своей жизни, погрузившись в тематику, связанную с исследованиями химии поверхности и влияния химического модифицирования на адсорбционные свойства тел. Со временем это направление ею будет развито для целей газовой хроматографии – нового аналитического метода, начавшего свое бурное развитие в 1950-е гг.

Первоначально К.Д. Щербаковой выполнялись как работы в области изучения адсорбции из растворов, так и адсорбции паров, теплоты адсорбции. Вскоре эти исследования оказались сконцентрированы на изучении адсорбции из растворов на поверхности активных углей (в том числе, были изучены структура активных углей, энергия и теплота адсорбции, пределы адсорбции) [6,7].

В эти же годы было продолжено сотрудничество с лабораториями на Физфаке МГУ, в частности, в области создания высокочувствительного калориметра для измерения теплот адсорбции газов и жидкостей. В числе коллег, участвовавших в про-



Рис. 4.9.1. К.Д. Щербакова

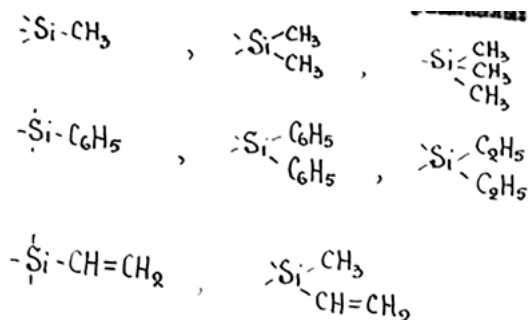
екте по созданию прецизионного калориметра, была и К.Д. Щербакова [8]. Эта разработка позволила производить исследования медленно текущих процессов.

Искусственные непористые и пористые адсорбенты, сажи, активные угли, аэросилы (мелкодисперсный диоксид кремния), силикагели, а также многие природные минеральные адсорбенты и катализаторы, синтетические и природные цеолиты широко применяются в разных областях техники, а также в лабораторной практике. В течение длительного времени большее внимание уделялось «вопросам регулирования их геометрических факторов», т.е. размеру частиц (степени дисперсности), в какой-то степени плотности их упаковки в скелете тела, а также пористости. В то же время, природа твердых поверхностей и их химический состав также оказывают существенное влияние на поведение высокодисперсных тел. С течением времени наметилась исследовательская тенденция химически модифицировать поверхность уже имеющихся адсорбентов, придавая им необходимые свойства. Действительно, химическое модифицирование высокодисперсных материалов, среди них, например, изученных Щербаковой саж, кремнеземов путем проведения на их поверхности различных химических реакций, дает возможность в значительных пределах регулировать природу поверхности и связанные с ней физико-химические свойства тел. Соответственно, адсорбция может быть увеличена или ослаблена. Собственно, изучению этой проблематики и были посвящены два больших цикла исследований Ксении Дмитриевны по химическому модифицированию поверхности сажи прививкой различных групп [9] и поверхности других адсорбентов, включая кремнеземы [10,11]. Геометрически и химически модифицированные адсорбенты стали использоваться как в газо-адсорбционном варианте хроматографии, так и для улучшения свойств носителей неподвижных фаз в разных вариантах газовой хроматографии. Помимо этого, химическое модифицирование поверхности, как оказалось, можно успешно применять для практического изменения поверхностных свойств некоторых материалов, применяемых в технике и строительных отраслях. Например, для придания адгезионных свойств полимерам (полиэтилен, фторопласт) для лучшего их склеивания. Удалось гидрофобизировать поверхность стекла, металлов; для последних это важно для повышения их антикоррозионных свойств.

Вместе с А.В. Киселевым Ксения Дмитриевна являлась пионером в области исследований графитированной термической сажи (ГТС), этого уникального адсорбента с высокой геометрической и химической однородностью поверхности. Химическое модифицирование сажи возможно в двух взаимно противоположных направлениях, в сторону ее гидрофобизации (путем термической обработки), или в сторону ее гидрофилизации (окислением). Также возможен иной подход – путем прививки различных функциональных групп к поверхности. Особое внимание исследовательницы привлекли ГТС также в связи с тем, что оказалось, этот адсорбент чувствителен к пространственному строению органических соединений, он относится к изомерселективным. К.Д. Щербаковой были рассмотрены варианты применения ГТС в газoadсорбционном варианте хроматографии [12], а также в качестве носителей монослоев жидких фаз. В частности, уже к середине 1960-х гг. ее исследованиями было показано,

что графитированная сажа может быть использована с успехом для разделения не только низкокипящих алифатических углеводородов, но также и для высококипящих, поскольку она термостабильна [13]. Конкретными экспериментами, продолжавшимися не одно десятилетие, были убедительно доказаны также возможности ее использования для разделения структурных и пространственных изомеров. Перспективность ГТС оказалась столь велика, что началось создание специализированных углеродных адсорбентов – карбохромов, как в СССР, так и за рубежом. Приоритетные работы К.Д. Щербаковой в области введения графитированных саж в практику газоадсорбционной хроматографии успешно продолжились в работах ее учеников и коллег [14-16].

К.Д. Щербакова совместно с А.В. Киселевым стали первыми в мировой науке, в конце 1950-х гг. применив химическое модифицирование поверхности кремнезема триметилхлорсиланом для придания адсорбенту гидрофобных свойств. Работы в этом направлении выполнялись Щербаковой в рамках докторской диссертационной работы [17]. Отдельный раздел ее был посвящен рассмотрению адсорбции молекул разной структуры на поверхностях кремнезема, полученных химическим модифицированием триметилхлорсиланом. При этом было обнаружено, что резко снижается как специфическое, так и неспецифическое взаимодействие молекул с поверхностью кремнезема. Опыты показали, что модифицирование поверхности триметилхлорсиланом на 60% уменьшает адсорбцию метанола, «бензола и гексана слабее, чем адсорбцию воды»; более полное модифицирование приводит «к резкому уменьшению адсорбции, в особенности бензола». Также значительная часть ее работы в этом направлении была посвящена рассмотрению адсорбции на поверхностях, модифицированных другими кремнийорганическими и органическими жидкостями. Прежде всего, аналогичные результаты были получены при использовании химического модифицирования гексаметилдесилазаном, а также диметилдихлорсиланом. Были изучены образцы, которые содержали на поверхности следующие радикалы (их перечень взят из текста докторской диссертации, начертанного рукой Ксении Дмитриевны):



Основной вывод, сделанный автором на основе сравнения возможных модификаций исследуемых поверхностей силикагелей – чем больше углеводородные радикалы, привитые к поверхности силикагеля, тем сильнее снижение адсорбции. Таким образом, согласно выводам автора, химическое модифици-

рование предоставляет практически неограниченные возможности для создания поверхностей твердых тел с регулируемыми свойствами.

Как считала в свое время К.Д. Щербакова, затронутая ею в диссертации проблема направленного изменения поверхностных свойств адсорбентов имеет большое значение в плане перспектив развития химии поверхности твердых тел, а также для изучения молекулярных взаимодействий. Работы последователей и коллег ученой, выполненные в той же предметной плоскости, полностью подтвердили ее выводы и прогностические предположения. И сегодня эта проблематика является одной из актуальных задач физической химии, решение которой являет собой фундамент процессов концентрирования и разделения с использованием методов хроматографии.



Рис. 4.9.2. К.Д. Щербакова с коллегами

Работа в университете для его сотрудников неразделима с педагогической деятельностью. С самого начала зачисления в штат Химического факультета К.Д. Щербакова являлась не только научным сотрудником, но и лекционным ассистентом профессора А.В. Фроста, который в то время читал общий курс «Физической химии и химической термодинамики», затем вела практикум (общий практикум по физической химии) и семинарские занятия по физической химии; участвовала в работе спецпрактикума по адсорбции и газовой хроматографии. Сама она читала спецкурсы по адсорбции и газовой хроматографии, молекулярной хроматографии. Под ее руководством было выполнено более 30 дипломных работ.

В течение многих лет Ксения Дмитриевна была правой рукой А.В. Киселева (являлась официально зам. зав. лабораторией с 1950-х гг.), ее профессионализм в значительной степени также обеспечивал широкую известность лаборатории адсорбции и хроматографии в научной среде. В то же

время, К.Д. Щербакова много сил уделяла участию в общественной жизни университета и города: входила в состав комиссий по оборудованию Нового здания университета на Ленинских горах, организовывала олимпиады школьников, являлась председателем методической комиссии аспирантов, членом Совета Отделения физической химии; неоднократно избиралась депутатом Ленинского районного Совета города Москвы (в частности, на пятый и шестой созыв в 1955 и 1957 годах, соответственно), а затем в течение пяти созывов являлась депутатом Московского городского Совета; состояла зам. председателя Общества дружбы ЧССР-СССР. В 2002 году Ксении Дмитриевне было присвоено звание заслуженного профессора Московского Университета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шпис К.В. Дмитрий Иванович Щербаков. М.: Изд-во АН СССР, 1958 (Материалы к библиографии ученых СССР. Серия геологических наук. Вып.13)
2. Личное дело К.Д. Щербаковой (1935–1983). Архив МГУ им. М.В. Ломоносова.
3. Баум Е.А. К истории профессиональной реализации женщин в науке. Часть 3. Женщины-химики Московского государственного университета – судьбоносные «повороты». Жизненные перипетии семьи Щербаковых-Алчевских. К 105-летию со дня рождения физикохимика К.Д. Щербаковой // История и педагогика естествознания, 2022, № 4. С. 70–76.
4. Никитина О.В. Всеволод Федорович Киселев. М.: Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006. С. 8.
5. Щербакова К.Д., Терентьев А.П. Сообщение 1 // Ж.О.Х., 1940. Т. 10. С. 2041; Сообщение 2. // Ж.О.Х., 1945. Т. 15. С. 86-90.
6. Джигит О.М., Дубинин М.М., Киселев А.В., Щербакова К.Д. Структура активных углей и адсорбция из растворов // Докл. АН СССР. 1946. Т.54. №2. С. 141–143.
7. Щербакова К.Д., Киселев А.В. Предельная адсорбция из растворов активными углями // Ученые записки МГУ, Вып 95. 1946. С. 539–554.
8. Киселев А.В., Киселев В.Ф., Микос Н.Н., Муттик Г.Г., Рунов А.Д., Щербакова К.Д. Автоматический калориметр с постоянным теплообменом для измерения теплот адсорбции газов и жидкостей // Журнал физической химии, 1949. Т. 23. С. 577.
9. Авгуль Н.Н., Джигит О.М., Киселёв А.В., Щербакова К.Д. Изотерма и теплота адсорбции паров воды на саже // Докл. АН СССР. 1953. Т. 92. С. 105–109.
10. Щербакова К.Д. Получение метилированного силикагеля и его адсорбционные свойства // Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции» М.: Изд-во МГУ. 1958. С. 175–178.
11. Щербакова К.Д. Химическое модифицирование поверхностей адсорбентов // Сб. «Катализ в высшей школе». Т.2. М.: Изд-во МГУ. 1962. С. 31–38.

12. Киселев А.В., Пасконова Е.А., Петрова Р.С., Щербакова К.Д. Адсорбционные свойства углеродной сажи с использованием метода газовой хроматографии // Журнал физической химии // 1964. Т. 38. № 1. С. 161—170.

13. Киселев А.В., Петов Г.М., Щербакова К.Д. Газохроматографическое исследование адсорбции и разделения терпенов на графитированной саже // Журнал физической химии. 1967. Т.41. №7. С. 1418—1426.

14. Kalaschnikova E.V., Kiselev A.V., Petrova R.S., Shcherbakova K.D. Die Untersuchung von Adsorptionsgleichgewichten auf graphitisiertem thermischen Ruß mittels Gaschromatographie // Chromatographia // 1971. V. 4. P. 495—500.

15. Kiselev A.V., Polotnyuk E.V., Shcherbakova K.D. Gas chromatographic study of nitrogen-containing organic compounds on graphitized thermal carbon black. // Chromatographia. 1981. V.14. № 8. P. 478—483.

16. Назарова В.И., Щербакова К.Д., Щербакова О.А. Хроматографические свойства графитированной термической сажи, модифицированной монослоем жидкокристаллического бис(гексилоксибензилиден)фенилендиамин // Журнал физической химии // 1993. Т. 67. № 10. С. 2041—2046.

17. Щербакова К.Д. Химическое модифицирование поверхности твердых тел и его применение для газовой хроматографии. Диссертация на степень д.х.н. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1967.

4.10. Борис Григорьевич Беленький

Л.Тушишвили

Борис Григорьевич Беленький — доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, лауреат Государственной премии России (1996 г.) в области науки и техники за «новые принципы регулирования селективности хроматографических систем и создание сорбционных материалов».

Борис Григорьевич родился 12 мая 1926 года в Ленинграде. В 1948 г. окончил Военно-морскую Медицинскую Академию в Ленинграде и почти одновременно (в 1950г.) химический факультет Ленинградского государственного университета (заочно), затем в течение десяти лет Борис Григорьевич работал военно-морским врачом на Ленинградской военно-морской базе и на Северном флоте.

Более 47 лет Б.Г. Беленький работал в системе Российской академии наук. С 1961 г. по 1989 г. он заведовал аналитической лабораторией в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР. В 1989 г. Борис Григорьевич перешел на работу в Институт аналитического приборостроения РАН, где до 2000г. возглавлял лабораторию хроматографии, а затем являлся главным научным сотрудником института. Научные интересы Б.Г. Беленького всегда отличались широтой и многогранностью. Основные направления его деятельности связаны с разработкой фундаментальных и прикладных проблем физической химии полимеров, новых аспектов аналитической химии, биотехнологии и научного приборостроения.

Направления научной деятельности:

1. Тонкослойная хроматография (ТСХ). Разработана динамическая теория ТСХ, которая позволила оптимизировать этот метод по диаметру зерна сорбента, длине и структуре слоя хроматографической пластинки, превратила его в высокоэффективную ТСХ-ВЭТСХ (микротонкослойную хроматографию), созданную на 10 лет раньше зарубежных авторов. Этот вариант ТСХ, включающий специально разработанные и выпускаемые промышленностью ТСХ-пластинки многоразового пользования, оборудование, включающее микроденситометр, уже много лет является основным аналитическим методом в более чем 5000 лабораториях Минздрава, Госсанэпиднадзора, Министерства сельского хозяйства, криминалистических и других служб, во многих исследовательских институтах и вузах. С использованием ВЭТСХ-пластинок созданы скоростные высокочувствительные методы анализа липидов, аминокислот и их производных, ставшие методической базой исследований химической структуры белков, проводимых в нашей стране в 70-80-е годы.

2. ТСХ-полимеров и олигомеров. Установлена возможность ТСХ-анализа не только полимеров и олигомеров разного химического строения, но и различных типов полидисперсности: молекулярно-массовой (ММП), композиционной неоднородности, функциональности, геометрической изомерии, присутствия примесей. На этой основе и в поддержку аналитических исследований полимеров разработаны теоретические основы адсорбции макромолекул на простых сорбентах, показано, что этот процесс представляет фазовый переход I рода между адсорбцией и эксклюзией макромолекул, экспериментально доказано существование критической энергии этого перехода, развит метод хроматографических «невидимок», который лег в основу «критической» хроматографии полимеров. Эти исследования существенно расширили арсенал методов анализа высокомолекулярных соединений, позволили количественно изучить их полидисперсность, играющую важнейшую роль в технологии и практическом использовании полимеров.

3. Глубокая оптимизация ионообменной хроматографии аминокислот на основе математического моделирования и математического планирования эксперимента путем совместного рассмотрения динамики хроматографии, ионообменных равновесий и экстраколлоидного детектирования. На этой основе в СКБ АП АН СССР был создан первый отечественный автоматический анализатор аминокислот «ХЖ-1301», по-существу высокоэффективный жидкостной хроматограф, не уступавший по параметрам его лучшим зарубежным «ровесникам». В дальнейшем в СКБ АП АН СССР под научным руководством Б.Г. Беленького был создан первый отечественный высокоэффективный хроматограф для молекулярной хроматографии «ХЖ-1304».

4. Эксклюзионная хроматография макромолекул. Создана приборно-методическая база этого метода: гель-хроматограф «ХЖ-1302», высокотемпературный гель-хроматограф «ХЖ-1303», микрогель-хроматограф «ХЖ-1309», сорбенты, компьютерные программы интерпретации хроматографических данных в ММП полимеров, разработано применение эксклюзионной хроматографии в анализе многотонажных полимеров, в т.ч. полиолефинов (с одновре-

менным определением степени разветвленности), полиэлектролитов, блок-сополимеров, гигантских и ассоциирующих макромолекул, мицелл. Эти анализы внедрены на нескольких заводах синтетического каучука и полиимидов, во многих НИИ нашей страны, кафедрах вузов.

5. Капиллярная (микроколоночная) жидкостная хроматография (КЖХ) – высокoeкономичный экспрессный метод ультрачувствительного анализа. Показано, что уменьшение диаметра колонок ограничено снизу объемом экстраколоночных систем хроматографа и при переходе к микроколонкам не только уменьшается расход сорбентов, элюента, размер пробы, но и что характерно для диффузионно-зависимых методов, резко ускоряется анализ. Впервые оптимизирована гидравлическая система микроколоночного хроматографа путем термостатирования и нормализации объема камеры микрошприцевого насоса на основе коэффициентов сжимаемости и термического расширения элюента, заданной точности определения объема удерживания. Разработана приборно-методическая база КЖХ: микроколоночные хроматографы с фотометрическим, рефрактометрическим (впервые в мире) («ХЖ-1309»), флюоресцентным («ХЖ-1311»), лазер-индуцированным и амперометрическим детекторами, сорбенты, методы упаковки микроколонок. Эти микрохроматографы эффективно используются для суперчувствительного анализа флюоресцирующих производных аминокислот, катехоламинов, миоглобина и изоэнзимов лактатдегидрогеназы – биохимических маркеров инфаркта миокарда, других маркерных (например, гликозил-гемоглобин для оценки тяжести диабета) и биологически активных веществ в физиологических жидкостях. Другое пионерское направление КЖХ – анализ ММР полимеров на эксклюзионном (микро-гель) хроматографе. Показано, что этот метод универсально пригоден для анализа ММР всех типов полимеров (кроме полиолефинов), однако имеет серьезные преимущества, если необходимо сократить расход токсичного элюента или размер пробы при анализе биологических образцов или объектов криминалистики (например, идентификации синтетических волокон). КЖХ успешно используется для анализа фуллеренов и их производных, гуминовых кислот.

6. Высокоэффективный капиллярный электрофорез ВЭКЭ – прямой наследник КЖХ. Созданы высокопроизводительные приборы ВЭКЭ с высокочувствительным спектрофотометрическим (СФ), сверхчувствительными лазер-индуцированным флюоресцентным (ЛИФ) – и одномолекулярным ЛИФ – детекторами. Чувствительность этих детекторов для ВЭКЭ и КЖХ (спектрофотометрический детектор до сих пор являлся камнем преткновения отечественного приборостроения) достигает мирового уровня. Разработано применение ВЭКЭ для высокопроизводительного сверхчувствительного иммуноэлектрофореза, экологического мониторинга (анализ полинитросоединений – взрывчатых веществ, неорганических ионов в воде), фракционирования фрагментов ДНК – (генротипирования, секвенирования в растворах линейных полимеров, биохимических маркерных белков, определения гликозил – гемоглобина (диагностика диабета)).

7. Микрофлюидные аналитические системы (МФАС) – лабораторные многоканальные чип-линейки и чип-сенсоры, представляющие чип-реализа-

цию капиллярного электрофореза. Компьютерное проектирование и изготовление методами планарной технологии (фотолитографии, включая быстрое макетирование) с ЛИФ- и электрохимическим детекторами. Использование для генотипирования, иммунно-аналитического определения маркерных белков (диагностика инфаркта миокарда), определения биохимических маркеров фенилаланина (для диагностики фенилкетонурии), гемоглобина (для определения тяжести диабета), катехоламинов. Дифференциальный генетический дисплей.

8. Ультрафильтрационные мембраны. Исследование вклада поляризации поверхности мембраны в механизм ультрафильтрации, условия бесполяризационной ультрафильтрации белков. Мембрана с адсорбционно-управляемым размером пор-«мембранный триггер». Оптимизация адсорбционно-ультрафильтрационного метода очистки воды-установка доочистки питьевой воды «Наяда».

9. Высокоэффективная мембранная хроматография (ВЭМХ) биополимеров, основанная на оптимизации градиентной хроматографии по длине хроматографической колонки – достижение оптимума разрешения в «критической» точке колонки, после которой не происходит дополнительного разделения компонентов аналита, а разрешение падает. «Критическая» длина колонки сильно зависит от молекулярной массы аналита и для белка составляет несколько мм. Отсюда прямой переход от колоночной к высокоэффективной мембранной хроматографии – ВЭМХ, которая обеспечивает экономию времени, сорбента, растворителей и энергии (последней за счет работы при низком и среднем давлении). Синтезированы специальные сорбирующие мембраны для ВЭМХ и оптимизированы методики работы. Метод и мембраны запатентованы в США и других странах, лицензированы за рубежом. ВЭМХ – это аналитическая и препаративная ВЭЖХ при низком давлении – техника будущего.

10. Адсорбционные эффекты в газожидкостной хроматографии. Исследование адсорбционных взаимодействий в ГЖХ позволило (совместно с А.И.Русановым) получить наиболее общее выражение для объема удерживания в ГЖХ, где, наряду с распределительным эффектом, учитываются адсорбционные эффекты на поверхностях раздела газ /жидкость и жидкость/ твердое тело, а также особое поведение пленок жидкой фазы при толщине $< 100\text{Å}$, связанное с возникновением расклинивающего давления за счет перекрывания поверхностных слоев жидкости. Это уравнение определяет объем удерживания в ГЖХ во всем диапазоне толщин пленок жидкой фазы, в отличие от уравнения Мартина-Келлера-Стюарта-Мартина, не учитывающего особое поведение тонких пленок и справедливое поэтому только для пленок толщиной $> 100\text{Å}$ и позволяет задействовать новый фактор селективности – изменение толщины пленки при $< 100\text{Å}$.

11. Список важнейших публикаций:

[1] Б.Г. Беленький, Э.С. Ганкина, В.В. Нестеров. Экспрессный ультрачувствительный метод идентификации N-концевых аминокислот в белках и пептидах с помощью тонкослойной хроматографии. ДАН СССР **1967**, 172, 91-93.

[2] B.G. Belenkii and L.Z. Vilenchik. Modern liquid chromatography of macromolecules. Elsevier, Amsterdam, **1983**, 850 pp.

[3]. B.G. Belenkii, E.S. Gankina and V.G. Maltsev. Capillary liquid chromatography. Consultants Bureau Plenum Publ. Corp., NY, **1987**, 262 pp.

[4]. B.G. Belenkii, E.S. Gankina, G.E. Kasalainen and M.B. Tennikov. Non-standard methods based on size exclusion chromatography principles. In «Strategies in size-exclusion Chromatography», edited by M. Potschka and P. Dubin, ACS, Washington, DC, **1996**, pp.274-326.

Две книги:

[1]. Б.Г. Беленький, Э.С. Ганкина, В.Г. Мальцев Капиллярная жидкостная хроматография. Изд. «Наука», Ленинградское отделение. **1987. 195 с.**

[2]. Б.Г. Беленький. Высокоэффективный капиллярный электрофорез. Санкт-Петербург, Изд. «Наука». **2009. 320 с.**

Четыре монографии, две из них изданы в Нидерландах и США, более 250 научных публикаций, **30** авторских свидетельств и патентов. Б.Г. Беленький был членом Президиума и руководителем секции ТСХ Научного совета РАН по хроматографии, членом Президиума Северо-западного филиала Научного совета РАН по аналитической химии, членом двух Ученых советов ИАНП РАН, членом редколлегии журнала «Научное приборостроение» (Россия). Длительное время состоял членом редколлегий международных научных журналов: «Journal of Chromatography, Biomedical Applications» (Нидерланды), BioTechniques» (США) и «The Journal of Microcolumn Separations» (США). Длительное время состоял членом Совета Президиума АН СССР по научному приборостроению, заместителем руководителя программы «Микрометоды в химии белка» Межведомственного научно-технического совета по биотехнологии АН и ГКНТ СССР.

Борис Григорьевич Беленький внес огромный вклад в разработку фундаментальных и прикладных проблем физической химии, им создана научная школа современного хроматографического анализа. Борис Григорьевич обладал редким талантом ученого. Все свои теоретические разработки были доведены до стадии создания приборов, их постановки на производство и применения в аналитической химии на приборно-методической базе. Особую ценность представляют пионерские работы Б.Г. Беленького и его школы, связанные с оптимизацией хроматографических методов, которые принесли широкую известность их авторам в нашей стране и за рубежом.

Борис Григорьевич был обаятельным человеком, обладал даром объединять людей вокруг себя, создать научные коллективы единомышленников. Он щедро делился с коллегами и учениками своей потрясающей энергией, жизненной мудростью и новыми идеями. Блестящие научные доклады и лекции Бориса Григорьевича, содержательные и всегда актуальные выступления, его талант страстного полемиста всегда вызывали неизменный интерес аудиторий как в нашей стране, так и за рубежом. В общении Борис Григорьевич был душой и центром любой компании, интересующегося разными сферами науки, культуры, искусства и всегда интересного для собеседника.

4.11. Марк Соломонович Вигдергауз

Онучак Л.А., Лобачев А.Л.

Марк Соломонович Вигдергауз (06.12.1934—20.02.1994) родился в г. Самаре. В 1956 г. окончил нефтяной факультет Куйбышевского индустриального института (сейчас Самарский государственный технический университет). После окончания института работал преподавателем нефтетеchnологического техникума, с 1959 по 1967 г. - в Новокуйбышевском филиале Всесоюзного НИИ синтетических спиртов и органических продуктов. В 1962 г. М.С. Вигдергауз защитил кандидатскую диссертацию «Разделение сложных углеводородных смесей методом газовой хроматографии» и организовал одну из первых в Поволжье хроматографическую лабораторию. В 1967 г. его пригласили работать в Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова АН СССР (г. Казань). В 1973 г. М.С. Вигдергауз защитил докторскую диссертацию «Выбор сорбентов и многоступенчатых схем для хроматографического анализа многокомпонентных смесей» в МГУ им. М.В. Ломоносова. В 1976 г. Марк Соломонович становится профессором.



Рис. 4.11.

По приглашению ректора Куйбышевского Государственного Университета В.В. Рябова в 1981 г. М.С. Вигдергауз возглавил кафедру общей и неорганической химии. С этого момента началось репрофилирование научного направления кафедры, и с 9 июня 1982 г. по приказу министра высшего и среднего специального образования РСФСР она стала именоваться кафедрой общей химии и хроматографии. Это была единственная кафедра в России, выпускающая специалистов по хроматографии, которой М.С. Вигдергауз руководил 13 лет. Так как на кафедре в момент прихода М.С. Вигдергауза работали преподаватели-химики различных направлений химической науки, то каждому из них Марк Соломонович предложил пути сочетания его «природных склонностей» (родной научной специализации) с богатейшими возможностями хроматографии. Такое «оплодотворение» не могло не дать эффекта: появились интересные научные результаты на стыке хроматографии и физической химии, коллоидной химии, информатики. Благодаря этому были заложены основы тех научных направлений, по которым, уже после ухода Марка Соломоновича из жизни, были защищены докторские диссертации А.В. Булановой, С.В. Курбатовой, А.Л. Лобачевым и Л.А. Онучак. Эти специалисты сейчас являются ведущими профессорами кафедр химического факультета. За время заведования кафедрой академиком РАЕН М.С. Вигдергаузом было выполнено огромное количество хоздоговорных работ.

М.С. Вигдергауз – автор более 700 работ, 14 монографий и 58 изобретений. Более 150 разработанных под его руководством методов анализа внедрены в практику работы лабораторий различных предприятий и организаций. Под ру-

ководством М.С. Вигдергауза защищено 35 кандидатских диссертаций и 1 докторская. Знаменитая монография М.С. Вигдергауза в соавторстве с К.А. Гольбертом «Курс газовой хроматографии» до настоящего времени является настольной книгой каждого хроматографа не только в России, но и за рубежом. Марком Соломоновичем Вигдергаузом были организованы и успешно проведены в Самаре две Всесоюзные конференции по теории и практике хроматографии (1984 и 1987 гг.). Кроме того, М.С. Вигдергауз стал основоположником и организатором постоянно действующего Поволжского семинара по теории и практике хроматографии, на который съезжались ведущие специалисты. Этот семинар проводится по сей день учениками и последователями Марка Соломоновича. В 1991 г. М.С. Вигдергауз получил звание Заслуженного деятеля науки Российской Федерации и был избран действительным членом Академии естественных наук Российской Федерации. В 1993 г. Марк Соломонович эмигрировал в Израиль, куда к тому времени переехали жить две его дочери. Прожил он там очень недолго и скончался 20 февраля 1994 г.

Только несколько лет спустя стало ясно, сколь значительна была его роль в становлении научного направления кафедры общей химии и хроматографии и всей университетской науки в целом. Каким же был Марк Вигдергауз?

Его ученики и коллеги в очерках-воспоминаниях пишут о нем с неизменной любовью, уважением и теплом, отражая разные его качества и черты характера (Хроматографический журнал № 3 1994 г.). Но наиболее полно и ярко личность М.С. Вигдергауза отражена в словах его сокурсницы, позднее – ученицы и коллеги Д.Е. Дискиной, которая пишет: «Ученый с мировым именем, бесконечно преданный науке, поражающий окружающих энциклопедичностью знаний и предельной работоспособностью, глубокий теоретик, великолепный методист, чувствующий все мельчайшие нюансы эксперимента, педагог от Бога, блестящий оратор, волевой лидер, четкий организатор, требовательный и педантичный, твердый до жесткости в части соблюдения единожды принятых моральных норм, прозорливый и философски мудрый, как библейский пророк, и наряду с этим свободный от субъективности, разносторонне одаренный, высокообразованный, истинно интеллигентный, магнетически привлекающий к себе сердца и души, доброжелательный, внимательный, чуткий и, в то же время, азартный, увлекающийся, искрометный – таким запомнят его те, кому посчастливилось работать, общаться, дружить с этим человеком и всегда учиться у него».

Работая под его началом, мы всегда ощущали его стремительную энергию, ясность и яркость разума. М.С. Вигдергауз любил и понимал жизнь со всеми ее перипетиями. Он любил людей с их достоинствами и недостатками и прощал тех, кто стремился помешать ему. Он многим помогал, помогал бескорыстно, требуя взамен лишь одного: любви и уважения к науке, к его любимой хроматографии. Марк Соломонович поражал своими разносторонними интересами в жизни, широкой эрудицией. Помимо химии он увлекался литературой, музыкой, поэзией, писал шуточные стихи про хроматографию и хроматографистов. С ним интересно было разговаривать на любую тему. Будучи требовательным по отношению к окружающим и, прежде всего, к себе, принципиальным и

даже жестким, когда это было необходимо, Марк Соломонович обладал потрясающим чувством юмора. Его можно было слушать часами! Но обычно он говорил: «Мы не можем шутить долго, нужно работать».

И мы продолжаем работать, воплощая в жизнь его научные идеи и храня память об этом выдающемся человеке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хроматографический журнал (памяти М.С. Вигдергауза). 1994. № 3. С. 95.
2. Л.А. Онучак, А.Л. Лобачев. Марк Соломонович Вигдергауз. Газета «Самарский университет». № 6. 2 ноября 2009 г.
3. Л.А. Онучак. Самарская научная школа хроматографии. Всероссийская конференция «Теория и практика хроматографии». Самара, 2015. С. 12.

4.12. Вадим Александрович Даванков

Е.В. Рыбакова

В.А. Даванков - доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией стереохимии сорбционных процессов Института им. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), лауреат Государственной премии Российской Федерации, заслуженный деятель науки Российской Федерации, лауреат премии РАН имени В.А. Каргина, лауреат международных премий: Медаль Михаила Цвета, Chirality Gold Medal 1996, Martin Gold Medal 2006, Molecular Chirality Award 2010, Separation Science Award 2010 (Премия М.Цвета - В.Нернста). Вадим Александрович много лет был заместителем председателя Научного совета РАН по адсорбции и хроматографии, председателем Научного совета по хроматографии в 1989-2003 гг., членом одной из комиссий по аналитической химии ИЮПАК, членом Американского химического общества, членом редколлегии Журнала физической химии РАН, редакционных коллегий международных журналов: Chirality, Chromatographia, Journal of Biochemical and Biophysical Methods, Journal of Chromatography, Reactive and Functional Polymers. Даванков был организатором и председателем ряда конференций, в том числе международных: 5-го Дунайского симпозиума по хроматографии в 1985 г. в Ялте и 3-го Международного симпозиума по разделениям в биологических науках: 100 лет хроматографии в 2003 г. в Москве.



Рис. 4.12.1.

Области научных интересов В.А. Даванкова:

- лигандообменная хроматография и разделение хиральной хроматографией,
- терминология и основные вопросы хроматографии,
- синтез, исследование и применение сверхсшитых полимеров,
- стереохимия сорбционных процессов,
- использование полимеров для дезинтоксикации крови,
- энантиоселективный металлокомплексный катализ.

20 ноября 1937 г. в Москве в семье химиков - матери Надежды Ивановны Антроповой и отца к.т.н. Александра Борисовича Даванкова, родился Вадим Александрович Даванков. Отец - выдающийся химик-ионообменник, заведующий проблемной лабораторией ионитов Московского химико-технологического института имени Д.И. Менделеева (МХТИ), пионер в области синтеза отечественных ионообменных материалов, в том числе уникальных - амфотерных ионитов, с юности водил сына в лабораторию. Вадим Александрович вспоминал, что его завораживали оранжевые шарики ионита, когда он, играя, перекачивал их в руках. Работа отца не могла не сказаться на выборе будущей профессии Вадима. Окончив школу с золотой медалью, Вадим поступил в МХТИ. В числе лучших студентов он был направлен для продолжения учебы в Технический университет Дрездена. Вернувшись из ГДР, В.А. Даванков стал сотрудником, а затем аспирантом ИНЭОС РАН, прослужив в этом институте до последних дней.

В 1966 г. защитил кандидатскую диссертацию «Синтез и исследование диссимметричных ионообменных смол», в 1975 г. защитил докторскую диссертацию «Лигандообменная хроматография рацемических смесей». С 1975 года специально по теме исследований Даванкова была создана лаборатория стереохимии сорбционных процессов, которую он возглавил. В 1980 году получил звание профессора. С 1988 по 1994 год работал заместителем директора ИНЭОС. Под руководством В.А. Даванкова защищено 33 кандидатских и 6 докторских диссертаций. В.А. Даванков является автором и соавтором около 1000 публикаций и патентов, автором ряда монографий и других работ, широко цитируемых в мировой научной литературе (12 540 цитирований, Х-индекс 49).

Вадим Александрович Даванков широко известен своими пионерскими работами по хроматографическому разделению оптически активных веществ и внедрению их в препаративную практику. В нашей стране хиральная лигандообменная хроматография признана открытием. За ее разработку В.А. Даванков был номинирован на Нобелевскую премию по химии.

Еще одним выдающимся достижением Даванкова является разработка сверхсшитого полистирола. Благодаря разработке сорбента с уникальными свойствами появилась технология очистки крови при сепсисе, которая нашла практическое применение за рубежом и в России. Хочется верить, что сорбенты по технологии Даванкова найдут применение в аппаратах искусственной почки, как он и предполагал, но, к сожалению, это пока не реализовано.

В последнее время Вадим Александрович занимался проблемами зарождения жизни на земле и, проводя уникальные опыты, теоретически и практически научно обосновывал свои гипотезы. С уходом из жизни Вадима Александровича мы

потеряли глубокого мыслителя, выдающегося ученого, чьи открытия и изобретения обогатили хроматографическую науку и создали ему мировую известность.

Вадим Александрович Даванков был настоящим интеллигентом, образцом бескорыстного служения науке и обществу, честности и порядочности.

Подробнее о нем и его вкладе в науку читайте книгу: Вадим Александрович Даванков. Путь к вершинам науки / М.П. Цурюпа, Л.А. Павлова, А.Ю. Попов, Е.В. Рыбакова. — Москва: Российская академия наук, 2023. 98 с.

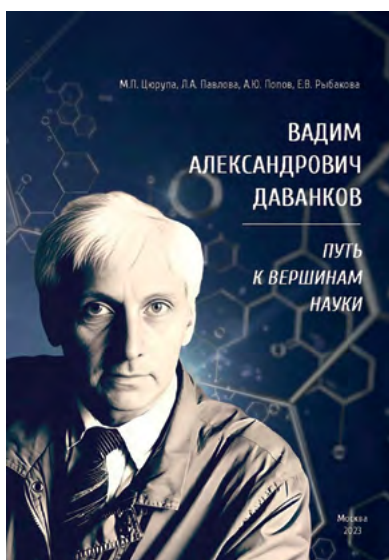


Рис. 4.12.2. Книга: Вадим Александрович Даванков. Путь к вершинам науки / М.П. Цурюпа, Л.А. Павлова, А.Ю. Попов, Е.В. Рыбакова. — Москва: Российская академия наук, 2023. 98 с.

Избранные работы В.А. Даванкова:

1. Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials, Synthesis, Structure, Properties and Application, V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa, Elsevier 2010, ISBN: 978-0-444-53700-3, ISSN: 0166-526X, 648 pages.
2. Ligand Exchange Chromatography, V. Davankov, J. Navratil, H. Walton, SRC-Press, USA, 1988, 209 p.
3. Self-concentration effects in preparative SEC of mineral electrolytes using nanoporous neutral polymeric sorbents, V. Davankov, M. Tsyurupa, Z. Blinnikova, L. Pavlova, J. Separation Science, 32/1 (2009) 64-73.
4. Natural homochirality of elementary particles and meteorite bombardment as a possible source of pre-biological molecular chirality, V.A. Davankov, J. Phys. Chem. 83/ 8 (2009) 1405-1416.

4.13. Яков Иванович Яшин - 64 года служения на благо отечественной хроматографии



Рис. 4.13.1.

Яков Иванович родился 30.07.1936 г. в селе Шадрино Нижегородской обл., окончил Горьковский Государственный Университет им. Н.И. Лобачевского (ГГУ) в 1958 году по специальности физическая химия (диплом по спектральному анализу). В феврале 1959 г. он начал работать в Институте химии при ГГУ в лаборатории хроматографии, возглавляемой одним из пионеров хроматографии в СССР Д.А. Вяхиревым. В то время это была одна из первых в вузе лабораторий хроматографии в нашей стране. Он был в восторге от хроматографического метода: «Было удивительно, когда на твоих глазах смесь соединений, введенная в хроматограф, разделяется на составные компоненты». После ознакомления с основами хроматографии он

был командирован в г. Дзержинск на химкомбинат «Капролактан» для внедрения газового хроматографа, изготовленного по специальному договору в лаборатории института для контроля примесей в хлорвиниле. Работа была успешно завершена, и Я.И. Яшин сразу получил предложение поступить на работу во вновь организованный Дзержинский филиал Московского ОКБА (ДОКБА), где планировалось широким фронтом развернуть работы по хроматографии.

1 июня 1959 г. Яков Иванович перешел на работу в ДОКБА в отдел хроматографии под руководством В.И. Калмановского, где ему сразу же поручили разработку пламенно-ионизационного детектора (ДИП), информация о котором только что появилась в печати.

В течение месяца был создан работающий макет этого детектора, в план была включена разработка его, а Яшин был назначен ведущим инженером. В конце 1959 г. был разработан автономный детектор ДИП-1 и затем ДИП-2, которые выпускались серийно (изготовлено и внедрено более 300 шт.). В 1960 г. детектор был включен в промышленный газовый хроматограф РХ-1. В 1962–1963 гг. был разработан первый серийный отечественный лабораторный газовый хроматограф Цвет-1 с ДИП. До настоящего времени этот детектор является самым востребованным в газовой хроматографии.

В мае 1962 г. Я.И. Яшин был назначен начальником отдела, в 1970 г. переведен на должность заведующего отдела № 6, с 1995 г. по совместительству он являлся главным специалистом, с 1998 по 2000 гг. – зам. директора по науке и маркетингу. В июле 2000 г. переведен в Москву в НПО «Химвтоматика» на должность директора научно-технического центра «Хроматография», с 2013 г. перешел в компанию «Интерлаб» на должность руководителя отдела исследований и разработок.

В 1965 г. под руководством проф. А.В. Киселева Я.И. Яшин в МГУ защитил кандидатскую, а в 1975 г. – докторскую диссертацию. В этом же году за разработку газовых хроматографов в числе 12 авторов он был удостоен звания Лауреата Государственной премии СССР. В 1981 г. получил звание профессора, а в 1991 г. был удостоен звания Лауреата Государственной премии РСФСР за раз-

работку и внедрение ионных хроматографов. Основные интересы Я.И. Яшина были тесно связаны с работой коллективов, которые он возглавлял: большой отдел до 60 чел., затем хроматографическое направление (до 120 чел.), которое включало разработку хроматографической аппаратуры и сорбентов, теоретические и методические вопросы газовой, жидкостной и ионной хроматографии.



Рис. 4.13.2.

Личные успехи Яшина были бы невозможны без сильного коллектива специалистов, правильной организации работы и умелого руководства: директоров А.Ф. Волкова и М.А. Тюрева, главных инженеров Н.Я. Смирнова, А.Н. Бурова, Ю.С. Савинова. Специалистов в отделы хроматографии лично подбирал главный конструктор В.И. Калмановский, который в отделе Якова Ивановича также организовал лаборатории по разработке методик и сорбентов для хроматографии. Вновь разработанные приборы сразу же испытывались специалистами на реальных смесях на предельных возможностях.

В ДОКБА, позднее Дзержинском НПО «Химавтоматика», была оптимальная организация работы по типу зарубежных фирм. Идея, разработка, освоение серийного выпуска и внедрение – все проходило «под одной крышей», не было мучительного этапа передачи конструкторской документации в другие организации. В Дзержинском НПО «Химавтоматика» в лучшие времена было более 2200 сотрудников, оно состояло из трех мощных научных направлений, технологического отдела и современного производства. Это был сплоченный коллектив энтузиастов своего дела. ДНПО «Химавтоматика» выпускало около 1000 хроматографов в год, сотни титраторов, выполняло большой объем работ по автоматизации химических производств. Нужно отдать должное Н.Я. Фесте и В.П. Кирикову – руководителям Московской головной организации, по чьей инициативе был создан ДОКБА в 1958 г. Затем умело направляли работу ДНПО Ю.М. Лужков, В.Ю. Рыжнев, Г.П. Попов, М.М. Смаков и другие. По этим причинам Дзержинское НПО в области хроматографического приборостроения быстро выдвинулось на передовые позиции в нашей стране и занимало лидирующее место в течение 30 лет. Очередь на приобретение газовых хроматографов ДНПО была до двух лет.



Рис. 4.13.3. Самый массовый газовый хроматограф – Модель ЦВЕТ-500

Соавторы публикаций Якова Ивановича (более 350) – сотрудники, с которыми он проводил разработки и исследования. Всего Я.И. Яшиным опубликовано более 450 статей, более 30 книг и сборников [1-28], получено 46 авторских свидетельств и патентов. Отдел тесно сотрудничал с лабораторией адсорбции и хроматографии МГУ, возглавляемой выдающимся ученым проф. А.В. Киселевым. В соавторстве с А.В. Киселевым и его сотрудниками у Якова Ивановича Яшина около 100 совместных публикаций.

Приоритетными являлись работы по исследованию влияния химической природы поверхности и геометрической структуры адсорбентов на селективность и эффективность разделения на примере широкого круга адсорбентов (кремнеземных, полимерных, углеродных). На их основе заложены основы газoadсорбционной, газoadсорбционно-абсорбционной хроматографии. Совместно с Киселевым А.В. были изданы книги, переведенные в США, Франции, Польше, Германии, Чехии. По цитируемости книга по газoadсорбционной хроматографии заняла первое место среди всех отечественных и зарубежных книг по газовой хроматографии. В адсорбционно-абсорбционной хроматографии впервые было показано, что селективность кроме температуры и природы сорбента может определяться и соотношением жидких и твердых фаз. Показано, что диапазон жидкокристаллического состояния можно значительно расширить при нанесении жидких кристаллов на носитель-адсорбент.

В высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) дана классификация вариантов на основании вкладов взаимодействий сорбент-сорбат-элюент. Впервые для ВЭЖХ показаны преимущества высокотемпературной хроматографии, хроматографии с программированием температуры, где в качестве подвижной фазы использовалась вода. Эти направления в настоящее время интенсивно развиваются.

Для ВЭЖХ исследованы углеродные адсорбенты, адсорбенты, модифицированные фталоцианинами, силикагели с привитыми алкильными цепями со встроенными полярными группами. Представляют большой интерес работы, показывающие влияние распределения электронной плотности в сорбируемых молекулах на параметры удерживания и их связь со спектральными данными.

Яков Иванович уделял много внимания методическим работам для технологического контроля в химической и нефтехимической области, контроля загрязнений окружающей среды, пищевых продуктов и напитков, а также для ранней диагностики заболеваний. В последние годы им проводились исследования и определение природных фенольных соединений – антиоксидантов в пищевых продуктах, напитках, БАДах, лекарственных формах с использованием амперометрического контроля. Разработаны и запатентованы оригинальный способ и прибор общей оценки антиоксидантной активности природных смесей. Создан «Банк данных» содержания антиоксидантов в пищевых продуктах [77], определены антиоксиданты в напитках [78], обобщены вопросы антиоксидантной терапии [79-83]. Наиболее актуальны работы по определению маркеров окислительного стресса – предшественника опасных заболеваний [84]. В течение 2000-2006 гг. в НТЦ «Хроматография» (г. Москва) была разработана серия современных жидкостных и ионных хроматографов «ЦветЯуза» с набором детектирующих систем, газовых хроматографов «Яуза-100» и «Яуза-200». В институте повышения квалификации проф. Я.И. Яшин в течение 35 лет читал лекции по хроматографии, более 9000 специалистов были слушателями этих курсов. Под его руководством защищено 13 кандидатских диссертаций специалистами из Н.Новгорода, Дзержинска, Ярославля, Новосибирска и Москвы.

Общественная и научно-организационная работа Якова Ивановича: в течение 10 лет был членом экспертного совета ВАК, в течение 20 лет был Членом Научного совета по хроматографии, а затем Секции «Физикохимия поверхности, кинетики и динамики обменных процессов», а также членом Научного Совета по аналитической химии; членом редакции журналов: «Журнал аналитической химии», «Сорбционные и хроматографические процессы», «Приборы и автоматизация». Ранее был членом редколлегии журнала «Хроматографический вестник» (Москва), сборника «Успехи хроматографии» (Казань). Он являлся членом Нью-Йоркской академии наук, член-корреспондентом Международной славянской академии наук, образования, искусств и культуры. Яков Иванович участвовал и выступал с докладами практически на всех Всесоюзных и Всероссийских симпозиумах, конференциях по газовой и жидкостной хроматографии, многих специализированных конференциях. Его доклады на многих международных симпозиумах по хроматографии в Лейпциге (1963), в Брайтоне (1964), в Риме (1966), Лозанне и Милане (1969), в Милане (1972), в Каннах (1980), в Лондоне (1982), в Варне (1984), в Хьюстоне (1988), в Лейпциге (1988), в Амстердаме (1990), в Дюссельдорфе (1999), в Лейпциге (2003), в Миккелли, Финляндия (2004), в Пекине (2006), Дюссельдорфе (2008), Мюнхене (2010), Ашхабаде (2013) получили самую высокую оценку.



Рис. 4.13.4.

Научно-популярная книга
Я.И. Яшина о пользе какао
и шоколада по данным
хроматографических
исследований

Яков Иванович всегда считал, что хроматография — это междисциплинарная наука, ее нельзя делить на отдельные составляющие. Приветствовал создание и активно участвовал в формировании Объединенной комиссии по хроматографии (ОКХ). «Поскольку убежден - хроматография объединяет исследователей, работающих в области физической химии, аналитической химии, биохимии и других разделов химии и биологии».

Если охватить вклад выдающегося теоретика и практика д.х.н. профессора Якова Ивановича Яшина в становление и внедрение хроматографических методов анализа в нашей стране, то необходимо отметить следующее. Под руководством Якова Ивановича и при его непосредственном участии с 1959 по 2000 гг. разработаны разные детектирующие системы и десятки моделей лабораторных жидкостных, ионных и газовых хроматографов, произведено и внедрено более 25 тысяч хроматографов в разные отрасли промышленности, науки и техники (общее руководство тремя отделами проводилось В.И. Калмановским).

Были разработаны и выпускались газовые хроматографы «Цвет- 1, 2, 3, 4, 5, 6, 6а» (первое поколение хроматографов), блочно-модульные Цвет-100 (более 20 моделей), Цвет-130, Цвет-150, Цвет-160 (второе поколение), цифровые хроматографы Цвет-500 (четыре модели) (третье поколение), специализированные газовые хроматографы: Геохимик, Луч-1, Луч-2, Луч-3, газовые хроматографы для физико-химических исследований Цвет-211 (для измерения удельной поверхности), Цвет – 212 (с реактором, для исследования каталитических реакций). Некоторые приборы работают до сих пор, спустя более 25 – 40 лет. Например, в ОАО «Акрон» в 2013 г. работали 8 газовых хроматографов Цвет-500М выпуска 1993—1994 гг., хроматограф Цвет- 3006 (1993), Цвет- 162 (выпуск 1976 г.), Цвет-163 (выпуск 1984г.), Цвет- 530 (выпуск 1988 г.) и хроматограф «Цвет- 101» (выпуска 1972 г.). Последний прибор уже проработал 41 год (это рекорд!).

Всю свою жизнь, будучи настоящим патриотом и энтузиастом в хроматографии, он своим примером, широчайшим кругозором и безмерной верой в торжество и могущество хроматографии вдохновлял и поддерживал всех, кто с ним работал. 24 марта 2023г. на Торжественном заседании в честь 120-летия открытия хроматографии Яков Иванович Яшин, уже неважно себя чувствуя и порой теряя голос, прочел доклад «Перспективы хроматографии в Российской Федерации в 21 веке», который по праву можно назвать его завещанием всем российским хроматографистам и тем, кто только мечтает такими стать и продолжить славную историю отечественной хроматографии, для развития которой так много сделал Яшин.

Яков Иванович Яшин много сделал, чтобы эта книга увидела свет – подбирал статьи других авторов, многие подготовил специально для этой книги, к величайшему сожалению, не дожив до ее опубликования.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газоадсорбционная хроматография. Москва. Наука. 1967. 256 с.
2. Грязнов В.П., Положенцева Н.Г., Яшин Я.И., Сальникова Г.М. Газохроматографические методы анализа и состав примесей в пищевом этиловом спирте. ЦИНТИ. Пищепром. Москва. 1968. 98 с.
3. Применение аналитической газовой хроматографии в химической промышленности (Семьдесят хроматограмм типичных разделений). Выпуск 1. под ред. Я.И.Яшина, ОКБА, Дзержинский филиал. 1969, 44 с.
4. Яшин Я.И. Жидкостная адсорбционная хроматография на колонках, в сб. «Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии». МГУ. 1973. гл. 29.
5. Киселев А.В., Иогансен А.П., Сакодынский К.И., Сахаров В.М., Яшин Я.И., Карнаухов А.П., Буянова Н.Е., Курчки Г.А. Физико-химическое применение газовой хроматографии. Москва. Химия. 1973. С. 256, 576, 230–250.
6. Kiselev A.V., Yashin Ya.I. La Chromatographic Gas Solid. Paris. Masson. 1969. 289 p.
7. Kiselev A.V., Yashin Ya.I. Gas-Adsorption Chromatography. New York. Plenum Press. 1969. 254 p.
8. Kisielew A.V., Jaszin J.I. Adsorpcyjna chromatografia Gasowa. Warszawa. Panstwowe Wydawnictwo Naukowe. 1969. 280 p.
9. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М. Химия. 1976. 216 с.
10. Гвоздович Т.Н., Худяков В.Л., Яшин Я.И. Атлас-справочник хроматографических разделений (Методические рекомендации), Дзержинск, Д/ф МИПК. 1979. 91 с.
11. Киселев А.В., Яшин Я.И. // Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М. Химия. 1979. 291 с.
12. Kiselev A.V., Yashin Ya.I. Adsorption Gas Chromatographia und Flüssigkeitchromatographie. Berlin. DDR. 1984.
13. Kiselev A.V., Yashin Ya.I. Gas-und Flüssigkeits-Adsorptions-chromatographie. Dr. Alfred Hüthig Verlag. Heidelberg. 1985. 391 p.
14. Kiselev A.V., Yasin Ja.I. Adsorpcni phynova a kapalinova chromatographie. SNTL-Nakladatelstvi Technicke Literatury. Praha. 1988. 400 p.
15. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. Москва. Химия. 1986. 272 с.
16. Kisielew A.V., Poszkus D.P., Jaszin J.I. Molecular osnovy adsorpcyjna chromatographia. Panstwowe Wydawnictwo Naukowe. Warszawa. 1987. 280 p.
17. Яшин Я.И., Яшин А.Я. Аналитическая хроматография, в сб. «Новый справочник химика и технолога «Аналитическая химия». ММП, С-Петербург. 2002. С. 253–388.
18. Yashin Ya.I., Yashin A.Ya., Walton H.F. Ion Chromatography Instrumentation, Encyclopedia of Analitical Science. 2nd Edition. Ed. P.Worsfold, A.Tionshend. C.Poole. Elsevier. Oxford. 2004. p. 453–460.

19. Яшин А.Я., Яшин Я.И., Черноусова Н.И., Пахомов В.П. Новый прибор для определения антиоксидантов в лекарственных препаратах, биологически активных добавках, пищевых продуктах и напитках «ЦветЯуза-01-АА». НПО «Химавтоматика». Москва. 2005. 95 с.

20. Яшин А.Я., Яшин Я.И., Черноусова Н.И., Пахомов В.П. Новый прибор для определения антиоксидантов в пищевых продуктах, биологически активных добавках, лекарственных препаратах, биологических жидкостях, косметических и химических продуктах «ЦветЯуза-01-АА». НПО «Химавтоматика». М. 2006. 102 с.

21. Яшин А.Я., Яшин Я.И., Черноусова Н.И. Новый прибор для определения антиоксидантов в пищевых продуктах, биологически активных добавках, лекарственных препаратах, биологических жидкостях, косметических и химических продуктах «ЦветЯуза-01-АА». НПО «Химавтоматика». М. 2007. 120 с.

22. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: ТрансЛит, 2009. 528 с.

23. Яшин Я.И., Рыжнев В.Ю., Яшин А.Я., Черноусова Н.И. Природные антиоксиданты. Содержание в пищевых продуктах и их влияние на здоровье и старение человека. М.: ТрансЛит. 2009. С. 192.

24. Яшин Я.И., Яшин А.Я. Чай. Химический состав и его влияние на здоровье человека. ТрансЛит. М., 2010. 160 с.

25. Яшин Я.И., Яшин А.Я. Определение маркеров в биологических жидкостях и выдыхаемом воздухе человека хроматографическими методами для ранней диагностики заболеваний. // В книге: «Химический анализ в медицинской диагностике». Под ред. Г.К. Будникова. Серия «Проблемы аналитической химии». М. Наука. 2010. Т. 11. С. 369—403.

26. Я.И.Яшин, Д.А.Левин, А.Я.Яшин, С.А.Миронов, О.С.Осина. // Кофе: подробно и со вкусом. Химический состав кофе и его влияние на здоровье человека. ТрансЛит. М. 2011. 232 с.

27. Яшин Я.И., Яшин А.Я., Черноусова Н.И., Федина П.А. // «Anti-age medicine: наука оставаться молодым». Коллектив авторов, под ред. А.И. Труханова, М.: Асвомед, 2012. С. 455—489.

28. Yashin Ya.I., Yashin A.Ya. Liquid chromatography, Chapter 10. In: Chemical analysis of food: Techniques and applications. Ed. Y.Pico. Elsevier. Amsterdam. 2012. pp.285-310.

29. Калмановский В.И., Лебедев В.Р., Полякова Л.В., Фикс М.М., Яшин Я.И. // Труды по химии и химической технологии. 1961. Т. 4. С. 351—360.

30. Жданов С.П., Киселев А.В., Яшин Я.И. // Ж. физ. химии. 1963. Т.37. С.1432—1434.

31. Yaschin Ya.I., Zhdanov S.P. und Kiselev A.V., Die Anwendung poröser Gläser der Gas-Chromatografie // Gas Chromatografie 1963. Leuna. 1963. pp. 402—415.

32. Киселев А.В., Яшин Я.И. // Нефтехимия 1964. Т. 4. С.494—500.

33. Kiselev A.V., Nikitin Yu.S., Petrova R.S., Scherbakova K.D. and Yashin Ya.I. // Anal.Chem. 1964. Vol.36. pp. 1526—1533.

34. Kiselev A.V., Yashin Ya.I. // Gas-Chromatografie. 1965, Akademie-Verlag. Berlin. 1966. pp. 103—115.

35. Киселев А.В., Яшин Я.И. // Ж. физ. химии. 1966. Т. 40. С. 429—433.
36. Калмановский В.И., Киселев А.В., Шешенина Г.Г., Яшин Я.И. // Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, Москва. 1967. Вып. IV. С. 45—50.
37. Устиновская И.А., Гаврилина Л.Я., Молотков В.В., Яшин Я.И. // Известия СО АН СССР. Сер. хим. 1970. Т. 14. С. 131—135.
38. Гвоздович Т.Н., Ковалева М.П., Петрова Г.К., Яшин Я.И. // Нефтехимия. 1968. Т. 8. С. 123—126.
39. Yashin Ya.I., Bebris N.K. und Gwosdowitsch T.N., Gas Chromatografie an porösen Polymeren, Gas Chromatografie 1968 // Vorträge des VI Symposiums über Gas Chromatografie in Berlin. Mai. 1968. pp. 333—342.
40. Чулпанова Л.В., Яшин Я.И. // Ж. физ. химии. 1970. Т. 44. С. 773—774.
41. Гвоздович Т.Н., Киселев А.В., Яшин Я.И. // Нефтехимия. 1968. Т. 8. С. 476—480.
42. Зайцева Г.Е., Киселев А.В., Яшин Я.И. // Ж. физ. химии. 1973. Т. 47. С. 1531—1534.
43. Долова И.А., Яшин Я.И. // Адсорбция и адсорбенты. 1974. Т. 2. С. 4—7.
44. Князева А.А., Яшин Я.И. // Газовая хроматография. НИИТЭХИМ. 1974. Вып. 22. С. 5—8.
45. Савинов И.М., Яшин Я.И. // Труды по химии и химической технологии. 1975. Вып. I. С. 73—75.
46. Ветрова З.П., Карабанов Н.Т., Яшин Я.И. // ДАН СССР. 1980. Т. 250. С. 1165—1167.
47. Ветрова З.П., Карабанов Н.Т., Майдаченко Г.Г., Яшин Я.И. // Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 1678—1692.
48. Бортников Г.Н., Егорочкин А.Н., Вязанкин Н.С., Чернышев Е.А., Яшин Я.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 6. С. 1402—1403.
49. Ермошкин А.Е., Кузнецова В.А., Егорочкин А.Н., Бортников Г.Н., Яшин Я.И. // ДАН СССР. 1976. Т. 227. С. 366—369.
50. Киселев А.В., Щербакова К.Д., Яшин Я.И. // Ж. структурной химии. 1969. Т. 10. С. 952—968.
51. Gvosdovich T.N., Yashin Ya.I. // J. of Chromatog., 1970. Vol. 49. pp. 36—39.
52. Долова И.А., Киселев А.В., Яшин Я.И. // Ж. структурной химии 1972. Т. 13. С. 162—165.
53. Киселев А.В., Худяков В.Л., Яшин Я.И. // Ж. физ. химии 1974. Т. 48. С. 448—450.
54. Kiselev A.V., Frolov I.I. and Yashin Ya.I. // Column Chromatography, Lausanne, 1969, Eds Kovats, Sauerlaember, Swiss Chem. Assoc. AG. Aarau. 1970. pp. 116—120.
55. Lebedeva N.P., Frolov I.I., Yashin Ya.I. // J. of Chromatog. 1971. Vol. 58. pp. 11—17.
56. Frolov I.I., Vorobjeva R.G., Mironova I.V., Chernov A.Z. and Yashin Ya.I. // J. of Chromatog. 1973. Vol. 80, pp. 167—171.
57. Vetrova Z.P., Karabanov N.T., Yashin Ya.I. // Chromatographia. 1977. Vol. 10. pp. 341.

58. Gvosdovich T.N., Kiselev A.V., Yashin Ya.I. // J. Chromatog. 1976. Vol. 116. pp.63–68.
59. Kiselev A.V., Nikitin Yu.S., Frolov I.I., Yashin Ya.I. // J. of Chromatog. 1974. Vol. 91. pp. 187–200.
60. Yashin Ya.I. // J. of Chromatogr. 1982. Vol. 251. pp. 269–279.
61. Makarenko N.P., Yashin Ya.I. // J. Chromatog. 1983. Vol. 257. pp. 59–67.
62. Агеев А.Н., Киселев А.В., Яшин Я.И. // ДАН СССР. 1979. Т. 249. С. 377–380.
63. Ageev A.N., Kiselev A.V., Yashin Ya.I., // Chromatographia. 1980. Vol. 13. pp. 669–672.
64. Ageev A.N., Kiselev A.V., Yashin Ya.I., // Chromatographia. 1981. Vol. 14. pp. 638–640.
65. Аратскова А.А., Гвоздович Т.Н. // J. Chromatog. 1980. Vol.188. pp.15–20.
66. Аратскова А.А., Яшин Я.И. // ЖАХ. 1991. Т. 46. С. 320–327.
67. Агеев А.Н., Яшин Я.И. // ЖАХ. 1986. Т. 41. С. 1901–1904.
68. Агеев А.Н., Яшин Я.И. // Ж. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 1749–1751.
69. Yashin Ya.I. // Chromatographia 1982. Vol. 16. pp. 368–371.
70. Агеев А.Н., Орлов В.И., Яшин Я.И. // Ж. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 1873–1876.
71. Aratskova A.A., Kiselev A.V., Yashin Ya.I. // Chromatographia. 1983. Vol.17. pp. 312–314.
72. Агеев А.Н., Яшин Я.И. // ЖАХ. 1998. Т. 44. С. 1632–1635.
73. Яшин Я.И. // Ж. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 769–772.
74. Yashin Ya.I. // Pure & Appl. Chem. 1989. Vol. 61. pp. 2021–2026.
75. Гамзатов А.З., Кузнецов В.А., Агеев А.Н., Яшин Я.И. // Ж. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 723–729.
76. Падалкина В.С., Аратскова А.А., Яшин Я.И., Клячко Ю.А. // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1981. Т. 26. С. 114–116.
77. Yashin Ya.I., Nemzer B.V., Ryzhnev V.Yu., Yashin A.Ya. et al. // Molecules. 2010. V. 15. P. 7450–7466.
78. Yashin Ya.I., Yashin A.Ya., Nemzer B.V. // American Journal of Biomedical Sciences 2011. Vol. 3. pp. 322–335.
79. Nemzer B.V., Yashin Ya.I., Yashin A.Ya. // Journal of Biomedical Sciences 2013. Vol. 5. pp. 80–108.
80. Yashin Ya.I., Yashin A.Ya., Nemzer B.V. // Journal of Food Research 2012. Vol. 1. pp. 281–290.
81. Yashin A.Ya., Yashin Ya.I., Titov V.N., Mihajlova T.A. // Biomedical Engineering 2012. Vol. 46. pp. 141–144.
82. Yashin Ya.I., Yashin A.Ya., Nemzer B.V. // Nutrients. 2012. Vol. 4. pp. 1–17.
83. Yashin A.Ya., Nemzer B.V., Combet E., Yashin Ya.I. // Journal of Analytical Methods in Chemistry 2012. pp. 1–38.
84. Яшин А.Я., Яшин Я.И. // Аналитика 2011. Т. 1. С.34–43.
85. Яшин Я.И. // Зав. лаб. 1989. Т. 55. С. 14–17.
86. Яшин Я.И. // ЖАХ. 1989. Т. 44. С. 16951719.
87. Яшин Я.И. // ЖАХ. 1991. Т. 46. С. 14411447.
88. Яшин Я.И. // ЖАХ. 1999. Т.54. С.779–780.

ГЛАВА V

МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ

5.1. История газохроматографического приборостроения в СССР и России (1958—2003 гг.).

Яшин Я.И., Яшин А.Я.

ВВЕДЕНИЕ

Первые разработки газовых хроматографов в СССР начались в 1956—1957 гг. Тогда появились первые промышленные образцы газовых хроматографов. В разные годы разработки и серийное производство газовых хроматографов проводились в Москве, Дзержинске (Нижегородской области), Ленинграде (С.-Петербурге), Таллине, Йошкар-Оле, Новосибирске, Ижевске и Нальчике. Ниже приведён краткий обзор разработок по газовой хроматографии разными организациями на протяжении 45 лет (1958—2003 гг.).

«КБАТВНИГНИ» (конструкторское бюро средств автоматики и телемеханики нефтяной и газовой промышленности) «ВНИИКАНЕФТЕГАЗ», позднее «ВНИИХРОМ», (г. Москва). Первые отечественные серийные хроматографы ХТГ-1 (с термохимическим детектором), модель Х-1 с объемным детектором, модель Х-1М и Х-2, ХТ-2, ХТ-2М были разработаны институтом ВНИИКАНЕФТЕГАЗ [1]. В этих первых приборах был реализован режим хромато-термографии. Они предназначались для анализа природного газа, включая и редкие газы, а также для определения примесей водорода в гелии и кислорода в углеводородных газах. ХТ-4 был упрощенным портативным хроматографом с детектором по теплоте сгорания, предназначенным для анализа дымовых газов ТЭЦ. На базе приборов ХТ-2 и ХТ-2М были разработаны специализированные модели: ХТП-1А для анализа газов с высоким содержанием ацетилена, ХТП-2 для определения этилена в газах крекинга, ХТП-2А, ХТП-2В и ХТП-3 - модификации для непрерывного промышленного контроля.

В 1960 г. были разработаны три модели лабораторных газовых хроматографов: ХТЛ-3, ХТГ-3, ХТД-3. Первая модель была универсальной и имела две колонки и два детектора, вторая в основном предназначалась для геохимических анализов, имела три колонки и три детектора, причем колонки могли использоваться как параллельно, так и последовательно. Эта была одна из первых двухканальных моделей хроматографов в мире. Третья модель - для анализа благородных газов - имела движущуюся печь с градиентом температуры по схеме Н.М. Туркельтауба [2].

В 1964 г. был разработан универсальный промышленный хроматограф модели ХТП-63 и новый универсальный аналитический лабораторный хроматограф ХТ-63 с программированием температуры до 500°C и с набором детекторов (катарометр, пламенно-ионизационный (ДИП) и аргоновый ионизационный детекторы, а также детектор по плотности).

В 1969 г. были разработаны два последних хроматографа из серии ХТ, модели ХТ-7 и ХТ-8. Хроматограф ХТ-7 был универсальным с автоматическим режимом работы, с программированием температуры колонок со скоростью до 50 град/мин с одно- или двухканальными режимами работы. Этот прибор имел такой же набор детекторов, как и модель ХТ-63. Хроматограф ХТ-8 был портативным прибором для определения водорода, кислорода, азота, метана, оксида углерода и диоксида углерода в различных газах. В этом приборе использовались три адсорбционные колонки и катарометр в качестве детектора.

В основном на базе института «ВНИИКАНЕФТЕГАЗ» в 1980 г. был организован Всесоюзный научно-исследовательский институт хроматографии (ВНИИХРОМ), который координировал основные научные разработки по хроматографии в СССР. Приборы, разработанные «ВНИИКАНЕФТЕГАЗ» и затем «ВНИИХРОМ», серийно выпускались на заводе «Моснефтекип», позднее получившим название «Хроматограф».

В восьмидесятые годы «ВНИИХРОМ» разработал серию газовых хроматографов ЛХ-80, которые заменили приборы ЛХМ-8МД, состоящую из девяти моделей. Модели различались комплектацией детекторов: модель 1 имела ДИП и ДТП, модель 2 только ДТП, модель 3 только ДИП, модель 4 ДЭЗ, модель 5 с ионизационно-резонансным детектором, чувствительным к галоген- и фосфорсодержащим соединениям, модель 6 с дифференциальным ДИП и ДТП, модель 7 – термоаэрозольным детектором и модель 8 – пламенно-фотометрическим детектором (ПФД) для анализа серосодержащих соединений.

В восьмидесятые годы «ВНИИХРОМ» приобрел лицензию у фирмы «ВАРИАН» (США) на право серийного производства газового хроматографа модели 3700, который выпускался на заводе «Хроматограф». Этот прибор оснащался тремя детекторами: ДИП, ДЭЗ и ДТП. Термостат колонок позволял работать при температурах от -99°C до 400°C.

Позднее во «ВНИИХРОМе» была разработана серия газовых хроматографов «АГАТ», которые непродолжительное время выпускались в объединении «МАНОМЕТР». Хроматограф «АГАТ» был разработан в блочно-модульном исполнении и предназначался для массовых анализов. В его состав входило 5 детекторов; кроме известных типовых детекторов, был включен термоаэрозольный детектор для определения азотсодержащих соединений (предел обнаружения 1×10^{-11} г/см³).

ВНИИХРОМ совместно с СКБ ИОХ разработал газовый хромато-идентификатор «АВТОХРОМ» с микропроцессорным управлением. В набор детектирующих устройств входили: ДИП, микродетектор по теплопроводности, акустически-термический детектор, электронно-захватный (ЭЗД) и фотоионизационный. Первая партия была выпущена в 1990 г. Идентификация проводилась на осно-

ве определения воспроизводимых характеристик удерживания компонентов на стандартизованных колонках, определения плотности и молекулярной массы компонентов, используя чувствительные ионизационные, в т.ч. селективные детекторы, одновременную двухканальную обработку измерительного сигнала и ее интерпретацию с привлечением банка хроматографических данных.

Во ВНИИХРОМ была также разработана серия специальных газовых хроматографов, в том числе: ХТГ-2 для геохимических исследований при поисках месторождений нефти и природного газа; малогабаритный газовый хроматограф АХГ-002 - для анализа продуктов горения различных видов топлива; автоматизированный хроматограф ХТМ-ТГ - для определения примесей в особо чистом водороде, кислороде и гелии; хроматограф «Гелиохром 100» - для определения примесей в ксеноне и криптоне, имевший два гелиевых ионизационных детектора; хроматограф «Атмосфера» для определения органических примесей в атмосфере городов и в газовых выбросах промышленных предприятий; простой школьный газовый хроматограф для обучения учащихся и др.

Наиболее выдающимся достижением ВНИИХРОМ стала разработка портативного автоматического газового хроматографа «Сигма» для космических исследований с неоновым ионизационным детектором. С помощью этого хроматографа на космических станциях «Венера-12» (1979 г.), «Венера-13» и «Венера-14» (1982 г.) был проведен анализ атмосферы планеты «Венера» [3].

СКБ АНП (Специальное конструкторское бюро автоматики в нефтепереработке и производстве искусственного жидкого топлива). Первым серийным хроматографом этого предприятия был газовый хроматограф ХЛ-2 для анализа газов с CO₂ в качестве газа-носителя и с объемным детектированием по методу Янака [4]. В 1959 г. был разработан газовый хроматограф ХЛ-3 для углеводородных и постоянных газов с газовым краном для ввода проб, катарометром и термостатом колонок [5]. С помощью хроматографа ХЛ-4 (1962 г.) было возможно анализировать соединения с температурами кипения до 200-250°C. В этом приборе использовались U-образные колонки, переключатель газовых потоков и два сменных детектора на термисторах [6]. В модели ХЛ-6 диапазон термостатирования был увеличен до 300°C. Последняя модель этой серии - хроматограф ХЛ-69.

Это конструкторское бюро разработало промышленные хроматографы ХПА-2, ХПА-3-150 (1962—1963 гг.) и ХПА-4-133Г-84А впервые в СССР во взрывозащищенном исполнении. В дальнейшем эта организация специализировалась на выпуске промышленных автоматических хроматографов [7]. Из последующих моделей следует отметить промышленные хроматографы серии «Микрохром-1121» (три модели) и «Нефтехром-1123» (восемь моделей).

Эстонские предприятия: Таллинский завод измерительных приборов, Вырусский завод газоанализаторов, СКБ АН ЭССР внесли большой вклад в развитие отечественного газохроматографического приборостроения. В 1957 г. в Институте химии АН ЭССР был разработан макет газового хроматографа [8]. В 1960 г. на Таллинском заводе измерительных приборов начали выпуск газового хроматографа УХ-1. Позднее производство этого хроматографа было передано

на Вырусский завод газоанализаторов. С 1962 г. на этом заводе начали выпускать хроматограф УХ-2. Хроматограф УХ-1 имел термостат контактного типа с нагреваемыми металлическими пластинами, спиральные колонки и катарометр [9]. В 1970 г. вышел более совершенный двухканальный многодетекторный хроматограф «Вырухром», модель А-1.

В 1963 г. было организовано специальное конструкторское бюро (СКБ) АН ЭССР, которое провело большую работу по созданию многодетекторных систем, сочетающих в одном блоке 3—4 детектора, в том числе ЭЗД, ПФД и ДИП. В 1982 г. был создан хроматограф АСК-91 с многоканальным детектированием, в котором впервые в мире использовали шестиканальный мультидетектор [10]. На базе этих детекторов были разработаны аналитические газовые хроматографы АСК-5 и АСК-7. В 1984 г. выпущен хроматограф для анализа пестицидов АСК-81, также с мультидетектором. Разработанный в СКБ ЭССР электронно-захватный детектор был использован для хроматографа М9, серийно изготавливаемого в Румынии. СКБ АН ЭССР имело большие достижения в разработке микрокулометрического и фотоионизационного детекторов.

В СКБ ЭССР был создан один из первых препаративных газовых хроматографов РСК-7, сочетающий возможности как проявительного, так и фронтального методов разделения.

В СКБ ЭССР была разработана ректификационно-хроматографическая установка АРК-1 для лабораторного разделения многокомпонентных смесей органических и неорганических веществ по температурам кипения с целью анализа или выделения индивидуальных соединений за счет сочетания ректификационных и хроматографических колонок.

Дзержинский филиал ОКБА; позднее Дзержинское ОКБА НПО «Химавтоматика», ОАО «ЦВЕТ». В Дзержинском ОКБА хроматографическая аппаратура разрабатывалась с 1958 г., с момента создания этой организации. В 1959 г. уже были выпущены первые пламенно-ионизационные детекторы типа ДИП-1 и ДИП-2 [11] и в 1960 г. – первый в СССР промышленный хроматограф РХ-1 с ДИПом во взрывозащищенном исполнении. В 1961-1962 гг. был разработан также впервые капиллярный газовый хроматограф типа КЛХ-1 со стеклянными капиллярными колонками [12].

Первая модель универсального лабораторного хроматографа «Цвет-1» с ДИП разработана в 1963 г. Прибор серийно выпускался с 1964 г. и был первый хроматограф в СССР с ДИП, допускающий возможность применения капиллярных колонок. Прибор оснащался термостатом колонок до 300°C, была предусмотрена возможность одновременного применения двух детекторов и двух колонок. В 1965 г. был разработан хроматограф «Цвет-2» с программированием температуры колонок до 400°C со скоростью до 40 град/мин с дифференциальной газовой схемой. В 1966 г. начался серийный выпуск универсального лабораторного хроматографа «Цвет-3», в котором впервые использовались детекторы по плотности, электронного захвата, гелиевый разрядный, термоионный, по сечениям ионизации. Кроме насадочных, микронасадочных и капиллярных колонок в хроматографе можно было использовать также

и препаративные колонки, для чего прибор комплектовался препаративной приставкой [13]. В составе имелся дозатор для ввода вязких и даже твердых проб. В 1967 г. был разработан хроматограф «Цвет-4» на основе модернизации прибора «Цвет-1», также укомплектованный дополнительными устройствами. Для контроля содержания пестицидов в воде, почве, фураже и пищевых продуктах был разработан двухканальный прибор «Цвет-5» со специфическими детекторами и со стеклянными и фторопластовыми колонками. Наиболее универсальной моделью лабораторного хроматографа этой первой серии являлся «Цвет-6», позволявший реализовать все возможности предыдущих моделей. Подробное описание приборов этой серии приведено в работах [13-15].

Следующая серия хроматографов Дзержинского ОКБА – «Цвет-100» в блочно-модульном исполнении. В нее входило более 30 моделей, различных по режиму анализа и по назначению. Аналитические возможности этих моделей определялись детекторами и набором газовых и электронных блоков (всего 29 унифицированных модулей). Из серии «Цвет-100» были выпущены в значительных количествах модели 101, 102, 104, 106, 110, 128, 132 и 134 (всего более 10000 ед.). Для работы в режиме программирования расхода газа-носителя разработаны и серийно выпускались модели «Цвет-151» и 152. Дальнейшим развитием приборов серии «Цвет-100» были хроматографы «Цвет-160-165». В комплект этих приборов впервые вошел автоматический цифровой интегратор И-05, выполнявший функции обработки и регистрации сигналов, а также были введены пламенно-фотометрический детектор и устройство концентрирования примесей УКП-63 [16-17].

Третьей большой и самой массово выпускаемой серией газовых хроматографов Дзержинского ОКБА явились хроматографы «Цвет-500». Эта серия первоначально включала модели «Цвет-530» с ДИП и ДТП, Цвет-550 с ДИП, ТИД, ДЗЭ и ПФД, «Цвет-560» с ДИП, ДЭЗ и ДТП и базовую модель «Цвет-570» со всеми детекторами и дополнительными устройствами. Хроматограф «Цвет-580» предназначался для анализа агрессивных смесей. Газовый тракт и детекторы этого прибора были выполнены из коррозионностойких материалов (титан, никель, хастеллой, тефлон).

Одновременно с приборами «Цвет-100» и «Цвет-500» были разработаны специализированные газовые хроматографы: «Геохимик» для анализа углеводородов С1-С8 в природных газах, каротажных вытяжках и других объектах; «Луч-2» для определения гелия, неона и водорода в атмосферном воздухе [18], «Хромопласт» для анализа выделений из полимеров и определения газопроницаемости полимерных пленок, «Хлорорганик» для анализа агрессивных хлорорганических соединений, «Поиск-1» и «Поиск-2» для определения углеводородов в морской воде с целью поиска нефтегазоносности как у морских побережий, так и в акватории морей и океанов.

Из автоматических газовых хроматографов (не взрывозащищенных) следует выделить следующие: «Микро-1» и «Микро-2» для контроля органических примесей в жидком кислороде, «Микро-3» для анализа углеводородов в потоках воздухоразделительных установок, «Микрофтор» для анализа органи-

ческих примесей в воздухе производственных помещений, «Цвет-Эко» для мониторинга органических загрязнений в атмосфере городов в составе стационарных постов. В Дзержинском ОКБА были разработаны и длительное время серийно выпускались промышленные автоматические хроматографы во взрывозащищенном исполнении для технологического контроля: модели РХ-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, модели ХПУ-1 и ХПУ-2, ХПИ-21 и ХПУ-300.

Для передвижных лабораторий разработан и выпускался специальный малогабаритный хроматограф ХПМ-5. Следует выделить серию переносных портативных хроматографов ХПМ-2, ХПМ-4, ХПМ-4Ф (с фотоионизационным детектором) и микрохроматографы МХ-1 и МХ-2.

Дзержинское ОКБА - единственная фирма как среди отечественных, так и зарубежных фирм, которая разработала и серийно выпускала хроматографы для физико-химических исследований: первая серия Цвет-И (исследователь) включала 9 моделей. Модели 1, 2, 3, 4, 8 были предназначены для определения параметров термодинамического равновесия систем пар-жидкость, пар-твердое тело, а модели 5, 6, 7, 9 предназначались для исследования химических реакций и определения физико-химических параметров веществ различных классов. Приборы этой серии включали дополнительные устройства для определения упругости пара и теплоты парообразования веществ, микрореактор для исследования каталитических процессов, криостат для физико-химических исследований при отрицательных температурах и сорбтометр для определения удельной поверхности катализаторов и адсорбентов [19-20].

Следующая серия приборов для физико-химических исследований - Цвет-200, из которой серийно выпускались хроматографы Цвет-211 (прибор для экспрессного определения удельной поверхности) [21], Цвет-212 для исследования химических реакций и активности катализаторов, и усовершенствованная модель Цвет-213.

ОАО «Цвет» (бывш. Дзержинское ОКБА) с 1985 г. по 1996 г. серийно выпускал микропроцессорные хроматографы Цвет-500М с набором всех современных детектирующих систем и дополнительных устройств. С 1997 г. выпускалась новая серия хроматографов Цвет-800. Весь перечень хроматографической аппаратуры, разработанной в ОАО «Цвет», приведен в табл. 1. [15].

С 1958 по 2001 гг. в Дзержинске было разработано более 100 моделей газовых хроматографов, выпущено более 30 тыс. приборов, поставленных в разные регионы СССР, СНГ и в 33 зарубежные страны.

Специальное конструкторское бюро Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (СКБ ИОХ РАН). Разработки этого СКБ, которые серийно выпускались на заводе «Хроматограф», включали хроматографы ЛХМ-7А, ЛХМ-8М, ЛХМ-8МД. Это были универсальные хроматографы с широкими аналитическими возможностями для массового потребителя. Последняя модель получила очень широкое распространение. Следующая серия - это приборы «Биохром-1», специально ориентированные на использование высокоэффективных капиллярных колонок (включала 7 моделей). Модель 2 - универсальный газовый хроматограф для анализа сложных смесей в исследовательских и аналитических целях с системой оригинальных хроматографи-

ческих блоков СХБ-1: блок обратной продувки и переключения колонок, блок программирования давления (расхода), газа-носителя, блок парообразной подвижной фазы, обеспечивающий работу с водяным паром в качестве подвижной фазы. Это единственный серийный прибор с таким блоком. Модели 25 и 26 с пиролизными устройствами индукционного (по точке Кюри) и филаментного типов. Модель 18 предназначалась для работы с масс-спектрометром. Модель 3100 можно было использовать для полупрепаративных хроматографических работ. Прибор ГХ-1 был разработан СКБ ИОХ для измерения удельной поверхности. В 1991 г. разработана и с 1993 г. серийно выпускалась модель капиллярного хроматографа «Экохром-91», укомплектованная набором кварцевых капиллярных колонок с иммобилизованными неподвижными фазами. На базе этих моделей был разработан капиллярный хроматограф для сверхкритической флюидной хроматографии.

В СКБ ИОХ были впервые реализованы циркуляционные схемы с применением капиллярных колонок [22], позволяющие получить рекордную эффективность в несколько миллионов теоретических тарелок для разделения смеси сложных изомеров, изотопов и изотопосодержащих молекул.

Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР, г. Ленинград (С.-Петербург). В 1962 г в СКБ АП был разработан капиллярный хроматограф ХГ-1301, не получивший серийного производства. Наибольшим достижением этого СКБ в области газовой хроматографии явилась разработка универсального хроматографа ХГ-1302 совместно с Институтом химической физики АН СССР [23]. Этот прибор позволял анализировать сложные смеси с температурами кипения до 300°C с применением пяти детекторов: четырех ионизационных и детектора по теплопроводности. Для анализов постоянных газов в этом приборе использовался детектор по сечению ионизации. Микропримеси углеводородов определялись уникальным триодным аргоновым детектором, анализ галогенсодержащих соединений проводился традиционно электронно-захватным детектором. Коаксиальный детектор позволял с высокой чувствительностью анализировать как неорганические, так и органические соединения.

Для радиохимического анализа радиоактивных органических веществ с температурами кипения до 250°C это СКБ разработало единственный в этом классе аналитический и препаративный газовый радиохроматограф ХГ2301 [24]. Регистрация разделенных компонентов проводилась пропорциональным проточным счетчиком и ионизационным детектором по сечению ионизации.

Опытное конструкторское бюро приборов контроля и автоматизации (ОКБ ПК и А), позднее СКБ «Хроматэк» (г. Йошкар-Ола) и НПФ «Метахром»; и другие организации. В октябре 1978 г. в ОКБ приборов контроля и автоматизации Главного управления микробиологической промышленности (г. Йошкар-Ола) был создан конструкторский отдел хроматографии. В этом же году начались разработки газового хроматографа «Кристалл-1». Одновременно разрабатывались специализированные автоматические хроматографы для анализа атмосферного воздуха на предприятиях Микробиопрома «Анализатор-100», «Анализатор-110» и «Фергана-1».

В 1983 г. совместно с ВНИИБП и СКБ АН Эстонской ССР начата разработка хроматографа специального назначения «ГЖХ-11-Кристалл-1000» и в 1986г. его гражданского варианта «Кристалл-2000», который начал серийно выпускаться с 1989 г. ОКБ ПК и А разработало и организовало серийный выпуск автоматизированного газового хроматографа «Кристалл 2000 М». На базе отдела разработчиков в 1991 г. было создано СКБ «Хроматэк». С 1991г. «Кристалл 2000 М» стала выпускать фирма «Хроматэк». Отличительная особенность данного хроматографа - использование мультidetекторов, первоначально разработанных в СКБ ЭССР АН. Обработка хроматографической информации проводилась с помощью персональных компьютеров. Этот хроматограф использовался для определения пестицидов и анализа биологических жидкостей. В 1992 г. был разработан газовый хроматограф «Кристалл-3000». В 1994 г. из этого СКБ часть специалистов отделилась и организовала НПФ «Метахром». Одновременно продолжал функционировать экспериментальный завод ОКБ приборов контроля и автоматики под новым названием ОАО «Биомашприбор», выпускающий «Кристалл 2000». В дальнейшем НПФ «Метахром» стал выпускать газовые хроматографы «Кристаллюкс-4000» и «Кристаллюкс-4000М».

В 1983 г. **ЦНИИТЭИ** приборостроения разработал хроматограф газовый автоматический «Анализатор – 100М», который был предназначен для контроля содержания пыли белково-витаминного концентрата и других белковых веществ в газовой смеси. Принцип действия анализатора основан на методе газовой хроматографии с предварительным пиролизом осаждённых на фильтрующем слое кварцевого песка белковых частиц.

Специальное конструкторское бюро при Сибирском отделении АН разработало и выпускает портативный газовый хроматограф «ЭХО», отличающийся тем, что в нем используются оригинальные многоканальные «поликапиллярные» колонки длиной 25–30 см, имеющие эффективность до 3–4 тыс. тт.

Всего в СССР и России к началу XXI века было выпущено более 150 тыс. газовых хроматографов, в 1970–1990 гг. выпускалось до 5000 штук в год. В начале 2000-х выпускалось в год около 1200 газовых хроматографов. Многие отечественные газовые хроматографы по техническим характеристикам не уступают лучшим зарубежным образцам.

Табл. 1. Номенклатура хроматографической аппаратуры ОАО «Цвет» (1961–2001 гг.)

Тип приборов	Модели
<u>Лабораторные газовые хроматографы</u>	
Первое поколение газовых хроматографов (аналоговые)	Цвет 1–64, 2–65, 3–66, 4–67, 5–68, 6–69, 6–69А
Второе поколение ГХ (блочно-модульные)	Цвет-101–120, 130–152, 160–165

Продолжение таблицы 1

Тип приборов	Модели
Третье поколение ГХ (цифровые)	Цвет-510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580
Цифровые-микропроцессорные	Цвет-600, Цвет-1000, Цвет-2000, Цвет-6000, Цвет-500М
Четвертое поколение ГХ (микропроцессорные)	Цвет-800, Цвет-900
<u>Автоматические хроматографы (не взрывозащищенные)</u>	Микрофтор, ЭКО, Микро, Микро-1, 2, 3
<u>Специальные хроматографы</u>	Геохимик, Луч-1, 2, 3, 3М; Хлорорганик, Поиск-1, Поиск-2, Хромопласт, Мембрана, Цвет-500ТМ, Цвет-ТГ, ХПМ-5 и др.
<u>Портативные хроматографы</u>	ХПМ-1, ХПМ-2, ХПМ-4, П-182, ХПИ-1,1С-2000, Цвет-403, Цвет-404
<u>Хроматографы для физико-химических измерений</u>	Цвет-И (девять моделей), Цвет-211, 212, 213
<u>Промышленные автоматические газовые хроматографы (взрывозащищенные)</u>	РХ-1, РХ-2, 5, 6, 7; ХПУ-1, ХПУ-2, ХПУ-310М
<u>Препаративные хроматографы</u>	Эталон 1, Эталон 2.
Средства метрологического измерения	Микрогазы (приборы для приготовления калибровочных смесей низких концентраций) МИКРОГАЗ-1, 2, 3, 4, 5. ПОТОК-А Измерители расходов газа: ИРГ-110, ИРГ-10, ИРГ-100, ИРГ-1000 Микрошприцы: МШ-1; МШ-1М; МШ-10; МШ-10М; МШ-50; Цвет-10; МШ-300; МШ-500. Микрогазы (приборы для приготовления калибровочных смесей низких концентраций) МИКРОГАЗ-1, 2, 3, 4, 5. ПОТОК-А Измерители расходов газа: ИРГ-110, ИРГ-10, ИРГ-100, ИРГ-1000 Микрошприцы: МШ-1; МШ-1М; МШ-10; МШ-10М; МШ-50; Цвет-10; МШ-300; МШ-500.
Дополнительные устройства, расширяющие	Пиролитические устройства Препаративная приставка Кран-дозатор КД-234

Тип приборов	Модели
аналитические возможности хроматографов	Блок автоматического дозирования газовых смесей БДГ-115 Блок дозирования газа с обратной продувкой БДГО-171 Устройство криогенное Устройство обогатительное УО-89 Устройство парофазного дозирования "Фаза" Устройство криофокусирующее УКФ-1 Устройство выдувания и улавливания УВП-1 Устройство для анализа газов, растворенных в трансформаторном масле УАТМ-133 Устройство для подсоединения капиллярных колонок Устройство криогенное УК-84 Автосамплер Устройство для дегазации жидкости

ЛИТЕРАТУРА

1. Moshinskaya M.B., Vigdergaus M.S. J. Chromatog. Sci. 1978, V.16, p351—357.
2. Туркельтауб Н.М. Хроматографические газоанализаторы ГОСИНТИ. М., 1959.
3. Мухин Л.М., Ротин В.А., Хохлов В.Н. и др. Космические исследования. 1983. Т. 21. С.225.
4. Новиков Р.Н. Приборы и аппаратура в современном химическом анализе. Ленингр. дом научно-техн. пропаганды. 1963. С.31—32.
5. Фроловский П.А. Химия и технология топлив и масел. 1961, №7, С.44—49. ХЛ-3.
6. Анисимов А.Ф., Васильев В.А., Язвин В.М. В кн.: Газовая хроматография (Труды II Всесоюзной конференции). М.: Наука, 1964. С. 381—391.
7. Липавский В.Н., Березкин Б.Г. Автоматические потоковые хроматографы. М.: Химия, 1982. С. 224.
8. Эйзен О.Г., Арумеев Э.Х., Иоонсон В.А. Изв. АН ЭССР. Физ. матем. техн. 1960, Т.9, №2, С. 113—128.
9. Кулаков М.В., Шкатов Е.Ф., Ханберг В.А. Газовые хроматографы. Москва: Энергия, 1968. С. 75—78.
10. Хера В.А., Иоонсон В.А., Кюлавийр Я.А., Туулик В.В. А. с. №940056 БИ. 1982, № 24; А. с. № 1023236 БИ. 1983, №22.
11. Калмановский В.И., Фикс М.М., Яшин Я.И. Труды по химии и хим. технологии (Горький). 1960, Т.3, №3, С.625.
12. Калмановский В.И., Лебедев В.Р., Полякова Л.В., Фикс М.М., Яшин Я.И. Труды по химии и хим. технологии. 1961, №2, С.351.
13. Яшин Я.И.// Ж. аналит. химии. 1989, Т.44, №9, С. 1695.
14. Яшин Я.И.// Приборы. Системы управления. 1999, №9, С. 23.

15. Яшин Я.И.// Ж. аналит. химии. 1999, Т.54, №7, С. 779.
16. Буров А.Н., Сакодынский К.И., Бражников В.В. Приборы для хроматографии. М.: Приборостроение. 1973, С. 280.
17. Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л.: Химия, 1978. С.288.
18. Крылов Б.К., Калмановский В.И., Яшин Я.И.// Заводск. Лаборатория. 1971, Т.37, №2, С.133.
19. Киселев А.В., Худяков Л.В., Яшин Я.И.// Журнал физ. хим. 1977, Т.51, №5, С.1260; 1974, Т.48, №3, С.757.
20. Киселев А.В., Яшин Я.И. В сб.: «Физико-химическое применение газовой хроматографии». М.: Химия, 1973. Гл. 1 и 5.
21. Alabuzhev Yu.A., Bujanova N.E., Karnauhov A.P., Manyakin N.P., Khudyakov V.L., Yachin Ya.I. React. Kinet. Catal. Lett. 1976, v5, №4, p.383.
22. Стерхов Н.В., Чижков В.П.// Заводск. лаборатория. 1991, Т.57, № 1, С.1.
23. Миронов А.С., Виноградова Р.Г., Добкин И.Л., Яновский М.И., Газиев Г.А. Труды III Всесоюзной конференции по газовой хроматографии. Дзержинск, Дзержинский филиал ОКБА, 1968, С.402.
24. Миронов А.С., Яновский М.И., Газиев Г.А. и др. Труды III Всесоюзной конференции по газовой хроматографии. Дзержинск, Дзержинский филиал ОКБА, 1966, С.413.

5.2. 50 лет хиральной хроматографии

*А. Я. Яшин, Я. И. Яшин,
В. А. Даванков*

ВВЕДЕНИЕ

Анализ оптических изомеров – одна из актуальных и трудных аналитических задач, поскольку нужно разделить и проанализировать изомеры с совершенно одинаковыми свойствами. Для этого требуются специальные хиральные сорбенты с асимметричным атомом углерода на поверхности. Это впервые было показано в жидкостной хроматографии 50 лет назад (1971) в работах В. А. Даванкова. Интерес к хиральной хроматографии сильно возрос, когда обнаружили, что в хиральных лекарствах один из изомеров может иметь побочные вредные действия. Ранее считалось, что если в оптически активных лекарствах один из изомеров биологически активен, то второй должен быть инертным. Однако этот принцип соблюдается не всегда. В Японии зафиксированы смертельные случаи из-за того, что один из изомеров оказался опасным для жизни. Наиболее известна история с применением в Германии лекарства талидомид, который помогал беременным женщинам при тошноте и плохом самочувствии. Как позднее выяснили, в талидомиде R-изомер обладал указанным терапевтическим действием, а L-изомер оказывал вредное тератогенное влияние. Пока в этом разобрались, в Германии родилось 24000 младенцев с серьезными патологиями. Фирма, выпускающая

талидомид, сегодня выделяет только R-изомер. После этих печальных событий во многих странах принято решение в клинических испытаниях проверять оба изомера. Для этого их необходимо разделить и выделить в чистом виде методом хиральной хроматографии. Возрос интерес к препаративной и даже к производственной хроматографии. Последняя Нобелевская премия по химии 2021 г. присуждена за асимметричный синтез оптических изомеров, контроль которого невозможен без хиральной хроматографии. Появились новые необычные применения хиральной хроматографии, в частности, определение примесей D-форм аминокислот в биологических жидкостях.

Области применения хиральной хроматографии постоянно расширяются. Особенно следует выделить фармакокинетику, метаболомику в медицине, контроль подлинности пищевых продуктов, контроль лекарств в сточных водах, особенно много применений в фармацевтике. По хиральной жидкостной хроматографии вышли десятки книг [1–10] и обзоров [11–23].

Методы, в которых реализован режим хиральной хроматографии

Применение разных методов ВЭЖХ для разделения оптических изомеров связано с требованиями по повышению эффективности и селективности для улучшения разделительной способности. Большой интерес вызывают препаративные методы для выделения оптических изомеров в чистом виде. В некоторых производствах достигается производительность до 100 тонн одного изомера в год. В то же время, есть интерес к миниатюризации методов и аппаратуры – нано-ВЭЖХ и чип-ВЭЖХ. В табл. 1 приведены родственные методы: тонкослойная хроматография, газожидкостная, противоточная, инъекционно–проточные методы и отдельно масс-спектрометрия, колебательная спектроскопия, в которых проявляется хиральность аналитов.

Табл. 1. Список методов, в которых реализован режим хиральной хроматографии

Хроматографические методы	Ссылки
Нормально-фазовая	24
Обращенно-фазовая	25
Лиганднообменная	26–28
ВЭЖХ-МС	29,30
УВЭЖХ-МС	31, 32
Сверхкритическая флюидная	33
Двумерная, многомерная	34, 35
Нано ВЭЖХ	36
Быстрая ВЭЖХ	37, 38
Гидрофильная	39
Чип ВЭЖХ	40

Окончание таблицы 1

Хроматографические методы	Ссылки
Препаративная	41
Полупрепаративная	42
Миниатюрные методы ВЭЖХ	43
Аффинная	44
Тонкослойная	45
Ион-парная	46
Масс-спектрометрия	47
Капиллярный электрофорез	48
Мицеллярная	49
Анионообменная	50
Противоточная	51
Донорно-акцепторная хиральная хроматография	52
Капиллярная хиральная жидкостная хроматография	53
Хиральная хроматография в производственных масштабах	54

Лиганднообменная хиральная хроматография (ЛОХ)

ЛОХ была предложена одной из первых в 1968 г. Она показала высокую селективность разделения энантиомеров, что стало своеобразным ориентиром для других хиральных селекторов. Поэтому не случайно лигандный обмен был использован в разработке многих новых методов: обращенно-фазовая хроматография [27]; тонкослойная хроматография [45]; сверхкритическая флюидная хроматография [33]; противоточная хроматография [51]; капиллярный электрофорез [48].

По ЛОХ опубликовано много обзоров и оригинальных работ [26–28, 55–65, 75], особенно по разделению биологически активных соединений и лекарств, в частности, аминокислот. Поисковый запрос по теме «лиганднообменная хиральная хроматография» дал более 530 тысяч откликов.

Хиральные сорбенты

Большой интерес в течение 50 лет вызывали разработка и применение новых хиральных сорбентов, обычно расширяющих аналитические возможности хиральной хроматографии. На основе самых удачных сорбентов фирмы быстро создавали коммерческие образцы, сегодня их число достигает нескольких сотен. В большинстве сорбентов активный центр – асимметричный атом углерода. Однако в последние годы предложен новый класс хиральных сорбентов на основе супрамолекулярных структур. В табл. 2 приведен перечень основных классов сорбентов с хиральными функциями (24 типа).

Теоретические вопросы хиральной хроматографии

Публикации в этой области посвящены следующим темам: модели адсорбции в хиральной хроматографии [76], валидация хиральных систем [31, 32], классификация хиральных сорбентов [18], ахиральные и хиральные энантиомерные разделения [36], определение энантиомерной чистоты без стандартов, предколоночная дериватизация [5, 7], влияние температуры [4], эмпирическое предсказание процесса энантиоразделения, теоретическое рассмотрение разделения энантиомеров [4], оптимизация рабочих условий хирального разделения, оценка хиральности [7], спаривание хиральных фаз [74], общая дериватизация при хиральных разделениях [5], компьютерное исследование хиральности в ЖХ [4], механизм и термодинамика хиральных разделений [96], изучение механизма удерживания в хиральной хроматографии [4], роль разных заместителей в активной части сорбента [97], влияние на разделение рН элюента [97], особенности уравнения Ван-Деемтера в хиральной хроматографии [98], порядок выхода [25].

Табл. 2. Список хиральных сорбентов

Сорбенты	Ссылки
Циклодекстрины	66, 67
Молекулярно импринтные полимеры	68–70
Макроциклические антибиотики	71, 72
Макроциклические гликопептиды	73, 74
Краун-эфиры	75, 76
Монолитные колонки	77
Циклофруктаны	78, 79
Производные целлюлозы	80
Ионные жидкости	81
Поверхностно-пористые сорбенты	82
Углеродные адсорбенты	83
Нематические жидкие кристаллы	84
Полиметакрилаты	85
Полимерные сорбенты	86
Металлокомплексы	87
Магнитные наночастицы	88
Супрамолекулярные структуры	89
Хитозан, хитин	90
Сорбенты типа Pirkle	91

Окончание таблицы 2

Сорбенты	Ссылки
Ферроцен	92
Белки	93
Антитела	94
Циклодекстрины	95

Области применения

Вначале приведем список определяемых хиральных соединений. Больше всего публикаций по разделению энантиомеров аминокислот [49, 50, 52, 53, 74, 99, 100], триптофана [60], соотношение D / L-аминокислот [61, 101], далее флавоноиды [31], понакозол [35], кеторолак [42], варфарин [32], хинолины [76], этоксазол [24], пантопразол [25], биклофен [45], атенолол [62], пропранолол [64, 96], албутерол [104], верапомил [105].

Основные области применения хиральной хроматографии:

- клиническая и судебная токсикология [24];
- анализ продуктов питания [103];
- энантиомерная чистота лекарств [38, 104];
- фармакокинетика [30, 105];
- фармацевтика и биомедицина [10, 42, 106, 107];
- экология фампрепаратов [107];
- хиральная хроматография в промышленном масштабе [53];
- количественное определение D-изомеров [101, 108];
- пищевая безопасность [103];
- определение в биологических жидкостях и в плазме [109];
- биомедицинские применения [108, 110];
- хиральные лекарства [13, 18, 69];
- биотехнология [10];
- фармацевтика [10];
- метаболомика [111].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре рассмотрены самые важные вопросы по хиральной хроматографии в течение 50 лет. Это методы жидкостной хроматографии, в которых использованы режимы хиральной хроматографии, хиральные сорбенты, разработанные и используемые в эти годы. Области применения весьма широкие. Анализ энантиомеров становится неотъемлемой частью аналитической химии. Особенно важна проблема определения хиральной чистоты лекарств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Scriba G. K. E. Chiral Separations. Methods and Protocols. In Methods in Molecular Biology, 1985; Walker, J.M., Ed.; Humana Press: New York, NY, USA, 2019; ISBN 9781493994373.
2. Mangelings D.; Eeltink S.; Heyden Y. V. Recent developments in liquid and supercritical fluid chromatographic enantioseparations. In Handbook of Analytical Separations, 2nd ed.; Valkó, K.I., Ed.; Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, 2020; v.8, ISBN 9780444640703.
3. Li X. X.; Wang Y. HPLC Enantioseparation on Cyclodextrin-B ased Chiral Stationary Phases. Chiral Separations; Springer: Berlin / Heidelberg, Germany, 2019; pp.159–169.
4. Berthoud A. Chiral recognition mechanisms in enantiomers separations: A general view. In Chiral Recognition in Separation Methods; Springer: Berlin / Heidelberg, Germany, 2010; pp. 1–32.
5. Subramanian G. Chiral Separation Techniques: A Practical Approach; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2008.
6. Aboul- Enein H. Y., Ali I. Chiral separation by liquid chromatography and related technologies. CRC Press. 2003; 400 p.
7. Tanwar S. Chiral separation-A liquid chromatography approach- concepts, methods, new developments. Paperback. 2012; 196 p.
8. Recent advances in chiral chromatography. Eds. Stevenson D., Wilson I. D. Springer. 2012.
9. Ward T. J., Oswald T. M. Chiral separation by HPLC. Encyclopedia of analytical chemistry John Wiley and Sons. 2000.
10. Ahaja S. Ed. Chiral separation methods for pharmaceutical and biotechnological products. Wiley. USA. 2010.
11. Lämmerhofer M. Chiral Recognition by Enantioselective Liquid Chromatography: Mechanisms and Modern Chiral Stationary Phases. J. Chromatogr. A. 2010; 1217:814–856.
12. Scriba G. K. E. Chiral Recognition in Separation Science – An Update. J. Chromatogr. A.2016; 1467:56–78.
13. Izake E. L. Chiral Discrimination and Enantioselective Analysis of Drugs: An Overview. J. Pharm. Sci.2007; 96:1659–1676.
14. Patel D. C.; Wahab M. F.; Armstrong D. W.; Breitbach Z. S. Advances in high-throughput and high-efficiency chiral liquid chromatographic separations. J. Chromatogr. A.2016; 1467: 2–18.
15. Chankvetadze B. Recent trends in preparation, investigation and application of polysaccharide-b ased chiral stationary phases for separation of enantiomers in high-performance liquid chromatography. TrAC Trends Anal. Chem.2020; 122:115709.
16. Teixeira J.; Tiritan M. E.; Pinto M. M. M.; Fernandes C. Chiral stationary phases for liquid chromatography: Recent developments.
17. Molecules.2019;24:865. 17. Ward, T.J.; Ward, K.D. Chiral separations: A review of current topics and trends. Anal. Chem.2012; 84:626–635.

18. Felix G.; Berthod A. Commercial chiral stationary phases for the separations of clinical racemic drugs. *Sep. Purif. Rev.* 2007; 36:285–481.

19. Cavazzini A.; Pasti L.; Massi A.; Marchetti N.; Dondi F. Recent applications in chiral high performance chiral chromatography: A review. *Anal. Chim. Acta.* 2011; 706:205–222.

20. Tang M.; Zhang, J.; Zhuang S.; Liu W. Development of chiral stationary phases for high-performance liquid chromatographic separation. *TrAC-Trends Anal. Chem.* 2012; 39:180–194.

21. Davankov V. A. The nature of chiral recognition: Is it a three- point interaction? *Chirality.* 1997; 9:99–102.

22. Villani C.; D'Acquarica I.; Gasparrini F.; Ritchi, H.; Kotoni D.; Pierini M.; Ciogli A.; Kocergin J. The evolution of chiral stationary phases from HPLC to UH-PLC. *LC-GC Eur.* 2014; 27:128–137.

23. Kalíková K.; Riesová M.; Tesařová E. Recent chiral selectors for separation in HPLC and CE. *Cent. Eur. J. Chem.* 2012; 10:450–471.

24. Zang P., He Y., Wang S. et al. Chiral separation and determination of etoxasole enantiomers in vegetables by normal- phase and reverse- phase HPLC. *Molecules.* 2020; 25:3134.

25. Papp L.A.; Foroughbakhshfasaei M.; Fiser B.; Horváth P.; Kiss E.; Sekkoum K.; Gyéresi Á.; Hancu G.; Noszál B.; Szabó Z. I.; et al. Reversed-phase HPLC enantioseparation of pantoprazole using a teicoplanin aglycone stationary phase – Determination of the enantiomer elution order using HPLC–CD analyses. *Chirality.* 2020; 32:158–167.

26. Davankov V. A., Rogozhin S. Ligand chromatography as a novel method for the investigation of mixed complexes – stereoselective effects in alfa-amino acid copper (II) complexes *J. Chrom. A.* 1971; 60:280–283.

27. Davankov V. A. Resolution of racemates by ligand exchange chromatography. In *Advances in chromatography* eds J. C. Giddings, E. Grushka and P. R. Brown. Marcel Dekker. New York. 1980; 18: chapter 4.

28. Davankov V. A., Kurganov A. A., Bochkov A. S. Resolution of race-mates by HPLC. In *Advances in chromatography* eds. J. C. Giddings, E. Grushka and P. R. Brown. Marcel Dekker. New York 1983; 22: Chapter 3.

29. Tsutsui H., Fujci S., Sakamoto T. et al. Chiral amines as reagents for HPLC–MS enantioseparation of chiral carboxylic acids *J. Sep. Sci.* 2012; 38:1551–1559.

30. Sun J., Liu B., Cai L., Yu J., Guo X. Chiral liquid chromatography –mass spectrometry (LC-MS / MS) method development with beta-cyclodextrin derivatized chiral stationary phase for the enhanced separation and determination of flurbiprofen enantiomers- application to stereoselective pharmacokinetic study *New J. Chem.* 2020; 25:10334–10342.

31. Baranowska I., Hejniak J., Magiera S. Development and validation of a RP UHPLC-EAI-MS / MS method for the chiral separation and determination of flavanone, noringenin and hesperetin *Talanta.* 2016; 158:181–188.

32. Alshogran O. Y., Ocque A. J., Leblond F. A. et al. Validation and application of a simple UHPLC-MS / MS method for the enantiospecific determination of warfarin in human urine *J. Chrom. Sci.* 2016; 54:554–560.

33. Kalikova K., Slechtova T., Vozka J., Tesarova E. Supercritical fluid chromatography as a tool for enantioselective separation - a review. *Anal. Chim. Acta.* 2014; 821:1–33.

34. Barhate C. L.; Regalado E. L.; Contrella N. D. et. al Ultrafast chiral chromatography as the second dimension in two-dimensional liquid chromatography experiments. *Anal. Chem.* 2017; 9:3545– 3553.

35. Xu F., Xu Y. Lin G. et al. Separation of twelve posaconazole related stereoisomers by multiple heart-cutting chiral-chiral twodimensional liquid chromatography *J. Chrom. A.* 2020; 1618:460845.

36. Fanali C. Nano-liquid chromatography applied to enantiomers separation *J. Chrom. A.* 2017; 1486:20–34.

37. Patel D. C.; Breitbach Z. S.; Wahab M. F.; Barhate C. L.; Armstrong D. W. Gone in seconds: Praxis, performance, and peculiarities of ultrafast chiral liquid chromatography with superficially porous particles. *Anal. Chem.* 2015; 87:9137–9148.

38. Barhate C. L., Joyce L. A., Makarov A. A. et al. Ultrafast chiral separations for high-throughput enantiopurity analysis *Chem. Commun. (Comb.)*. 2017; 53:509–512.

39. Li Q.; Li Y.; Zhu N.; Gao Z.-X.; Li T.-J.; Zhou T.; Ma Y.-L. Preparation of Cyclodextrin Type Stationary Phase Based on Graphene Oxide and Its Application in Enantioseparation and Hydrophilic Interaction Chromatography. *Chin. J. Anal. Chem.* 2018; 46:1455–1463.

40. Threemann S., Lotter C., Heiland J. J. et al. Chip-based HPLC for high-speed enantioseparations *Anal. Chem.* 2015; 87:5568–5576.

41. Fernandes C.; Tiritan M.E.; Pinto M. Chiral Separation in Preparative Scale: A Brief Overview of Membranes as Tools for Enantiomeric Separation. *Symmetry.* 2017; 9:206.

42. Lal M.; Bhushan R. Analytical and semi-preparative enantioresolution of (RS)-ketorolac from pharmaceutical formulation and in human plasma by HPLC. *Biomed. Chromatogr.* 2016; 30:1526–1534.

43. Fanali C., Fanali E. Chiral separations using miniaturized techniques- state of the art and perspective *Isr. J. Chem.* 2016; 56:958–967.

44. Yao C.; Qi L.; Qiao J.; Zhang H.; Wang F.; Chen Y.; Yang G. High-performance affinity monolith chromatography for chiral separation and determination of enzyme kinetic constants. *Talanta.* 2010; 82:1332–1337.

45. Singh M.; Malik P.; Bhushan R. Resolution of Enantiomers of (RS)-Baclofen by Ligand-Exchange Thin-Layer Chromatography. *J. Chromatogr. Sci.* 2016; 54:842–846.

46. Bystrická Z.; Bystrický R.; Lehotay J. Thermodynamic study of HPLC enantioseparations of some sulfur-containing amino acids on teicoplanin columns in ion-pairing reversed-phase mode. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2016; 39:775–781.

47. Awad H., El-Aneed A. Enantioselectivity of mass spectrometry-challenges and promises *Mass Spectrom. Rev.* 2013; 32:466–483.

48. Greño M.; Marina M. L.; Castro- Puyana M. Enantioseparation by Capillary Electrophoresis Using Ionic Liquids as Chiral Selectors. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2018; 48:429–446.

49. Thorsén G.; Bergquist J. Chiral separation of amino acids in biological fluids by micellar electrokinetic chromatography with laser- induced fluorescence detection. *J. Chromatogr. B.* 2000; 745:389– 397.
50. Reischl R. J.; Hartmanova L.; Carrozzo M.; Huszar M.; Frühauf P.; Lindner W. Chemoselective and enantioselective analysis of proteinogenic amino acids utilizing N-derivatization and 1-d enantioselective anion- exchange chromatography in combination with tandem mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A.* 2011; 1218:8379–8387.
51. Tong S. Q., Shen M.M, Cheng D. P. et al. Chiral ligand- exchange high-speed countercurrent chromatography-mechanism and application in enantioseparation of aromatic alfa-hydroxy acids. *J. Chrom.* 2014; 1360:110–118.
52. Oliveros L., Puertolas P. F., Minguillon C. et al. Donor-acceptor chiral centrifugal partition chromatography- complete resolution of two pairs of amino acids derivatives with a chiral II donor selector. *J. Liq. Chrom.* 1994; 17:2301–2318.
53. Aydogan C. Chiral separation and determination of amino acids enantiomers in fruit juice by open-tubular nano liquid chromatography. *Chirality.* 2018; 30:1144–1149.
54. Wu D., Pan F., Tan W. et al. Recent progress of enantioseparation under scale production (2014–2019). *J. Sep. Sci.* 2020; 13:337–347.
55. Ianni F., Pucciarini L., Carotti A. et al. Last ten years (2008–2018) of chiral ligand-exchange chromatography in HPLC. An updated review. *J. Sep. Sci.* 2019; 42:21–37.
56. Davankov V. A. 30 years of chiral ligand exchange. *Enantiomer.* 2000; 5:209–233.
57. Davankov V. A. Enantioselective ligand exchange in modern separation techniques. *J. Chrom. A.* 2003; 1000:891–915.
58. Hyan M. H. Liquid chromatographic ligand-exchange chiral stationary phases based on amino alcohols. *J. Chrom. A.* 2018; 1597:28– 42.
59. Liu Q., Wu K., Tang F. et al. Amino acid ionic liquids as chiral ligands in ligand-exchange chiral separation. *Chem. Eur. J.* 2009; 15:9889–9896.
60. Qing H., Jiang X., Yu J. Separation of tryptophan enantiomers by ligand-exchange chromatography with novel chiral ionic liquids ligand. *Chirality.* 2014; 26:160–165.
61. Sardella R., Ianni F., Natalini B. et al. Rapid detection of D-amino acids in cheese with a chiral ligand- exchange chromatography system. *Curr. Anal. Chem.* 2012; 8:319–327.
62. Alzadeh T. Enantioseparation of atenolol using chiral ligand-exchange chromatography on C8 column. *Sep. Pur. Techn.* 2013; 118:879–887.
63. Schmid M. G. Grobuschen N., Lecnik O., Gubitz G. Chiral ligand-exchange capillary electrophoresis. *J. Biochem. Biophys Methods* 2001; 48:143–154.
64. Alizadeh T. Development of a new method based on chiral ligand-exchange chromatography for the enantioseparation of propranolol. *Iranian J. Pharm. Res.* 2017; 16:1031–1047.
65. Davankov V. A. Chiral selectors with chelating properties in liquid chromatography: fundamental reflections and selective review of recent developments. *J. Chrom. A.* 1994; 666:55–76.

66. Ogasawara M.; Enomoto Y.; Uryu M.; Yang X.; Kataoka A.; Ohnishi A. Application of Polysaccharide-B ased Chiral HPLC Columns for Separation of Non-enantiomeric Isomeric Mixtures of Organometallic Compounds. *Organometallics*. 2019; 38:512–518.
67. Chankvetadze B. Recent Trends in Preparation, Investigation and Application of Polysaccharide-based Chiral Stationary Phases for Separation of Enantiomers in High-Performance Liquid Chromatography. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2020; 122:115709.
68. Scriba G. K. E. Chiral recognition in separation sciences. Part I: Polysaccharide and cyclodextrin selectors. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2019; 120:115639.
69. Berthod A.; Jin H. L.; Beesley T. E.; Duncan J.; Armstrongs D. W. Cyclodextrin chiral stationary phases for liquid chromatographic separations of drug stereoisomers. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1990; 8:123–130.
70. Ali I.; Saleem K.; Hussain I.; Gaitonde V. D.; Aboul-E nein H. Y. Polysaccharides chiral stationary phases in liquid chromatography. *Sep. Purif. Rev.* 2009; 38:97–147.
71. Gutierrez-C limente R.; Gomez-C aballero A.; Guerreiro A.; Garcia- Mutio D.; Unceta N.; Goicolea M. A.; Barrio R. Molecularly imprinted nanoparticles grafted to porous silica as chiral selectors in liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* 2017; 1508:53–64.
72. Sellergren B. Imprinted chiral stationary phases in high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* 2001; 906:227–252.
73. Shapovalova E. N.; Fedorova I. A.; Anan'eva I.A.; Shpigun O. A. Macrocyclic antibiotics as chiral selectors in high-performance liquid chromatography and capillary electrophoresis. *J. Anal. Chem.* 2018; 73:1064–1075.
74. Fedorova I. A.; Shapovalova E. N.; Shpigun O. A. Separation of β -blocker and amino acid enantiomers on a mixed chiral sorbent modified with macrocyclic antibiotics eremomycin and vancomycin. *J. Anal. Chem.* 2017; 72:76–82.
75. Scriba G. K. E. Chiral recognition in separation sciences. Part II: Macrocyclic glycopeptide, donor-acceptor, ion-exchange, ligand-exchange and micellar selectors. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2019; 119:115628.
76. Ali I.; Suhail M.; Asnin L. Chiral separation and modeling of quinolones on teicoplanin macrocyclic glycopeptide antibiotics CSP. *Chirality*. 2018; 30:1304–1311.
77. Hyun M. H. Liquid Chromatographic Enantioseparations on Crown Ether-Based Chiral Stationary Phases. *J. Chromatogr. A*. 2016; 1467:19–32.
78. Zhang Z. B.; Wu R. A.; Wu M. H.; Zou H. F. Recent progress of chiral monolithic stationary phases in CEC and capillary LC. *Electrophoresis* 2010; 31:1457–1466.
79. Guo J., Wang Q., Xu D. et al. Recent advances in preparation and application of monolithic chiral stationary phases. *Tr. Anal. Chem.* 2020; 123:115774.
80. Hellinghausen G.; Armstrong D. W. Cyclofructans as chiral selectors: An overview. *Methods Mol. Biol.* 2019; 1985:183–200.
81. Li L., Yuan X.-t. Shi Z.-g., Xu L.-g. Chiral stationary phase based on cellulose derivative coated polymer microspheres and its separation performance. *J. Chrom. A*. 2020; 1623: 461154.

82. Hussain A.; Alajmi M. F.; Hussain I.; Ali I. Future of Ionic Liquids for Chiral Separations in High-Performance Liquid Chromatography and Capillary Electrophoresis. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2018; 49:289–305.
83. Catani M.; Ismail o. h.; Gasparrini F. et al. Recent advances and future directions of superficially porous chiral stationary phase for ultrafast high performance enantioseparations *The Analyst* 2017; 142:555–566.
84. Wu Q., Lv H., Zhao L. Applications of carbon nanomaterials in chiral separation *Tr. AC* 2020; 129:115941.
85. O Loone J. K. Optical activity in small molecules, nonenantiomorphous crystals and nematic liquid crystals *Chem. Rev.* 1980; 80:41–61.
86. Okamoto Y., Hatada K. Resolution of enantiomers by HPLC on optically active poly(triphenylmethyl methacrylate). *J. Liq. Chrom.* 1986; 9:369–384.
87. Shen J.; Okamoto Y. Efficient separation of enantiomers using stereoregular chiral polymers. *Chem. Rev.* 2016; 116:1094–1138.
88. Jiang H., Yang K., Zhao Y. et al. Highly stable Zr(IV)-based metal-organic frameworks for chiral separation in reversed- phase liquid chromatography. *J. Amer. Chem. Soc.* 2021; 143:390–398.
89. Deng X., Li W., Wang Y., Ding G. Recognition and separation of enantiomers based on functionalized magnetic nanomaterials. *Tr. AC.* 2020; 127:115804.
90. Gus'kov V. Y.; Sukhareva D. A.; Gainullina Y. Y.; Hamitov E. M.; Galkin Y. G.; Maistrenko, V. N. Chiral Recognition Capabilities of Melamine and Cyanuric Acid Supramolecular Structures. *Supramol. Chem.* 2018; 30:940–948.
91. Ribeiro J.; Tiritan M.E. ; Pinto M.M.M.; Fernandes C. Chiral stationary phases for liquid chromatography based on chitin and chitosan- derived marine polysaccharides. *Symmetry.* 2017; 9:190.
92. Fernandes C.; Tiritan M. E.; Pinto M. M. M. Small molecules as chromatographic tools for HPLC enantiomeric resolution: Pirkle-type chiral stationary phases evolution. *Chromatographia* 2013; 76:871–897.
93. Qiao L.; Zhou X.; Li X.; Du W.; Yu A.; Zhang S.; Wu Y. Synthesis and performance of chiral ferrocene modified silica gel for mixed-mode chromatography. *Talanta.* 2017; 163:94–101.
94. Haginaka J. Protein- based chiral stationary phases for high-performance liquid chromatography enantioseparations. *J. Chromatogr. A.* 2001; 906:253–273.
95. Hofstetter H.; Hofstetter O. Antibodies as tailor-made chiral selectors for detection and separation of stereoisomers. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2005; 24:869–879.
96. Fornstedt T.; Sajonz P.; Guiochon G. Thermodynamic study of an unusual chiral separation. Propranolol enantiomers on an immobilized cellulase. *J. Am. Chem. Soc.* 1997; 119:1254–1264.
97. Gogolishvili O. S.; Reshetova E. N. Chromatographic enantioseparation and adsorption thermodynamics of hydroxy acids and their derivatives on antibiotic- based chiral stationary phases as affected by eluent pH. *Chromatographia.* 2021; 84:53–73.
98. Asnin L. D.; Boteva A. A.; Krasnykh O. P.; Stepanova M. V.; Ali I. Unusual van Deemter plots of optical isomers on a chiral brush-type liquid chromatography column. *J. Chromatogr. A.* 2019; 1592:112–121.

99. Ilisz I.; Péter A.; Lindner W. State-of-the-art enantioseparations of natural and unnatural amino acids by high-performance liquid chromatography. *TrAC-Trends Anal. Chem.* 2016; 81:11–22.

100. Tanwar S.; Bhushan R. Enantioresolution of Amino Acids: A Decade's Perspective, Prospects and Challenges. *Chromatographia* 2015; 78:1113–1134.

101. Yang J.; Hage D.S. Characterization of the binding and chiral separation of d- and l-tryptophan on a high-performance immobilized human serum albumin column. *J. Chromatogr. A.* 1993; 645:241–250.

102. Locatelli I.; Kmetec V.; Mrhar A.; Grabnar I. Determination of warfarin enantiomers and hydroxylated metabolites in human blood plasma by liquid chromatography with achiral and chiral separation. *J. Chromatogr. B.* 2005; 818:191–198.

103. Rocco A.; Aturki Z.; Fanali S. Chiral separations in food analysis. *Trends Anal. Chem.* 2013; 52:206–225.

104. Shapovalova E. N.; Fedorova I. A.; Priporova A. A.; Ananieva I. A.; Shpigun O. A. Determination of the enantiomeric purity of alb-uterol on sorbents modified by macrocyclic antibiotics. *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2017; 72:56–62.

105. Bhatti M. M.; Foste R. T. Pharmacokinetics of the enantiomers of verapamil after intravenous and oral administration of racemic verapamil in a rat model. *Biopharm. Drug Dispos.* 1997; 18:387–396.

106. Shaikh S.; Muneera M. S.; Thusleem O. A. Chiral chromatography and its application to the pharmaceutical industry. *Pharm. Rev.* 2009; 7:1371–1381.

107. Evans S. E.; Kasprzyk-Hordern B. Applications of chiral chromatography coupled with mass spectrometry in the analysis of chiral pharmaceuticals in the environment. *Trends Environ. Anal. Chem.* 2014; 1: e34–e51.

108. Hashimoto K.; Fukushima T.; Shimizu E.; et al. Possible role of d-serine in the pathophysiology of Alzheimer's disease. *Prog. Neuro-Psychopharmacol. Biol. Psychiatry* 2004; 28:385–388.

109. Qin F.; Wang Y.; Wang L.; Zhao L.; Pan L.; Cheng M.; Li F. Determination of tranterol enantiomers in human plasma by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry using vancomycin chiral stationary phase and solid phase extraction and stereoselective pharmacokinetic application. *Chirality.* 2015; 27:327–331.

110. Hashimoto K.; Fukushima T.; Shimizu et al. Decreased serum levels of d-serine in patients with schizophrenia. Evidence in support of the N-methyl-d-aspartate receptor hypofunction hypothesis of schizophrenia. *Arch. Gen. Psychiatry.* 2003; 60:572–576.

111. Takayama T.; Mochizuki T.; Todoroki K.; et al. A novel approach for LC–MS / MS-based chiral metabolomics fingerprinting and chiral metabolomics extraction using a pair of enantiomers of chiral derivatization reagents. *Anal. Chim. Acta.* 2015; 898:73–84.

5.3. Сверхсшитому полистиролу полвека: от нетривиальной идеи до промышленной реализации

*Цюрупа М.П., Блинникова З.К.,
Павлова Л.А., Пастухов А.В.,
Даванков В.А.*

От гелевых к макропористым полистирольным сеткам

Полистирол – один из старейших полимеров. Полученный еще в середине XIX века, он и по сей день широко используется в различных областях деятельности человека. Не только линейный полистирол, но и его трехмерные сополимеры с дивинилбензолом (ДВБ) снискали заслуженную популярность во всем мире. Впервые сополимеры, которые сегодня носят название сополимеров гелевой структуры, были получены в 1934 г. радикальной сополимеризацией мономеров в отсутствие инертного разбавителя [1]. Всего через 10 лет на основе гелевых сополимеров были синтезированы катиониты [2], а позднее – и аниониты различной основности [3]. Создание ионообменных смол явилось настоящим прорывом в решении проблемы деминерализации воды. Интерес к структуре и свойствам гелевых сополимеров и различных ионитов на их основе стремительно рос, расширялись и области их практического использования. При этом быстро выяснилось, что крупные органические ионы достаточно свободно диффундируют только в сильнонабухающие иониты с малым содержанием сшивающих ДВБ-мостиков в сетке. Объем таких смол сильно меняется при их регенерации кислотными, основными или солевыми растворами, хотя и восстанавливается вновь в чистой воде. Такое «дыхание» смол резко осложняет их использование в сорбционных колоннах и приводит к постепенному разрушению гранул ионита. Устранение этих недостатков неизбежно стало основной задачей развития данной отрасли науки и производства.

В 1964 г. Р.Э. Андерсон (R.E. Anderson) [4] обратил внимание на тот факт, что некоторые сильноосновные аниониты обладают повышенной устойчивостью к наблюдаемому осмотическому шоку в процессе регенерации. Он связал это с побочной реакцией образования метиленовых мостиков между фенильными кольцами полистирольных цепей в процессе синтеза анионита на стадии хлорметилирования сополимера. Однако никаких попыток определить степень дополнительного сшивания набухшей в растворителе сетки сополимера принято не было. Смолы были названы изопористыми.

Чтобы улучшить проницаемость гелевых структур, Г.В. Самсонов с группой сотрудников синтезировали так называемые макросетчатые сополимеры стирола, используя в качестве сшивающих агентов диолефины (например, N,N'-алкилендиметакриламиды), линейные размеры которых намного превосходили размеры молекулы стандартного мостикообразователя дивинилбензола [5]. Гелевые макросетчатые иониты действительно отличались повышенной проницаемостью для антибиотиков, но, будучи нежесткими материалами, они, как и стандартные гелевые смолы, меняли свой объем в разных средах.

Значительным шагом вперед в деле получения устойчивых матриц для ионообменных смол стало создание сополимеров стирола с ДВБ макропористой структуры. Их сетка содержала повышенное количество ДВБ и отличалась наличием пронизывающих гранулу макропор. Эти материалы быстро приобрели популярность, поскольку иониты на их основе сочетали великолепную кинетику поглощения аналитов с постоянством объема слоя ионита в различных средах. Благодаря этим свойствам, макропористые сополимеры стали широко использоваться в качестве стационарной фазы в колонках для газовой и жидкостной хроматографии, а ионообменные смолы на их основе – в промышленной водоподготовке. Вместе с тем стало очевидным, что сорбция крупных органических молекул материалами макропористой структуры ограничена лишь поверхностью стенок пор, поэтому емкость поглощения таких аналитов в ряде случаев оказалась недостаточной для решения практических задач. Подробно синтез и свойства гелевых, изопористых, макропористых и макросетчатых сополимеров описаны в книге [6] и обзоре [7].

Принципиально иной подход к синтезу полимерных матриц

Внимательно проанализировав достоинства и недостатки известных матриц для ионообменных смол, В.А. Даванков выдвинул принципиально новую идею их синтеза. Он предложил сшивать цепи полистирола в растворе длинными жесткими мостиками. В качестве сшивающих агентов были предложены бис-хлорметильные производные ароматических углеводов, а также моноклордиметиловый эфир. Реакция последнего с полистиролом протекает в две стадии в присутствии катализатора Фриделя–Крафтса: сначала в полистирол вводятся хлорметильные группы, которые на второй стадии связывают фенильные кольца метиленовой группой. При этом образующийся сшивающий мостик между основными -С-С-цепями полимера включает в себя не только фрагмент сшивающего реагента, но еще и два фенильных кольца исходного полистирола, что автоматически делает мостик и жестким, и достаточно длинным. Принципиально важно, чтобы трехмерная сетка образовывалась в присутствии большого количества хорошего растворителя, превращая исходный раствор полистирола в упругий гель.

Степень сшивки конечного продукта легко регулировать количеством введенного сшивающего реагента. Образующиеся жесткие и достаточно длинные мостики равномерно распределены по всему объему сетки, они удерживают полимерные цепи на некотором расстоянии друг от друга как в набухшем, так и в сухом состоянии, обеспечивая способность конечной ажурной сетки сохранять свой объем.

На практике в качестве исходного полимера дополнительному сшиванию подвергают набухшие в дихлорэтано гранулы сополимера стирола с малым количеством ДВБ, который необходим только для придания продукту удобной формы гранул.

Уже первые исследования показали перспективность данного подхода к синтезу полимерных матриц, в первую очередь, матриц для лигандообменной хроматографии [8]. В соответствии с принятой в те годы терминологией полимеры были названы «макросетчатыми изопористыми». В 1969 г. принцип их синтеза был за-

щищен авторским свидетельством СССР [9] и 16 патентами в ведущих странах мира. Началось всестороннее исследование структуры и свойств новых материалов. Скоро выяснилось, что, вопреки существовавшим в то время представлениям, увеличение степени сшивки этих полимеров приводит к появлению постоянной пористости, а также неизвестных ранее свойств, например, способности набухать в любых жидких и газообразных средах. Поэтому для полимеров потребовалось новое название. Так появился новый термин «сверхсшитый полистирол».

Пористость однофазной сверхсшитой полистирольной сетки

Чтобы понять механизм возникновения нового, до этих пор неизвестного для полимеров типа пористости, целесообразно сначала рассмотреть основные принципы формирования ранее известных макропористых структур сополимеров стирола с ДВБ. Очевидно, что для появления свободных пространств в полимере исходная смесь мономеров стирола и ДВБ должна содержать удаляемый из продукта инертный разбавитель. В качестве такого разбавителя чаще всего используют алифатические углеводороды или спирты, которые смешиваются с мономерами, но не растворяют растущие полистирольные цепи. Благодаря этим свойствам, полимер выпадает из раствора в виде первичных микрогелей, и происходит микрофазовое расслоение системы. Последующая агрегация и агломерация первичных зерен во все более и более крупные образования приводит к формированию текстуры конечного материала, очень похожей на цветную капусту [10]. Разбавитель сосредотачивается между частицами полимерной фазы, и после его удаления в структуре конечного двухфазного материала остается свободное пространство – поры. Морфология полимера и размер пор зависят как от количества взятого разбавителя, так и от его сродства к полистиролу. Эти факторы определяют конверсию мономеров, при которой происходит микрофазовое расслоение системы.

Сверхсшитая сетка формируется иначе, без микрофазового распада системы. В этом случае исходным материалом служат длинные цепи полистирола, находящиеся в растворе или в сильно набухом сополимере стирола с ДВБ, т.е. в системе, где разбавитель от начала и до конца реакции сшивания имеет высокое сродство к полимеру. Молекулы сшивающего агента находятся в том же растворе и, образуя многочисленные конформационно жесткие мостики, превращают исходный раствор в жесткий гомогенный прозрачный набухший гель.

Поскольку в исходном растворе или в исходном набухом геле сольватированные цепи находятся в наиболее выгодных конформациях, именно они и фиксируются возникающими сшивками. Полимерная сетка в конечном набухом геле находится в равновесии с сольватирующим ее растворителем. Однако при удалении растворителя из набухшего геля в жесткой сетке появляются и нарастают сильные напряжения (напряжения сжатия). В какой-то момент жесткость сетки останавливает ее сжатие, а вместо удаленного растворителя в структуре остается большой свободный объем. Сухой прозрачный однофазный материал характеризуется низкой плотностью упаковки полимерных цепей и наличием сильных внутренних напряжений. Огромный свободный объем сверхсшитой сетки ассоциируется с ее реальной постоянной пористостью, которая является пористостью нового типа.

Действительно, в противоположность молочно-белым гранулам гетерогенного (двухфазного) макропористого сополимера, гранулы сверхсшитого полистирола прозрачны как в сухом (рис.1), так и в набухшем состоянии.

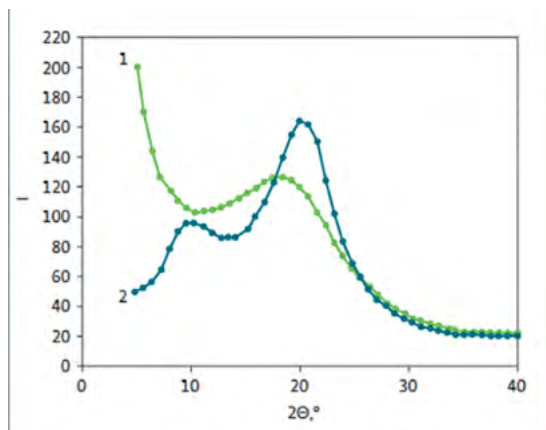


Рис.5.3.1. Рассеяние рентгеновских лучей под большими углами сверхсшитой полистирольной сеткой (1) и гелевым сополимером-предшественником (2) [6]

Рассеяние рентгеновских лучей под большими углами, безусловно, свидетельствует об однофазной структуре сверхсшитой сетки, несмотря на ее пористость с кажущейся удельной поверхностью $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. На дифрактограмме исходного гелевого сополимера стирола с 2% ДВБ имеются два гало, $d_1=4,35 \text{ \AA}$ и $d_2=8,64 \text{ \AA}$, оба гало характерны для атактического полистирола и его сополимеров. Однако лишь одно широкое гало, $d_1=4,85 \text{ \AA}$, появляется на дифрактограмме пористого сверхсшитого полимера, полученного сшиванием исходного сополимера на 100%, когда каждые два фенильных кольца соединены метиленовой группой. Это указывает на исчезновение ближнего порядка в расположении фенильных колец полистирольных цепей, т.е. на исчезновение полистирольной фазы как таковой и превращение стандартного гелевого сополимера в принципиально иной сверхсшитый материал.

Определение параметров пористой структуры однофазного высокопористого материала с использованием существующих в настоящее время теоретических представлений – непростая задача, ведь в грануле сверхсшитого полистирола нет ни поверхности как границы раздела двух фаз, ни стенок пор. В сверхсшитом полистироле поры – это лишь пространство между рыхло упакованными полимерными цепями. Однако в такой сетке существует сильное некомпенсированное силовое поле взаимного притяжения фрагментов сетки (природа не любит пустоты), и поэтому сверхсшитые полимеры поглощают большое количество инертного газа даже при низкой температуре. Формальный расчет кажущейся внутренней удельной поверхности по теории Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЭТ) показывает, что она находится в пределах $1000\text{--}1300 \text{ м}^2/\text{г}$, что намного выше поверхности макропористых сополимеров. Объем пор составляет $0,3\text{--}0,7 \text{ см}^3/\text{г}$ в зависимости от условий синтеза. Многие методы были использованы для определения размера

пор [6, 11], но большинство из них разработаны для сорбентов с абсолютно жесткой структурой, а сверхсшитая сетка подвижна. Анализ всех полученных данных позволяет полагать, что, условно говоря, диаметр пор составляет 15–30 Å.

Уникальное набухание сверхсшитого полистирола

Сухая сверхсшитая сетка находится под значительным внутренним напряжением сжатия. Такая сетка при любой возможности стремится к тому объему, в котором она была образована и который характеризуется наименьшими отклонениями от равновесных конформаций циклов, составляющих сетку. Такую возможность представляет контакт сухой сетки с любой жидкой или газообразной средой, вне зависимости от ее термодинамического сродства к полистиролу-предшественнику. Иными словами, релаксация внутренних напряжений за счет увеличения объема сетки является дополнительной движущей силой набухания сверхсшитого полистирола.

Убедиться в реальном существовании внутренних напряжений в сверхсшитом полистироле можно, если воспользоваться поляризационно-оптическим методом [12]. На рис.2 представлены микрофотографии как сухой гранулы сверхсшитого полистирола, так и набухших в различных растворителях. Гранулы были получены 100%-ной сшивкой 0,5 молями монохлордиметилового эфира, набухшего в дихлорэтано сополимера стирола с 0,5% ДВБ. Кажущаяся внутренняя удельная поверхность полимера составляет 1000 м²/г. В обычном свете гранула пористого сверхсшитого полистирола прозрачна (рис.2а). Если же скрестить поляризатор и анализатор, то в сухой грануле появляется так называемый мальтийский крест, свидетельствующий о наличии в сухой грануле внутренних напряжений сжатия (рис.2б). В воде (рис.2в) гидрофобная сетка увеличивает свой объем в 1,25 раза, но в ней все еще сохраняется часть внутренних напряжений. В грануле, набухшей в метаноле, мальтийский крест отсутствует (рис.2г), следовательно, в ней нет ни напряжений сжатия, ни напряжений растяжения, и сетка находится в невозмущенном состоянии.

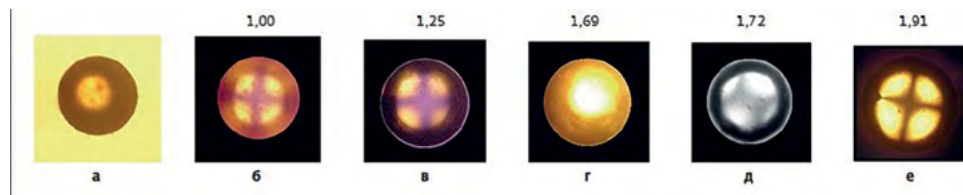


Рис.5.3.2. Микрофотографии гранулы сверхсшитого полистирола в обычном свете (а) и в поляризованном свете (б–е); а, б – сухая гранула; в – гранула, набухшая в воде; г – в метаноле; д – в гексане; е – в толуоле. Цифры над фотографиями показывают увеличение объема сухой гранулы при набухании [12]

Поэтому мы можем рассматривать метанол как θ -растворитель для сверхсшитого полистирола. В гексане сетка увеличивает свой объем в 1,72 раза, что чуть-чуть выше ее объемного набухания в метаноле (1,69), но этого превышения набухания достаточно, чтобы в грануле появились первые признаки напря-

жений растяжения (рис.2д). В наибольшей степени сверхсшитая сетка набухает в толуоле, в грануле снова появляется выраженный мальтийский крест, хотя и несколько отличный от креста в сухой грануле (рис.2е).

Спорная полоса в ИК-спектре сверхсшитого полистирола

В 1993 г. на мировом рынке появились сверхсшитые полистирольные сорбенты MN-серии под торговой маркой Hupersol Macronet. Производство сорбентов было организовано совместно с фирмой Purolite (Великобритания).

М.Стрит (M.Streat) и соавт. [13, 14] изучали химическую структуру сорбентов MN-100, MN-150 и MN-200 и обнаружили в ИК-спектрах каждого из них интенсивную полосу 1705 см^{-1} . Такую же полосу наблюдали и в спектрах сверхсшитых полимеров, полученных в лабораторных условиях сшиванием, либо предварительно хлорметилированных сополимеров стирола с ДВБ, либо сополимеров винилбензилхлорида со стиролом и ДВБ [15–17]. Обычно эта полоса указывает на наличие в органических соединениях карбонильной ($\text{C}=\text{O}$) группы [18]. Поэтому многие исследователи дружно приписали эту полосу карбонильной группе, которая якобы появляется в спектре сверхсшитого полистирола из-за окислительных процессов в ходе формирования полимеров. Такое объяснение показалось нам маловероятным, и мы решили разобраться в причинах появления полосы 1700 см^{-1} , используя типичные реакции $\text{C}=\text{O}$ -группы с различными химическими реагентами.

Набухший в воде сорбент со степенью сшивки 500% (каждое фенильное кольцо связано с пятью CH_2 -группами с пространственными соседями) был обработан водным раствором гидроксилamina. Оказалось, что наблюдаемое в растворе уменьшение концентрации NH_2OH обусловлено не его химической реакцией с искомой $\text{C}=\text{O}$ -группой, а неожиданно большой адсорбцией данного гидрофильного реагента на гидрофобном полимере [19]. Реакции исследуемого полимера с бисульфитом натрия, этилортоформиатом и алюмогидридом лития также не привели к исчезновению полосы 1700 см^{-1} (рис.3).

Спектр изменился только после исчерпывающего восстановления ароматического полимера натрием в жидком аммиаке при -78°C : полоса 1700 см^{-1} исчезла, и появились две новые полосы 1670 см^{-1} и 1630 см^{-1} . Эти результаты позволили нам утверждать, что в структуре полимера нет карбонильных групп, а полоса 1700 см^{-1} вызвана затрудненными колебаниями $\text{C}-\text{C}$ -связей и валентных углов в сетке с очень высокой степенью взаимосвязанности составляющих ее фрагментов.

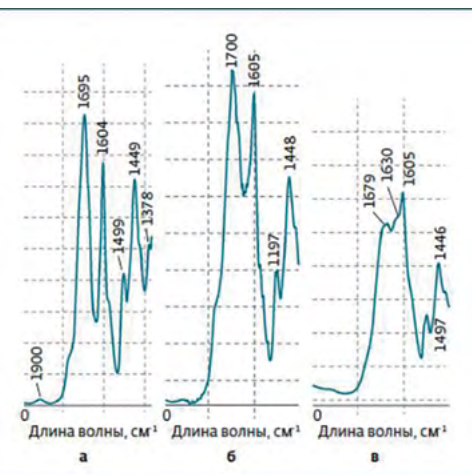


Рис.5.3.3. ИК-спектры исходного сверхсшитого полимера со степенью сшивки 500% (а), этого же полимера, обработанного LiAlH_4 (б) и NaNH_2 в жидком NH_3 (в) [19]

Сверхсшитый полистирол – стекло или эластик?

На рис.4 показаны термомеханические кривые сверхсшитого полистирола со степенью сшивки 100%, полученные приложением нагрузки от 10 г до 450 г на одну сферическую гранулу диаметром 0,7 мм [20].

Все кривые имеют S-образную форму, причем положение точки перегиба, соответствующей максимальной скорости деформации, сдвигается с увеличением нагрузки почти на 200°C в сторону низких температур. Для типично стеклообразного полимера такое смещение совершенно не характерно. Максимальная деформация ΔD сверхсшитой сетки со 100% мостиков достигает 30% при температуре около 300°C. Столь большая величина соответствует высокоэластической деформации, а не деформации стеклообразного полимера. Однако на термомеханических кривых нет узкой температурной зоны резкого подъема деформации с выходом на типичное плато высокоэластичности. В то же время, деформация гранулы обратима, что является одним из признаков высокоэластического состояния. Действительно, если гранулу нагреть, например, до 136°C под большой нагрузкой, охладить под этой нагрузкой до комнатной температуры и снова начать нагревать, то деформация продолжится только после достижения 136°C. Образец явно сохраняет информацию о первом цикле деформации, демонстрируя эффект увеличения своей механической прочности вдоль оси сжатия. Такой запас информации немаловажен для образца с пластической деформацией. Остаточная неэластическая деформация и эффект памяти исчезают, если деформированной грануле дать набухнуть в ацетоне, убрать его водой и гранулу высушить. Изначальная сферическая форма гранулы и ее механические свойства при этом полностью восстанавливаются.

Для сшитых полимеров известно только два физических состояния: стеклообразное и высокоэластическое. Ни одно из них не отражает деформационное поведение сверхсшитого полистирола. Так в каком же физическом состоянии он находится?

Что же такое сверхсшитый полистирол?

Интенсивное сшивание сольватированных полистирольных цепей конформационно жесткими мостиками приводит к формированию однофазной

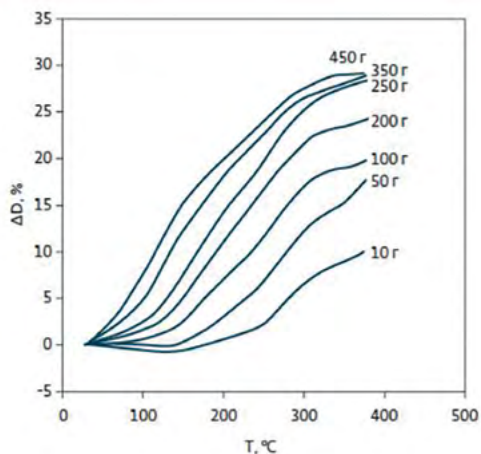


Рис.5.3.4. Влияние величины нагрузки на форму и положение термомеханических кривых сетки со степенью сшивки 100%; скорость нагревания 5°C/мин [20]

ажурной жесткой сверхсшитой сетки со статистически равномерным распределением сшивок, обладающей уникальными свойствами. В первую очередь однофазный сверхсшитый полистирол характеризуется развитой пористостью нового типа и поразительной способностью набухать в любых жидких и газообразных средах. Имеются сведения, что даже поглощение молекул азота при комнатной температуре способно возмущать структуру сухой напряженной сверхсшитой сетки [21]. Весь комплекс свойств сверхсшитого полистирола, включая его нетривиальное деформационное поведение, позволяет утверждать, что мы имеем дело с принципиально новым высокопористым полимерным материалом.

В сверхсшитой сетке каждое фенильное кольцо полистирольных цепей связано одной или более метиленовыми группами с расположенными поблизости другими фенилами, принадлежащими другим цепям. Мы исключаем образование лестничных структур, когда две полимерные цепи связаны несколькими последовательными мостиками, поскольку в цепи атактического полистирола два соседних фенильных кольца повернуты на 120° относительно друг друга. Для описания структуры такой сетки бессмысленно привлекать такие понятия, как внутри- и межмолекулярные сшивки, длина цепи между соседними узлами сшивки и тому подобные общепринятые для сеток представления.

Основным структурным элементом сверхсшитой сетки служит неплоский пространственный цикл, образованный сшивающими мостиками и отрезками цепей между ними. Наименьший возможный ненапряженный цикл образован тремя парами соседних фенильных радикалов, принадлежащих трем полистирольным цепям и соединенных тремя метиленовыми группами (рис.5).

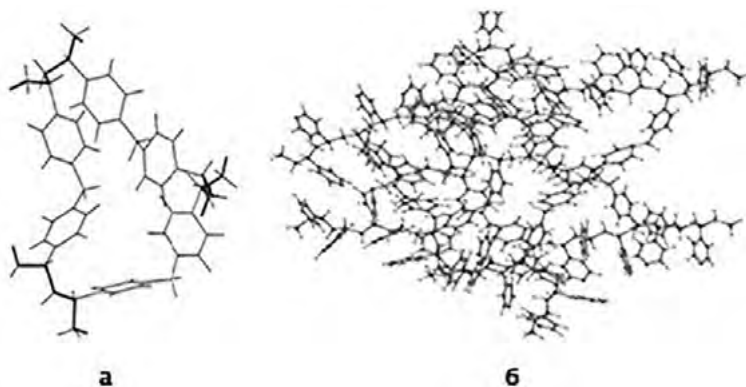


Рис.5.3.5. Компьютерное изображение наименьшего цикла сетки (а) и фрагмента 100% сверхсшитой сетки (б) [22]

Но даже такой цикл способен изменять свою конформацию. Каждый цикл конденсирован с большим числом соседних циклов и не может вести себя независимо от них. Однако кооперативная конформационная перегруппировка большого числа циклов делает возможным значительное изменение объема

сетки при набухании. Более того, через каждый цикл проходят участки цепей, входящие в состав других циклов. Размер циклов, определяемый степенью сшивки, и степень взаимного зацепления циклов, определяемая концентрацией исходных полистирольных цепей, служат основными топологическими факторами, определяющими проницаемость и подвижность сверхсшитой сетки [23].

Сверхсшитый полистирол как уникальный сорбент

В условиях ослабленных взаимодействий между полимерными цепями, разьединенными жесткими мостиками, начинают активно проявляться взаимодействия с любыми молекулами, оказывающимися в полостях рыхлой ажурной матрицы полимера. В силу этого сверхсшитый полистирол проявляет нетривиальную способность активно поглощать самые разнообразные по полярности органические соединения – все приоритетные фенолы, пестициды и гербициды, многочисленные лекарственные вещества, хлорированные ароматические и алифатические соединения, кислоты, амины и т.п. Важно, что адсорбционная способность этого нейтрального гидрофобного материала не ограничивается поглощением малополярных соединений. Поэтому сверхсшитые сорбенты широко используются в промышленном масштабе для осветления сахарного сиропа, удаления горечи из цитрусовых соков, извлечения кофеина из зеленых бобов кофе, обезвреживания стоков, тонкой очистки воды и в целом ряде других процессов. Подробную информацию об адсорбционных свойствах сверхсшитого полистирола можно найти в [6]. В настоящем обзоре мы остановимся только на некоторых, наиболее показательных примерах.

Извлечение хлороформа из промышленных сточных вод. Как только на рынке появились сверхсшитые сорбенты производства фирмы Purolite, один из химических заводов Испании стал использовать MN-200 для непрерывного извлечения хлороформа из сточных вод химического завода. Созданная установка непрерывно действовала на протяжении почти 10 лет, пока завод не прекратил использовать хлороформ. Она состояла из трех колонн емкостью 10 м^3 каждая, две из них поочередно работали для очистки сточных вод, а третья – для регенерации отработанного сорбента паром, который при охлаждении расслаивался на два слоя вода/хлороформ. Система позволяла вернуть в производство одну тонну хлороформа в неделю, что принесло заводу немалую дополнительную выгоду.

Очистка хлористого водорода с помощью сверхсшитого сорбента. Китай производит 600 000 т хлорбензола путем прямого хлорирования бензола, при этом выделяется 20 000 т хлористого водорода. Его можно поглощать водой, но образующаяся соляная кислота оказывается загрязненной примесями бензола и хлорбензола, уносимыми потоком газа. С. Лонг (C. Long) и сотр. [25] описали пилотную установку для очистки сухого хлористого водорода (рис.6): через колонну, заполненную 6 кг сверхсшитого полистирольного сорбента с удельной поверхностью $1020 \text{ м}^2/\text{г}$, со скоростью 0,2 м/с пропускали поток HCl.

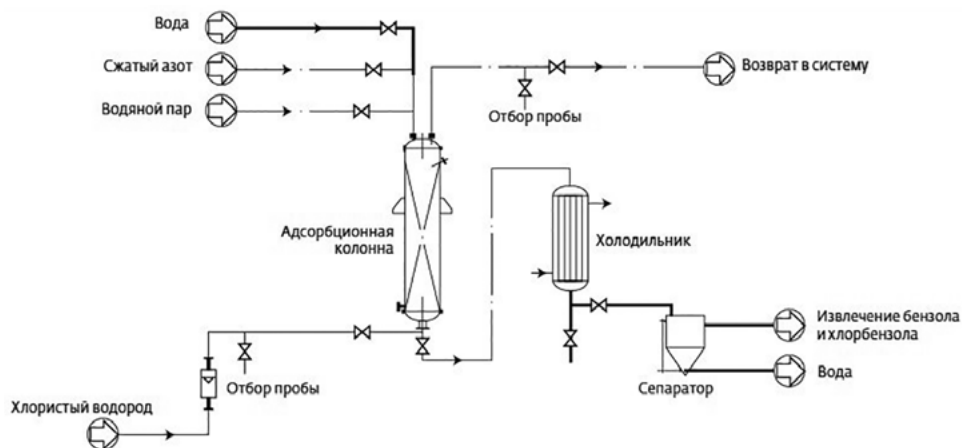


Рис.5.3.6. Схема пилотной установки для очистки хлористого водорода [25]

Получающийся на выходе из установки чистый сухой хлористый водород, несомненно, будет востребован во многих отраслях промышленности. Сорбент устойчив даже в такой агрессивной среде. Емкость сорбента до проскока органики оказалась очень высокой и составила 280 мг/г. Регенерацию сорбента осуществляют паром с температурой 120°C.

Очистка почвы с помощью сверхсшитого полистирола. Фирма Purolite, производящая ионообменные смолы различного назначения и нейтральные сорбенты, в том числе и сверхсшитый полистирол, много лет располагалась в Уэллсе (Великобритания). К началу нового века владельцы фирмы перевели производство в Китай и Румынию, а старый завод ликвидировали. Однако продать освободившуюся землю оказалось невозможным, так как она не отвечала санитарным нормам. Тогда по всей территории бывшего завода были проложены дренажные трубы, и землю стали обильно поливать водой. Вода, просачиваясь через почву, уносила все загрязнения в единый котлован, заполненный мешками с менее удачными партиями сверхсшитого полистирола. Через несколько дней земля была полностью очищена и продана, а мешки с сорбентом сожгли.

Всегда ли нужны ионообменные смолы, чтобы разделять ионы?

Уникальная микропористая структура сверхсшитого полистирола и его совместимость с водой позволили нам разработать принципиально новый хроматографический процесс – фронтальную эксклюзионную хроматографию ионов.

В эксклюзионной хроматографии молекулы или макромолекулы разделяются сообразно их размерам и способности мигрировать в пористые частицы стационарной фазы. Сорбатам с крупными молекулами доступны только крупные поры сорбента и межгранульное пространство. Поэтому они быстро переносятся подвижной фазой по колонке и покидают ее. Малым частицам доступны и межгранульное пространство, и все поры сорбента, большие и малые, где нет поступательного движения жидкости. Попадая в результате диффузии в эти застойные

зоны, малые молекулы отстают в своем движении от больших. Очевидно, что хроматографическое разделение составляющих электролиты ионов возможно, только если их размеры соизмеримы с размерами пор стационарной фазы и каналов между ними. Как оказалось, этому условию удовлетворяет промышленный нанопористый сверхсшитый сорбент гелевой структуры NanoNet 381 (NN-381).

Колонка емкостью 44 мл была заполнена гранулами набухшего в воде сорбента NN-381 и водой – подвижной фазой. Ее объем в колонке составлял 36 мл. Через колонку пропустили 3,5 н. раствор CaCl_2 , а затем вытеснили соль водой. Такой же эксперимент был проведен с 4,5 н. раствором соляной кислоты. Кривые выхода и элюции обоих электролитов, полученные в отдельных экспериментах, приведены на рис.7а.

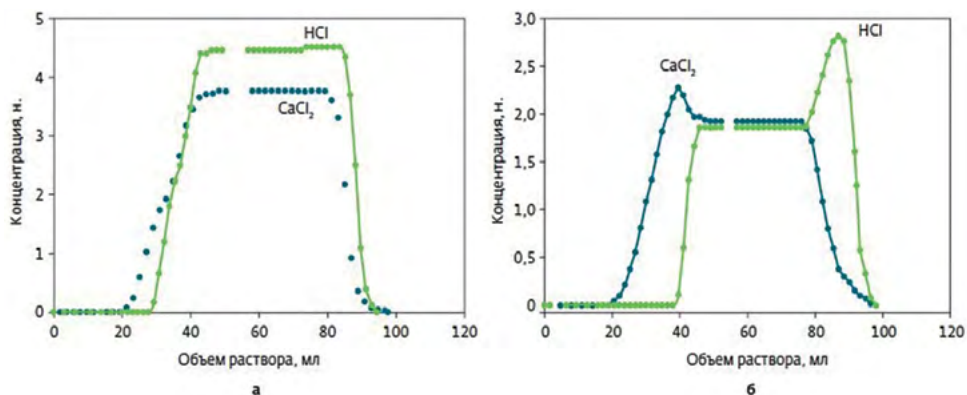


Рис.5.3.7. Кривые выхода и элюции CaCl_2 и HCl, полученные в отдельных экспериментах (а) и в совместном эксперименте (б) [26]

Важные выводы следуют из анализа кривых. Во-первых, CaCl_2 появляется на выходе с объемом 32,4 мл, что меньше объема проскока кислоты, 35,4 мл, и меньше объема подвижной фазы в колонке (36 л). Это значит, что ни HCl, ни CaCl_2 сорбентом не удерживаются. Во-вторых, очевидно, что нанопористый сорбент NN-381 каким-то образом заставляет соль CaCl_2 двигаться по колонке быстрее, чем движется кислота HCl. Если учесть, что последняя перемещается практически с той же скоростью, что и сама вода (объемы выхода фронтов 35,4 и 36,0 мл, соответственно), то можно утверждать, что ионам H^+ и Cl^- доступны практически все поры данного сорбента. Радиус гидратированного иона Cl^- составляет 3,32 Å, тогда как двухзарядный ион Ca^{2+} гидратируется сильнее, вплоть до радиуса 4,12 Å. Очевидно, иону кальция часть самых мелких пор сорбента оказывается недоступной, и поэтому соль имеет тенденцию двигаться по колонке быстрее кислоты. Значит, на этом ситовом эффекте может базироваться хроматографический процесс разделения двух электролитов, HCl и CaCl_2 .

Как видно из рис.7б, движение этих двух электролитов по колонке принципиально меняется, когда кислота и соль одновременно присутствуют в смешанном растворе. CaCl_2 выходит теперь с заметно меньшим объемом, 22,7 мл, а кислота – с большим объемом, 43 мл. Более того, мы наблюдаем беспреце-

дентное в хроматографии явление – каждый компонент выходит из колонки с увеличенной концентрацией. В максимуме концентрационной волны концентрация CaCl_2 возрастает в 1,2 раза, а HCl – в 1,5 раза по сравнению с исходными концентрациями.

В нашем примере система состоит из двух типов катионов, Ca^{2+} и H^+ , и одинаковых анионов Cl^- . Протон в водных растворах не имеет собственного размера, его заряд может быстро переноситься по цепочке водородных связей между молекулами воды и оказываться в той точке раствора, где он необходим для поддержания локальной электронейтральности системы. Поэтому разделение данной пары электролитов обусловлено поведением только самых крупных ионов каждого из них – кальция и хлора. В малых порах сорбента NN-381, заполненных водой, могут свободно находиться только анионы хлора, принадлежащие кислоте, потому что там могут располагаться и нейтрализующие их протоны. Тогда как в крупных порах (и в межгранульной жидкости) оказываются анионы хлора, принадлежащие как кислоте, так и соли. Однако системе термодинамически невыгодна ситуация, когда концентрации одного и того же общего для обоих электролитов аниона хлора сильно различаются между малыми и большими порами. Стремление к выравниванию концентраций хлорида, с одной стороны, вынуждает соляную кислоту дополнительно диффундировать в малые поры и там накапливаться, а с другой стороны, выталкивает хлористый кальций во все более крупные поры и межгранульную жидкость. Процесс этот продолжается до полного выравнивания концентрации общего аниона (а значит, и осмотического давления) во всей системе. Иными словами, этот самопроизвольный процесс приводит одновременно к увеличению концентрации кислоты в фазе сорбента и увеличению концентрации соли в межгранульной жидкости [27].

В эксклюзионной хроматографии вещества не удерживаются на стационарной фазе, поэтому перераспределение разделяемых компонентов происходит в объеме введенной пробы при ее движении вдоль колонки. Действительно, когда хлористый кальций, освободившись от кислоты, сосредотачивается в голове хроматографической зоны, ее отстающая часть сжимается, и концентрация соляной кислоты в ней также автоматически увеличивается. Это впервые описанное явление самоконцентрирования обоих разделяемых компонентов в эксклюзионной хроматографии тем ярче выражено, чем выше общая концентрация смеси и чем больше разница в концентрациях двух компонентов. Этот неожиданный для хроматографии эффект резко повышает производительность процесса и имеет потенциальную ценность для безреагентного разделения смесей электролитов в тех отраслях промышленности, которые имеют дело с концентрированными растворами электролитов. Разработанный метод пригоден для работы с любыми смесями кислот, солей и оснований [28].

Следует отметить, что понимание механизма ситового разделения компонентов позволяет предсказывать особую перспективность процесса для тех концентрированных систем, где электролит, составленный из крупных ионов, присутствует в больших концентрациях, а из малых – в низких. Полезным как

для промышленных процессов, так и для аналитической химии может также оказаться утверждение, что в случае сложной смеси многих электролитов в головной фракции хроматографической зоны будет концентрироваться компонент, составленный самыми крупными катионом и анионом.

Подробно теория процесса эксклюзионной хроматографии ионов и примеры разделения практически важных смесей описаны в [29, 30].

Сверхсшитый полистирол на страже здоровья человека

Гемосорбция – современный метод извлечения токсичных веществ из цельной крови пациента, осуществляемый путем прокачивания потока крови через патрон, заполненный сорбентом. Эта процедура показана не только для экстренного удаления из организма ядовитых химических веществ, но и для лечения многих хронических заболеваний: бронхиальной астмы, аллергии, острого панкреатита и др., когда обычная медикаментозная терапия бессильна. Гемосорбция особенно эффективна в случае общего заражения крови (сепсиса), представляющего прямую опасность для жизни пациента. Острые воспалительные процессы часто сопровождают травмы различной степени, ранения, ожоги, операционные вмешательства и связаны с неконтролируемым ростом концентрации в кровотоке белковых молекул – цитокинов (цитокиновая буря). Эти малые белковые молекулы резко увеличивают проницаемость кровяных капилляров, вызывая кровотечения, способствуют развитию целого каскада процессов, приводящих к почечной, печеночной и дыхательной недостаточности. Чрезвычайно токсичными продуктами являются эндотоксины (липополисахариды), которые представляют собой осколки клеточных оболочек бактерий и собственных убитых клеток организма. Наличие эндотоксинов в крови при сильном иммунном ответе часто приводит к септическому шоку и смерти. Только гемосорбция может удалить из крови как избыток цитокинов, так и крупных молекул липополисахаридов, и тем самым спасти больного.

В настоящее время для лечения острых воспалений и спасения жизни больных используются три типа сверхсшитых сорбентов: в США активно продвигается на международные рынки сверхсшитый полидивинилбензолный сорбент Cytosorb [31], в России ООО «Биотех-М» продает систему "Гемос-ДС", основным компонентом которой служит патрон со сверхсшитым полистиролом. В 2017 г. в России основана компания АО Эфферон для производства гемосорбционных колонок для лечения заболеваний, связанных с накоплением в организме токсических веществ при гнойных перитонитах, панкреатитах, ожоговой болезни, травмах. Совместно с ООО «Перспективные медицинские технологии» создана колонка «Эфферон», предназначенная для экстракорпорального очищения крови путем адсорбции эндогенных и экзогенных токсичных веществ (липополисахаридов и других противовоспалительных молекул, в том числе цитокинов) в стерильном цилиндре, заполненном сверхсшитым сорбентом, поверхность которого модифицирована селективным лигандом [32]. Колонки «Эфферон» были одобрены Росздравнадзором для применения в больницах и клиниках, и эти сорбенты уже спасли жизни сотням безнадежно больных пациентов.



Рис.5.3.8. Гемосорбционная колонка «Эфферон» для лечения септических пациентов

Успех сверхсшитых гемосорбентов связан не только с их отличной и легко управляемой сорбционной активностью, но и уникальной гемосовместимостью, поскольку ажурная структура полимера предотвращает адсорбцию клеток крови и крупных белковых молекул на поверхности гранул. Контакт крови с полимером не вызывает активации системы свертывания крови и тромбообразования, не происходит гемолиза эритроцитов. Вместе с тем сорбенты великолепно извлекают из крови большинство цитокинов (типа $\text{TNF-}\alpha$, $\text{TNF-}\beta$) и промоторов воспаления (от 40 до 80% интерлейкинов IL-4, IL-6, IL-8, IL-10). Более того, колонки «Эфферон» (рис.8) удаляют из крови до 80% липополисахаридов. Имеются данные, что сорбенты активно ингибируют рост патогенных грамположительных бактерий и даже грибов, которые могут появиться при общем заражении крови [33].

Сверхсшитый полистирол – первый представитель нового класса полимеров

За прошедшие десятилетия сверхсшитый полистирол завоевал большую популярность, многие фирмы производят его как для промышленных сорбционных процессов (Purolite, Dow Chemical, Mitsubishi), так и для аналитических целей (Merck, Germany; International Sorbent Technology, UK; Spark Holland, The Netherlands; Macherey Nagel, Germany). В научной литературе появилось много публикаций о новых сверхсшитых полимерах, таких как полидивинилбензол, полисульфон, полиарилаты, поликсилилен, полианилин, полипиррол, полиамиды, полиимиды и др. [6]. Специфической ионной полимеризацией 4-винилпиридина, протекающей при алкилировании циклического азота бифункциональным ксилилендихлоридом, синтезирован сверхсшитый гидрофильный анионообменный полимер [34]. К числу сверхсшитых полимерных структур следует отнести PIMs (polymers of intrinsic microporosity), а также металлоорганические и углеродоорганические каркасные соединения [6]. Все эти полимеры, как и сверхсшитый полистирол, получены формированием жесткой ажурной сетки в среде сольватирующего растворителя и представляют собой высокопористые материалы. К сожалению, в основном активно изучаются только сорбционные свойства таких полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Staudinger H., Heuer W. *Berichte Deutsch. Chem. Ges.* 1934. Bd. 67. S. 1164–1172.
2. D'Alelio G.F. Ion exchangers // Patent USA 2 366 007. 1944. *Chem. Abst.* 1945. V. 39. N 19. P. 4418.
3. McBurney C.H., inventor. Resinous insoluble reaction products of tertiary amines with haloalkylated vinyl aromatic hydrocarbon copolymer. Patent US 2591573. 1952.
4. Anderson R.E. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* 1964. V. 2. P. 83–85.
5. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 333 с.
6. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Hypercrosslinked polymeric networks and adsorbing materials. *Comprehensive Analytical Chemistry*. New York: Elsevier, 2011. V. 56. 648 p.
7. Samsonov G.V., El'kin G.E. *Sorption and Chromatography of Organic Ions // Ion Exchange and Solvent Extraction*. New York: Marcel Dekker Inc., 1985. V. 9. P. 211–300.
8. Даванков В.А., Золотарев Ю.А., Тевлин А.В. *Биоорганическая химия*. 1978. Т. 4. № 19. С. 1164–1169.
9. Рогожин С.В., Даванков В.А., Цюрупа М.П. Патент СССР № 299165, 1969. Pat.USA 3729457. *Chem. Abstr.* 1971. 75. 6841b.
10. Gusev I., Huang X., Horvath C. *J. Chromatogr. A.* 1999. V. 855, N 1. P. 273–290.
11. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. *Reactive & Functional Polymers* 2006. V. 66. P. 768–779.
12. Цюрупа М.П., Папков М.А., Даванков В.А. *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. 2009. Т. 51. № 7. С. 1339–1345.
13. Saha B., Streat M. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. N 23. P. 8671–8681.
14. Streat M., Sweetland L.A. *Reactive & Functional Polymers*. 1997. V. 35. P. 99–109.
15. Li A., Zhang Q., Zhang G., Chen J., Fei Z., Liu F. *Chemosphere*. 2002. V. 47. P. 981–989.
16. Huang J., Yan C., Huang K. *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 332. P. 60–64.
17. Bratkowska D., Fontanals N., Borrull F., Cormack P.A.G., Sherrington D.C., Marce R.M. *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. P. 3238–3243.
18. Наканиси К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*. М.: Мир, 1965. 216 с.
19. Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Davidovich Yu.A., Lyubimov S.E., Naumkin A.V., Davankov V.A. *Reactive & Functional Polymers*. 2012. V. 72. P. 973–982.
20. Pastukhov A.V., Tsyurupa M.P., Davankov V.A. *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.* 1999. V. 37. P. 2324–2333.
21. Хирсанова И.Ф., Солдатов В.С., Марцинкевич Р.В., Цюрупа М.П., Даванков В.А. // *Коллоидный журнал*. 1978. Т. 40. № 5. С. 1025–1030.

22. Пастухов А.В. Физико-химические свойства и структурная подвижность сверхсшитых полистиролов. Дисс. ... д-ра хим. наук. М., 2008. 390 с.
23. Даванков В.А., Цюрупа М.П. Сверхсшитые полистирольные сорбенты: структура, свойства, применение. Deutschland, Saarbrücken: Palmarium Academic Publishing, 2012. 69 с.
24. Dale J.A., Nikitin N.V., Moore R., Opperman D., Crooks G., Naden D., Belstein E., Jenkins P. // Greig J.A., editor. Ion Exchange at the Millenium. Imperial College Press, 2000. P. 261–268.
25. Long C., Li Q., Li Y., Liu Y., Li A., Zhang Q. Chemical Engineering Journal. 2010. V. 160. P. 723–728.
26. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. J. Chromatogr. A. 2005. V. 1087. P. 3–12.
27. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K. J. Sep. Sci. 2009. V. 32. N 1. P. 64–73.
28. Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Даванков В.А. Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 5. С. 541–552.
29. Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Davankov V.A. Ion size exclusion chromatography on hypercrosslinked polystyrene sorbents as a green technology of separating mineral electrolytes // Mohammad I.A. Green Chromatographic Techniques, Separation and Purification of Organic and Inorganic Analytes. New York: Springer, 2014. P. 19–54.
30. Davankov V.A., Blinnikova Z.K., Pavlova L.A., Tsyurupa M.P. INEOS OPEN. 2019. V. 2. N 1. P. 19–24.
31. CytoSorbents Corporation (CTSO-NASDAQ), Zacks Small-Cap Reseach, Zacks Investment Research. P. 1–18, 2018, USA Chicago, scr.zacks.com. rside Plaza, t 7, 2018.
32. Хорошилов С.Е., Никулин А.В., Бессонов И.В., Морозов А.С., Ярема И.В. General Reanimatology. 2018. V. 14. N 6. P. 51–60.
33. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Pavlova L.A. Detoxication of blood and plasma by means of hypercrosslinked polymeric hemosorbents: State-of-the-Art // Anisimova N.Yu. Immunological Pathogenesis of Sepsis and Use of Hemosorption for Treatment of Cancer Patients with Sepsis. New York: Nova Publicher. 2006. P. 57–115.
34. Павлова Л.А., Павлов М.В., Даванков В.А.// Докл. АН. 2006. Т. 406. № 2. С.200–202.

5.4. Вклад российских специалистов в развитие ВЭЖХ

Яшин Я.И.

Вклад российских специалистов в развитие ВЭЖХ значителен, ими предложены и развиты новые методы хроматографии, сорбенты и приборы. Предложены новые области применения ВЭЖХ, в частности, для разделения вирусов, наночастиц, оптических изомеров, пептидов и других важных соединений. ВЭЖХ стала широко использоваться в России для контроля загрязнений пищевых продуктов, лекарственных средств, объектов окружающей среды, для ранней диагностики опасных заболеваний, для решения задач судебной химии и криминалистики.

М.С. Цвет предложил метод хроматографии в виде жидкостно-адсорбционно-го варианта. На заседании общества естествоиспытателей 14 марта 1903 г. он выступил с сообщением об открытии нового метода разделения сложных смесей [1], хотя в своей докторской диссертации М.С. Цвет писал, что «зачаток разработанного им аналитического метода находится в русском сочинении от 1901 г.». Это открытие стало результатом большой систематической работы [2]. М.С. Цвет не только предложил новый метод, но и дал ему теоретическое и экспериментальное обоснование. Поражает объем выполненных им экспериментов – только в качестве адсорбентов он исследовал более ста веществ. Методические и приборные основы его работ используются до сих пор, в частности, М.С. Цветом рассмотрены все основные методы элюирования: фронтальный, вытеснительный и элюентный. Он также впервые показал высокую результативность многоколоночных вариантов хроматографии. За свои работы М.С. Цвет неоднократно награждался. Он был удостоен академической премии за научную работу по хромофилам в растительном и животном мире, награжден орденами св. Станислава 3-й и 2-й степеней (1907 г., 1915 г.), св. Анны 3-й степени (1912 г.) и юбилейной медалью в честь 300-летия дома Романовых. В 1918 г. М.С. Цвет выдвигался на Нобелевскую премию. В наше время приоритет М.С. Цвета неоспорим, он входит в число 100 самых выдающихся химиков мира.

Особенно широко был отмечен столетний юбилей со дня рождения М.С. Цвета в 1972 г. В этот год было проведено несколько Международных симпозиумов, в том числе и в Ленинграде. В связи с юбилеем Американское химическое общество учредило Международную медаль М.С. Цвета «За выдающиеся достижения в области хроматографии». Этой медалью награждены трое наших ученых: А.В. Киселев, А.А. Жуховицкий, К.И. Сакодынкий. 75-летию открытия хроматографии был посвящен Международный симпозиум в Таллине в 1978 г. К этому юбилею была выпущена медаль им. М.С. Цвета, которой была награждена большая группа российских и зарубежных специалистов.

Ранний период развития жидкостной хроматографии до появления ВЭЖХ (1967–1970 гг.). В послевоенные годы интерес к хроматографии в СССР возрос. К 40-летнему юбилею хроматографии вышел сборник избранных трудов М.С. Цвета в серии «Классики науки» с биографией М.С. Цвета под редакцией А.А. Рихтера и Т.А. Красносельской [2]. 50-летию хроматографии был посвящен

специальный выпуск Журнала аналитической химии [3]. К этому юбилею вышли из печати обзоры К.В. Чмутова, В.В. Рачинского, Т.Б. Гапон, М.М. Сенявина, Г.В. Самсонова и др. 10 июня 1949 г. вышло распоряжение СМ СССР № 8402 рс об организации работ по адсорбционной хроматографии в научных и практических интересах и о создании координирующего центра работ по хроматографии при АН СССР. После распоряжения в 1950 г. была создана лаборатория хроматографии в Институте физической химии АН СССР под руководством К.В. Чмутова и только в 1953 г. была организована Комиссия по хроматографии также во главе с К.В. Чмутовым (Постановление № 32 от 23 января 1953 г.). В состав Комиссии вошло двадцать сотрудников четырех академических институтов (Институт физической химии, Институт геохимии им. В.И. Вернадского, Институт высокомолекулярных соединений и Радиевский институт): М.М. Дубинин, И.В. Тананаев, К.В. Чмутов, Т.Б. Гапон, Д.И. Рябчиков, М.М. Сенявин, А.А. Ваншейдт, Б.П. Никольский, А.Б. Даванков, И.П. Лосев, Н.Н. Туницкий, Ф.Т. Прохоров, К.М. Салдадзе, Л.С. Калинин, Б.А. Васьковский, В.В. Офицеров, Ф.М. Шемякин, Б.Г. Савинов. В 1964 г. Комиссия по хроматографии была преобразована в Научный совет по хроматографии при АН СССР. Первое Всесоюзное совещание по хроматографии было проведено 21–24 ноября 1950 г., в нем приняло участие 350 специалистов из 26 городов и 105 организаций. 18–21 ноября 1953 г. в Москве состоялось совещание по применению хроматографических методов. Следует выделить наиболее ранние книги по жидкостной хроматографии отечественных авторов [4–13]. Большое значение для хроматографии имели работы по динамике сорбции в нашей стране Н.А. Шилова, Л.В. Гурвича, Л.К. Лепинь, С.А. Вознесенского, А.А. Жуховицкого, Я.В. Забежинского, Н.Н. Тихонова, Е.Н. Гапон, Т.Б. Гапон, Л.В. Радушкевича, Н.Н. Туницкого, С.Б. Бреслера, В.В. Рачинского.

Аналитическое применение колоночной жидкостной хроматографии до 1970 г. было ограниченным из-за медленного разделения, которое занимало несколько часов. Это было связано с применением в колонках адсорбентов размером 100 мкм, подвижная фаза проходила через колонку самотеком под действием силы тяжести. В конце 1960-х гг. усилия специалистов разных стран были направлены на ускорение разделения. Было ясно, что для создания экспрессной жидкостной хроматографии в первую очередь нужно было уменьшить пути внешней и внутренней диффузии, так как коэффициенты диффузии в жидкой фазе на четыре порядка меньше, чем в газовой фазе. Этого можно достичь за счет уменьшения размера зерен адсорбента, однако применение мелких зерен (5–10 мкм) потребовало создания высокого входного давления перед колонкой и, следовательно, применения насосов высокого давления. Так появилась жидкостная хроматография высокого давления. Этот термин использовался долгое время, позднее появился термин «высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)», так как при применении адсорбентов мелкого зёрнения реализуется высокая эффективность. Сокращение ВЭЖХ стало широко применяться и большинство журналов не требуют его расшифровки. Можно сказать, что ВЭЖХ появилась тогда, когда были разработаны

прочные адсорбенты с размером зерна 5–10 мкм, насосы высокого давления до 400 атм и проточные детектирующие системы. При таких условиях ВЭЖХ по скорости разделения приближалась к газовой хроматографии, а по областям применения значительно ее превосходила. ВЭЖХ с 1970 г. стала интенсивно развиваться, по темпам роста превзошла все аналитические методы, прирост выпуска жидкостных хроматографов был более 14% в год, создавались новые фирмы, области применения ВЭЖХ постоянно расширялись. Этот период стали называть вторым рождением, возрождением жидкостной хроматографии, периодом ее ренессанса. В развитие ВЭЖХ активно включились отечественные специалисты как по разработке новых методов, сорбентов и приборов, так и новых применений.

Новые методы ВЭЖХ, разработанные российскими специалистами, перечислены в табл. 1. Исключительно важное отечественное достижение, кроме открытия М.С. Цветом хроматографии, – это предложенный В.А. Даванковым принцип разделения оптических изомеров-рацематов хиральная лигандообменная хроматография [14–17]. Разделение проводилось за счет внедрения в сорбент оптически активной природной аминокислоты – L-пролина. Было показано, что этим методом можно разделять все энантиомеры аминокислот. Метод был запатентован в РФ, США и Германии [14]. В 80-е годы был всплеск интереса к определению энантиомерной чистоты лекарств. Революция в хиральных технологиях была бы невозможна без измерения хиральной чистоты методами хроматографии. Рынок оптически активных веществ рос со скоростью более чем 10% в год, в основном, за счет фармацевтической промышленности. За свои достижения В.А. Даванков был неоднократно награжден: золотой медалью «Хиральность» в 1996 г., премией «Молекулярная хиральность» в 2010 г., премией «Достижения в науке разделения» в 2010 г. и медалью Мартина в 2006 г. В.А. Даванков несколько раз выдвигался на Нобелевскую премию за приоритетные работы в хиральной хроматографии в соавторстве с Д. Пиркл (США) и Е. Окамото (Япония). В.А. Даванков с сотр. получил Диплом об открытии (Даванков В.А., Рогожин С.В., Курганов А.А. Диплом № 372-1 // БИ. 1990. № 7). Они впервые показали, что оптические изомеры могут разделяться не только при трехточечной сорбции, но и при двухточечной, если разделение проводить на колонке с графитированной термической сажей, обладающей однородной плоской поверхностью.

Табл. 1. Новые методы и варианты ВЭЖХ, разработанные российскими специалистами

Название метода	Авторы метода	Литература
Открытие колоночной жидкостной хроматографии	Цвет М.С.	[12]
Открытие хиральной хроматографии	Даванков В.А.	[14–17]
Хроматография вирусов	Коликов В.Н., Мчедlishvili Б.В.	[18, 19]

Название метода	Авторы метода	Литература
Мембранная хроматография	Тенникова Т.Б., Беленький Б.Г.	[20, 21]
Критическая хроматография макромолекул	Горшков А.В., Скворцов А.М., Евреинов В.В.	[22]
Противоточная хроматография в неорганическом анализе	Спиваков Б.Я., Марютина Т.А., Золотов Ю.А.	[23–25]
Теория нелинейной хроматографии многокомпонентных смесей	Калиничев А.И.	[26]
Моделирование в ВЭЖХ	Долгоносов А.М.	[27]
Высокоэффективная комплексообразовательная хроматография	Нестеренко П.Н.	[28]
Микроэмульсионная ВЭЖХ	Пирогов А.В., Шпигун О.А.	[29]
Новый препаративный метод на сверхсшитых полистирольных сорбентах	Даванков В.А., Цюрупа М.П.	[30]
Индексы удерживания в ВЭЖХ	Зенкевич И.Г.	[31–33]
Классификация вариантов ВЭЖХ по межмолекулярным взаимодействиям сорбат—сорбент—элюент	Яшин Я.И.	[34, 35]
Градиентно-вытеснительная ВЭЖХ для выделения диоксинов	Круглов Э.А., Амирова З.К.	[36]
ВЭЖХ на макроциклах	Карцева А.А.	[37, 38]
Капиллярная ВЭЖХ	Беленький Б.Г., Ганкина Э.С.	[39]
Высокотемпературная ВЭЖХ и ВЭЖХ с программированием температуры	Агеев А.Н., Орлов В.И., Яшин Я.И.	[40–43]
Ионная хроматография — высокоэффективная аналитическая ионообменная хроматография	Золотов Ю.А., Шпигун О.А.	[44–53]
Фотоионизация в масс-спектрометрии при атмосферном давлении	Ревельский И.А.	[54, 55]
Микроколоночная ВЭЖХ	Грачев М.А., Барам Г.И.	[56, 57]

Огромным вкладом в жидкостную хроматографию стала разработка метода разделения вирусов на макропористых стеклах и кремнеземах [18, 19]. Были предложены методы выделения в чистом виде вирусов гриппа, энцефалита и бешенства. В хроматографической колонке вирусы ведут себя как высокомолекулярные вещества. Выделенная вакцина гриппа получила наивысшую оценку Международного института вакцины в Лондоне. Вирусы гриппа подвергались облучению, но так, чтобы форма осталась неизменной, чтобы сохранился иммунитет на стерильную неживую вакцину. По такой методике в настоящее время готовят вакцины против разных штаммов гриппа. За эти работы В.М. Коликов и Б.В. Мчедlishвили удостоены Государственной премии СССР в 1984 г.

Высокую экспрессность и производительность обеспечивает метод мембранной хроматографии, предложенный Т.Б. Тенниковой, Б.Г. Бельским [20, 21]. Они разработали теоретические аспекты хроматографического разделения с использованием супертонких монокристаллических стационарных фаз. Скорость разделения на мембранах чрезвычайно высокая при хорошей эффективности и селективности. Авторы продемонстрировали это на примере разделения белков.

Бесспорный приоритет принадлежит отечественным специалистам в разработке критического режима разделения макромолекул [22]. Этот метод является пограничным между эксклюзионным и адсорбционным режимами. Это – особый режим разделения, основанный на свойствах системы вблизи критической точки адсорбции. Разделение в этом режиме происходит не только по размерам макромолекул, но и за счет различий в составе и структуре. С помощью метода критической хроматографии была успешно решена проблема функциональности всех олигомеров, разделения линейных и циклических макромолекул, двух- и трехблочных сополимеров и звездообразных полимеров.

В.Я. Спиваковым, Т.А. Марютиной и Ю.А. Золотовым [23–25] был предложен метод противоточной хроматографии для неорганического анализа, экстракции и разделения редких и редкоземельных элементов из растворов солей.

Известным российским теоретиком А.И. Калиничевым [26] разработаны научные физико-математические основы нелинейной жидкостной многокомпонентной хроматографии. Обычно применяемые теории хроматографии основываются на линейной хроматографии, нелинейная хроматография встречается при разделении больших проб (при перегрузках) и в препаративной хроматографии.

А.М. Долгоносков предложил метод теоретического предсказания характеристик удерживания для разных вариантов жидкостной хроматографии. Отдельно изданная книга [27] посвящена теоретическому моделированию хроматографических процессов. Нужно отметить, что одна из важных проблем хроматографии – разработка общей теории хроматографических процессов, объединяющей все варианты хроматографии.

П.Н. Нестеренко занимался развитием метода высокоэффективной комплексно-образовательной хроматографии (ВЭКХ) ионов металлов [28]. Разделение в этом методе осуществляется за счет различий в устойчивости комплексов, образующихся на поверхности сорбентов. Этот метод можно считать близким ионной хроматографии, но взаимодействие ионов металлов с хелатообразующими группами сорбента приводит к образованию комплексных соединений, а не простых солей,

как это происходит в случае классических электростатических взаимодействий в ионообменной хроматографии. Развитие ВЭЖХ потребовало разработки и изучения свойств новых эффективных комплексообразующих сорбентов, в которых правильно сочетаются электростатические и координационные взаимодействия.

А.В. Пирогов и О.А. Шпигун развили метод микроэмульсионной ВЭЖХ [29]. Микроэмульсии применяют в качестве эффективных экстрагентов гидрофобных определяемых веществ из пищевых, лекарственных и объектов окружающей среды. Была показана возможность применения расслоения микроэмульсий и концентрирования определяемых соединений в органической фазе. Это упрощает процесс пробоподготовки, сокращая общую продолжительность анализа, что, в свою очередь, снижает погрешность определения. Этот метод успешно использовался, в частности, для определения капсаицина в лекарственных средствах, для определения фелодипина в плазме крови.

Оригинальный препаративный метод предложен В.А. Даванковым и М.П. Цюрупа [30] на сверхсшитых полистирольных сорбентах. Метод позволяет разделять минеральные электролиты на индивидуальные компоненты с помощью механизма эксклюзионной хроматографии их растворов на нейтральных нанопористых сверхсшитых полистирольных сорбентах. Этот неожиданный процесс был обнаружен впервые.

Индексы удерживания предложены для идентификации полифенольных соединений в ВЭЖХ И.Г. Зенкевичем [31–33]. Концепция индексов удерживания, широко применяемая в газовой хроматографии (ГХ), значительно менее «популярна» в обращено-фазовой ВЭЖХ по причине сложностей стандартизации этих параметров и их зависимости от большего числа экспериментальных условий, чем в ГХ. Тем не менее, было показано, что в ОФ ВЭЖХ применима система так называемых «линейно-логарифмических индексов удерживания» [31]. Это позволило авторам использовать их для характеристики фенольных соединений растительного происхождения [32] (более 40 флавоноидов и фенольных кислот антиоксидантов).

В обзорах [34, 35] дана классификация вариантов жидкостно-адсорбционной хроматографии в зависимости от взаимодействий сорбент–сорбат–элюент, выделены четыре основных варианта.

Предложена градиентно-вытеснительная ВЭЖХ для выделения диоксинов из сложных матриц [36].

А.А. Карцовой разработана методология ВЭЖХ на разных макроциклах [37, 38] для селективного разделения изомеров с использованием геометрического фактора.

Существенный вклад в разработку капиллярной ВЭЖХ внесли Б.Г. Беленький и Э.С. Ганкина [39]. Особенно хорошо зарекомендовал себя для капиллярной ВЭЖХ амперометрический детектор.

В работах [40, 41] показана возможность высокотемпературной ВЭЖХ (до 200 °С), а также ВЭЖХ с программированием температуры [42]. При температурах выше 100 °С очень удобно использовать чистую воду в качестве элюента [43], так как при этих условиях вода лучше растворяет неполярные органические соединения. В настоящее время высокотемпературная хроматография получила признание, разработаны и выпускаются высокотемпера-

турные жидкостные хроматографы. История ионной хроматографии в СССР подробно изложена в обзоре Е. Рыбаковой [44].

Ионная хроматография – это высокоэффективная аналитическая ионообменная хроматография. В 1981 г. по инициативе Ю.А. Золотова была предложена межотраслевая программа развития ионной хроматографии в СССР. Программа включала научные и методические исследования (химфак МГУ), разработку сорбентов-ионообменников (ГЕОХИ) и разработку ионного хроматографа (НПО «Химавтоматика»). На химфаке МГУ быстро были развернуты работы по развитию теории и практики новых применений ионной хроматографии [45–53], в частности, органических кислот [47], ионов селена [46], впервые кислородсодержащих анионов мышьяка, молибдена, вольфрама [48, 49]. Впервые в книге [50] обобщены все применения ионной хроматографии для анализа вод.

Табл. 2. Приоритетные работы российских специалистов в исследовании и разработке сорбентов для ВЭЖХ

Название исследование	Авторы	Литература
Исследование влияния геометрической структуры и химической природы поверхности адсорбента на селективность и эффективность колонок	Киселев А.В., Никитин Ю.С., Яшин Я.И.	[58-62]
Химическое модифицирование адсорбентов и носителей	Киселев А.В., Щербакова К.Д.	[63]
Синтез сорбентов для ВЭЖХ с привитыми группами разной природы	Староверов С.М., Лисичкин Г.В.	[64, 65]
Силохромы как адсорбенты в ВЭЖХ	Киселев А.В., Никитин Ю.С., Яшин Я.И.	[66]
Пористые полимеры как сорбенты в ВЭЖХ	Аратскова А.А., Белякова Л.Д., Яшин Я.И.	[67]
Жидкие кристаллы как сорбент в ВЭЖХ	Ветрова З.П., Аратскова А.А., Карабанов Н.Т., Яшин Я.И.	[68, 69]
Сверхсшитые полистиролы как сорбенты в ВЭЖХ	Даванков В.А., Сычев Е.С.	[70]
Алмазы как сорбенты в нормально -фазовой ВЭЖХ	Нестеренко П.Н.	[71, 72]
Бентон-34 как сорбент в ВЭЖХ	Киселев А.В., Лебедева Н.П., Фролов И.И., Яшин Я.И.	[73]
Силохромы, модифицированные мелонм, как сорбенты в ВЭЖХ	Гвоздович Т.Н., Киселев А.В., Яшин Я.И.	[74]

В 1982 г. был разработан опытный образец ионного хроматографа, первый серийный ионный хроматограф Цвет-3006, затем были разработаны двухканальные ионные хроматографы Цвет-3007 и Цвет-403 [51, 52]. Позднее был разработан переносный ионный хроматограф ХПИ-1. А.М. Долгоносков предложил центрально-привитой анионообменник [53].

Профессор химфака МГУ И.А. Ревельский предложил и разработал метод фотоионизации для масс-спектрометрии при атмосферном давлении, как в ГХ, так и в ВЭЖХ [54, 55]. Этот метод широко востребован. Достаточно сказать, что на выставке-конференции «PITTCON-2020» отдельное заседание (6 докладов) было посвящено фотоионизации в масс-спектрометрии. Под руководством М.А. Грачева и Г.И. Барама [56, 57] была разработана и внедрена для биохимических исследований микроколоночная ВЭЖХ, разработаны микроколоночные жидкостные хроматографы, организовано их серийное производство (выпущено более 3000 шт.). За эти работы М.А. Грачев, Г.И. Барам, Ю.А. Болванов, В.В. Каргальцев, Ю.М. Киселев, С.В. Кузьмин, Э.А. Купер, В.А. Ливанов, Л.С. Сандахчиев и О.Н. Сафронов удостоены Государственной премии СССР в области науки и техники «За создание метода микроколоночной жидкостной хроматографии, разработку и организацию производства микроколоночных жидкостных хроматографов "Обь-2" (Милихром)».

Приоритетные работы отечественных специалистов в исследовании и разработке сорбентов для ВЭЖХ (табл. 2). В России в серии работ [58–60] исследовано влияние геометрической структуры и химии поверхности адсорбентов на эффективность колонок и селективность разделения на примере силикагелей и других адсорбентов. Впервые обнаружена необычная закономерность удерживания полиметил- и алкилзамещенных бензолов на гидроксिलированном, дегидроксилированном и силанизированном силикагелях [61, 62]. На основе этих исследований дано обоснование применения однородно макропористых адсорбентов и адсорбентов с однородной химической природой поверхности [35].

Химическое модифицирование адсорбентов и носителей впервые предложено в работе А.В. Киселева, К.Д. Щербаковой и др. [63] еще в 1959 г. В частности, гидроксिलированную поверхность кремнеземов предложено переводить в силанизированную по реакции с триметилхлорсиланом. Эта реакция стала затем широко применяться для синтеза привитых сорбентов для ВЭЖХ с алкильными группами разной длины от C1 до C32, наиболее популярными стали сорбенты C8 и C18. Кроме алкильных, стали использовать на конце цепи аминные, нитрильные и фенильные группы. Более гидрофобными оказались перфторированные сорбенты. В России наибольших достижений в разработке привитых сорбентов добилась группа под руководством Г.В. Лисичкина и С.М. Староверова [64, 65].

Начиная с 1976 г., на кафедре химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ начались работы по химическому модифицированию кремнеземов, в том числе и для целей хроматографии. Большая часть этих исследований отражена в двух монографиях. Разработаны методы химического модифицирования, обеспечившие получение сорбентов широкого спектра действия: гидрофобных с привитыми C1–C18 и фенильными радикалами, полярных с привитыми нитрильными, amino- и диольными группами.

Среди уникальных сорбентов, разработанных в 70–80-х гг., необходимо отметить сорбент с цианодецильными группами, расширяющий границы селективности в обращенно-фазовой хроматографии, сорбент с химически закрепленным ион-парным реагентом $C_{11}N(C_6H_{13})_2MeA-$, позволяющий работать и в препаративной хроматографии без необходимости отделения ион-парного реагента от целевого вещества. В 80-х гг. был получен эффективный сорбент для разделения энантиомеров с привитым хинином. Совместно с Б.М. Мчедlishvili и И.В. Красильниковым разработаны сорбенты для очистки вирусных суспензий, опытно-промышленные партии которых использовались для получения очищенных вакцин.

Значительный интерес представляют дифильные сорбенты, предназначенные для определения низкомолекулярных соединений в биологических жидкостях. Внутри поры сорбента модифицированы традиционными привитыми группами, а внешняя поверхность частиц сорбента содержит закрепленный слой альбумина, который не препятствует проникновению низкомолекулярных соединений внутрь пор и обеспечивает отсутствие сорбции белков биологической жидкости.

Комплексом физико-химических методов глубоко исследована структура привитого слоя. Методом ЭПР исследована подвижность привитых и адсорбированных молекул в различных растворителях, методом люминесценции – скорости диффузии органических соединений в привитом слое в зависимости от его состава и структурно-геометрических характеристик носителя. На основе систематического исследования полных изотерм адсорбции ряда органических соединений (совместно с проф. Ю.С. Никитиным и проф. А.В. Киселевым) изучено влияние строения привитых групп и структурных характеристик носителя на адсорбционные характеристики сорбентов, рассчитаны изменения удельной поверхности, объема и диаметра пор при химическом модифицировании.

Предложена математическая модель привитого слоя, отражающая влияние характеристик носителя, строения модификатора и особенностей проведения процесса модифицирования на характеристики сорбентов, что позволило объяснить целый ряд эффектов, наблюдаемых в ВЭЖХ, и прогнозировать целый ряд характеристик модифицированных сорбентов в зависимости от структурных характеристик носителя, типа модификатора и условий химического модифицирования. В рамках систематического исследования структуры привитого слоя химически модифицированных кремнезёмов комплексом физико-химических методов предложена модель привитого слоя, отражающая влияние характеристик носителя, строения модификатора и особенностей проведения процесса модифицирования на характеристики сорбентов, что позволило объяснить целый ряд эффектов, наблюдаемых в ВЭЖХ.

Разработан широкий круг методик для экологического анализа, контроля подлинности и безопасности продуктов питания и кормов, включающий подготовку пробы методом твердофазной экстракции и ВЭЖХ-анализ. Для реализации разработанных методик организован выпуск комплектов, включающих описание методики, ВЭЖХ-колонки с сорбентами Diaspher®, концентрирующие патроны Диапаки стандарты.

Комплекс методик по определению микотоксинов в продуктах питания и кормах утвержден в качестве официального в системе Госсанэпиднадзора. Среди других оригинальных подходов следует отметить аттестованный метод определения бенз(а)пирена в зерне, копченых продуктах и почве, определение подлинности растворимого кофе, хлорированных фенолов в воде.

Существенные результаты достигнуты в препаративной хроматографии, как в области разработки методов выделения и очистки, так и в области разработки и изготовления оборудования.

Внедрены технологии очистки белков плазмы крови, очистки пептидов (бусерелин, октреотид), обладающих противоопухолевой активностью, рекомбинантной стафилокиназы (препарат «Фортеизин» для лечения острого инфаркта миокарда) и целого ряда других субстанций различного происхождения.

Разработаны технологии выделения и очистки секоизоларицеризинола и дигидрокверцетина высокой степени очистки из сибирской лиственницы. Технология получения дигидрокверцетина масштабирована до производительности 2000 кг в месяц. Разработана технология выделения суммы антоцианов из черники для пищевой промышленности в качестве природного красителя, обладающего антиоксидантными свойствами.

Для реализации технологий очистки разработан промышленный хроматограф низкого давления АХИОМА® с расходом элюента до 3 л/мин со стеклянными колонками объемом до 50 л. Программное обеспечение Мультихром-Аксиома, созданное совместно с фирмой «Амперсэнд», позволяет управлять сложными технологиями с использованием в системе до трех колонок.

Табл. 3. Новые области применения ВЭЖХ, разработанные российскими специалистами

Область применения	Авторы	Литература
ВЭЖХ для разделения наночастиц	Ларионов О.Г., Белякова Л.Д., Ревина А.А.	[75, 76]
ВЭЖХ хелатов металлов	Тимербаев А.Р., Петрухин О.М., Золотов Ю.А.	[77-79]
ВЭЖХ комплексов платиновых металлов	Алимарин И.П., Басова Е.М., Большова Т.А.	[80—82]
Хроматография в ракетно-космической отрасли	Буряк А.К., Давидовский Н.В., Ульянов А.В.	[83]
ВЭЖХ антоцианов	Дейнека В.И.	[84—86]
ВЭЖХ пептидов	Назимов И.В.	[87]
ВЭЖХ металлоорганических и элементоорганических соединений	Макаренко Н.П., Яшин Я.И.	[88]

Область применения	Авторы	Литература
ВЭЖХ микотоксинов	Эллер К.И.	[89, 90]
Контроль качества и безопасности пищевых продуктов	Эллер К.И., Тутельян В.А.	[90, 91]
ВЭЖХ маркеров опасных болезней	Титов В.Н., Михайлова Т.А., Яшин Я.И., Яшин А.Я.	[92]
ВЭЖХ маркеров опасных болезней ВЭЖХ маркеров окислительного стресса	Яшин Я.И., Яшин А.Я., Черноусова Н.И.	[93, 94]

Для ВЭЖХ были синтезированы однородно макропористые силикагели из чистого кремнезема. Силохромы оказались не только хорошими адсорбентами для ВЭЖХ, но и носителями разных сорбционных слоев и полимерных пленок [66]. Выше отмечено, что макропористые стекла использовались для выделения вирусов [18]. Пористые полимеры предложены для ВЭЖХ в работе [67], в настоящее время полимерные сорбенты разной природы широко применяются в ВЭЖХ. Сорбенты с нанесенными пленками жидких кристаллов показали высокую селективность разделения изомеров [68, 69]. На сверхсшитом полистироле замечена необычная закономерность удерживания – промежуточный вариант между нормально-и обращенно-фазовым режимами [70].

В работах П.Н. Нестеренко [71, 72] изучены адсорбционные и хроматографические свойства алмазных и алмазосодержащих сорбентов в ВЭЖХ. В этих работах использованы микродисперсные спеки детонационных наноалмазов, микродисперсных алмазов, синтезированных при высоком давлении и высокой температуре, поверхностно-пористых сорбентов с центральным ядром из высокосшитого полистирола или стеклоуглерода и пористым слоем, сформированным из наноалмазов в различных вариантах ВЭЖХ. Для ВЭЖХ предложено применение бентона-34 в качестве селективного сорбента для разделения изомеров [73] и силохрома, модифицированного полимерным слоем мелона [74].

Новые применения ВЭЖХ. В табл. 3 охарактеризованы новые сферы применения ВЭЖХ, предложенные и разработанные российскими специалистами. Первые три направления относятся к определению металлов в виде комплексов. Совершенно новая область – это применение ВЭЖХ в ракетно-космических исследованиях как для анализа ракетного топлива, так и для определения загрязнения корпуса ракет. Большой вклад в определение антоцианинов внес В.И. Дейнека, в 80 публикациях он определил содержание и тип антоцианинов во многих ягодах, встречающихся в России. Антоцианины – это природные полифенолы-антиоксиданты, обладающие лечебным действием. И.И. Назимов разработал методы определения аминокислот и пептидов методом ВЭЖХ. Новое направление – определение металлоорганических и элементоорганических

соединений. Важное направление – определение канцерогенных микотоксинов в пищевых продуктах: афлатоксинов, зеараленонов, охратоксинов, патулина и др. Важнейшая проблема – контроль качества и безопасности пищевых продуктов и напитков. Исключительно актуально определение маркеров опасных болезней для ранней диагностики и маркеров окислительного стресса – предшественника многих заболеваний. С другими областями применения можно ознакомиться в обзорах и книгах по ВЭЖХ, вышедших в последние годы [95–128].

История развития разработок жидкостных хроматографов в России. В работах [129–141] опубликованы сведения об отечественных жидкостных хроматографах. Пионерами разработок жидкостных хроматографов в России были следующие организации:

- Дзержинский филиал ОКБА (позднее НПО «Химавтоматика», Дзержинск Горьковской области);
- специальное конструкторское бюро Аналитического приборостроения АН СССР (Ленинград);
- конструкторское бюро Сибирского отделения АН СССР (Новосибирск);
- СКБ при Эстонской АН ЭССР (Таллин);
- КБ «Буревестник» (Ленинград);
- КБ «Научприбор» (Орел).

Ниже приведены основные разработки Дзержинского филиала ОКБА – лабораторные жидкостные хроматографы [129]:

- Жидкостный хроматограф, модель 1-69. Поисковые работы по разработке жидкостных хроматографов в НПО «Химавтоматика» начаты в 1965 г. Первой моделью жидкостного хроматографа была модель 1-69 с двухпламенным ДИПом, насосом, создающим давление до 2 МПа, расходом элюента от 0.2 до 2.5 мл/мин и стеклянными насадочными колонками. Пробы вводятся микрошприцем или краном-дозатором. Колонки термостатировались до 100°C. Хроматограф укомплектован сборником фракций на 210 пробирок. Проба в пламя подается движущейся термостойкой лентой;

- Жидкостный хроматограф Цвет-303 с детектором по диэлектрической проницаемости с чувствительностью $\Delta E \times 10^{-5}$.

- Жидкостный хроматограф Цвет-304 с ультрафиолетовым детектором (254 нм) обеспечивает возможность работы со сменными фильтрами при длинах волн 280, 320 и 380 нм.

- Жидкостный хроматограф Цвет-305 с рефрактометрическим детектором.

- Жидкостный хроматограф Цвет-306 со спектрофотометрическим детектором, позволяющим определять соединения, поглощающие свет в пределах 200–700 нм. Насос компактный электромеханической конструкции Б.И. Баглая с диапазоном расходов от 0.1 до 10 мл/мин при давлениях до 20 МПа. Дешевые жидкостные хроматографы с подобными характеристиками чаще всего применяются для массовых анализов.

- Жидкостные хроматографы серии Цвет-300 являлись приборами аналогового типа. Они были заменены цифровыми жидкостными хроматографами с микропроцессорной системой обработки серии Цвет-3000.

- Жидкостные хроматографы Цвет-3002 и 3003 использовались для гель-фильтрационной хроматографии при разделении полимеров и определении молекулярно-массовых распределений в полимерах. Хроматографы снабжены универсальным рефрактометрическим детектором с пределом обнаружения по показателю преломления 1×10^{-6} (по гексану в гептане). Колонки и ячейка детектора термостатировались до 150°C . Для определения объема элюента, необходимого для выхода определенного компонента, в приборе используется блок-формирователь меток ФМ-73.

- Жидкостные хроматографы Цвет-3010, Цвет-3030, Цвет-3040, Цвет-3050 предназначены для анализа методом ВЭЖХ. Все эти модели были выполнены на новой элементной базе, имели автоматизированную микропроцессорную систему типа САА-06. Жидкостный хроматограф Цвет-3100 – первый отечественный микроколоночный со спектрофотометрическим детектором на фотодиодной линейке, с микропроцессорной системой управления режимом работы и обработки конечных результатов.

- Жидкостный хроматограф Цвет-3110 – модификация Цвет-3100, оснащался лазерным флуориметрическим детектором.

- Переносной жидкостный хроматограф ХПЖ-1 с амперометрическим детектором. Масса прибора 15 кг, потребляемая мощность 25 Вт.

В СКБ АП в Ленинграде была разработана серия жидкостных хроматографов ХЖ-1300. Ниже приведены основные выпускаемые модели [130, 131, 133]:

- Жидкостный хроматограф ХЖ-1303 с рефрактометрическим детектором;
- Микроколоночный хроматограф ХЖ-1305 со спектрофотометрическим детектором (200–600 нм);

- Жидкостный хроматограф ХЖ-1307 для определения молекулярно-массового распределения в полимерах с рефрактометрическим детектором, с насосом с давлением до 250 атм, с автоматическим дозатором на 24 пробы, мог поставляться и со спектрофотометрическим детектором (200–600 нм) и с вычислительным интегратором «Вихрь»; Микрогель-хроматограф ХЖ-1309 с лазерным флуориметрическим детектором (5×10^{-8} ед. рефр.), объем кюветы 0.5 мкл, колонки длиной 150, 225, 300 мм внутренним диаметром 0.5 мм, наибольшая эффективность колонок до 30000 теоретических тарелок.

КБ Сибирского отделения АН СССР разработало:

- Микроколоночный жидкостный хроматограф «Обь-2» с УФ-детектором (190–360 нм) в сотрудничестве с ЛКБ Стокгольм, Швеция [56, 57];

Далее были разработаны приборы серии «Миличром» с давлением до 50 атм с шприцевым насосом, УФ-детектором 190–360 нм.

КБ «Буревестник» (Ленинград) выпускало жидкостные хроматографы «Охта» со спектрофотометрическим детектором 190–600 нм, с давлением до 300 атм. [132].

КБ «Научприбор» (Орел) выпускало жидкостные хроматографы серии «Миличром», переданные из Новосибирска:

- Миличром-1, Миличром-2;

Табл. 4. Перечень современных российских жидкостных хроматографов

Фирма, город	Модель	Детекторы
Интерлаб, Москва	МаэстроВЭЖХ	СПФ, ДМД, Рф, УФ, фотометрический и флуориметрический светодиодный
Аквилон	Стайер - М	КД, УФ 190-400 нм, СПФ, ДМД, флуориметрический, Рф
Люмекс, С.- Петербург	Люмахром	СПФ, УФ, флуориметрический
Научприбор, Орел	Милихром-6	УФ 190-360 нм, СПФ, флуориметрический
Медикант, Орел	Орлант модели 121, 321, 122, 322	УФ (190-360 нм), СПФ (380-720 нм), флуориметрический
Хромос, Дзержинск	ЖХ «Хромос»	УФ, ЭХД, КД
Portlab, Москва	Джетхром	КД, СПФ, ЭХД, флуориметрический
Эконова, Новосибирск	Альфахром	УФ (190-360 нм)
Хроматэк, Йошкар-Ола	ЖХ «Хроматэк»	СПФ, ДМД, УФ, флуориметрический

Примечание. СПФ – спектрофотометрический, ДМД – диодно-матричный детектор; Рф – рефрактометрический, УФ – ультрафиолетовый, КД – кондуктометрический детектор, ЭХД – электрохимический детектор.

- Милихром-4 с УФ-детектором (190–360 нм) с шприцевым насосом;
- Милихром-5 и Милихром-6 с набором детекторов (СПФ, флуориметрический, электрохимический).

СКБ АН ЭССР (Таллин) разработало жидкостный хроматограф AVK-31 с УФ-детектором для длин волн 228, 254, 309 и 436 нм. Давление насоса 200 атм, автоматическое микропроцессорное дозирование [134]. В России разработаны первые портативные жидкостные хроматографы [135–138].

В настоящее время в Российской Федерации выпускаются жидкостные хроматографы, перечисленные в табл. 4.

Следует выделить возможности базы данных ВЭЖХ-УФ для анализа [139], эта система была метрологически обеспечена для идентификации и количественного определения УФ-поглощающих веществ [140]. Впервые разработан компьютерный тренажер «жидкостный хроматограф» для экспрессного и эффективного обучения ВЭЖХ [141].

Обобщены основные работы российских специалистов по развитию ВЭЖХ. Это – новые методы, исследования и разработки новых сорбентов, новые применения, особенно в медицине, контроле загрязнителей в пище, определение антоцианинов (полифенолов-антиоксидантов). Отечественные разработки жидкостных хроматографов на самом раннем этапе проходили независимо от зарубежных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цвет М.С. О новой категории адсорбционных явлений и о приложении их к биохимическому анализу // Труды Варшавского общества естествоиспытателей, отд. биологии. 1903. Т. 14. С. 20.
2. Цвет М.С. Хроматографический адсорбционный анализ: Избранные работы / Под. ред. Рихтера А.А., Красносельской Т.А. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1946. 277 с.
3. Журн. аналит. химии. 1953. Т. 8. № 4 (выпуск посвящен 50-летию юбилею жидкостной хроматографии).
4. Хроматография / Под ред. Дубинина М.М. М.: Иностранная литература, 1949. 235 с.
5. Исследования в области хроматографии. Труды Всесоюз. Совещания по хроматографии (21–24 ноября 1950 г) / Под ред. Дубинина М.М. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 225 с.
6. Рачинский В.В., Гапон Т.Б. Хроматография в биологии. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 196 с.
7. Самсонов Г.В. Хроматография. Применения в биохимии. М.: Медгиз, 1955. 180 с.
8. Шемякин Ф.М., Мицеловский Э.С., Романов Д.В. Хроматографический анализ. М.: Госхимиздат, 1955. 210 с.
9. Чмутов К.В. Хроматография. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 100 с.
10. Ермоленко Н.Ф. Хроматографический адсорбционный анализ и его развитие. Минск: Изд-во АН БССР, 1955. 226 с.
11. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 136 с.
12. Молекулярная хроматография / Под ред. Чмутова К.В. М.: Наука. 1962. 100 с.
13. Алимарин И.П., Белявская Т.А. / Хроматография, ее теория и применение. М., Изд-во АН СССР, 1960. С. 373.
14. Рогожин С.В., Даванков В.А. Хроматографический метод расщепления рацематов оптически активных соединений. А. с. СССР № 308635. Патент ФРГ № 1932190. Патент США № 1256007.
15. Даванков В.А., Навратил Д., Уолтон Х. Лигандообменная хроматография. М.: Мир, 1989. 294 с.
16. Рогожин С.В., Даванков В.А. Хроматографическое расщепление рацематов на диссиметрических сорбентах // Успехи химии. 1968. Т. 37. С. 1327.

17. Davankov V.A. Resolution of racemates by liquid exchange chromatography / *Advances in Chromatography*. V. 18 / Eds Giddings J.C., Grushka E., Cazes J., Brown P.R. N.Y.: Marcel Dekker, 1980. P. 139.

18. Коликов В.М., Мchedlishvili Б.В. Хроматография биополимеров на макропористых кремнеземах. Л.: Наука, 1986. 190 с.

19. Коликов В.М., Мchedlishvili Б.В. Хроматография вирусов / 100 лет хроматографии / Под ред. Руденко Б.А. М.: Наука, 2003. С. 367.

20. Тенникова Т.Б., Беленький Б.Г. Теоретические аспекты хроматографического разделения с использованием супертонких монокристаллических фаз / 100 лет хроматографии / Под ред. Руденко Б.А. М.: Наука, 2003. С. 602.

21. Tennikova T.B., Belenkii B.G., Svec F. High-performance membrane chromatography. A novel method of protein separation // *J. Liq. Chromatogr.* 1990. V. 13. P. 63.

22. Горшков А.В., Евреинов В.В. Критическая хроматография макромолекул / 100 лет хроматографии / Под ред. Руденко Б.А. М.: Наука, 2003. С. 136.

23. Марютина Т.А., Спиваков Б.Я. Жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой. Основы метода и области применения в неорганическом анализе / 100 лет хроматографии / Под ред. Руденко Б.А. М.: Наука, 2003. С. 507.

24. Zolotov Yu.A., Spivakov B.Ya., Maryutina T.A., Bashlov V.L., Pavlenko I.V. Partition countercurrent chromatography in inorganic analysis // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1989. V. 335. № 8. P. 938.

25. Spivakov B.Ya., Maryutina T.A., Zolotov Yu.A. Multi-stage liquid-liquid extraction separation of inorganic ions using a planet centrifuge / *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference (ISEC'90)*. Kyoto, Japan, 1992. P. 451.

26. Калиничев А.И. Теория нелинейной фронтально-вытеснительной хроматографии с включением современной теории многоионных равновесий / Хроматография на благо России / Под ред. Курганова А.А. М.: Граница, 2007. С. 174.

27. Долгонос А.М. Неспецифическая селективность в проблеме моделирования высокоэффективной хроматографии. М.: Красанд, 2012. 256 с.

28. Нестеренко П.Н., Джонс Ф., Полл Б. Высокоэффективная комплексно-образовательная хроматография металлов. Серия «Мир химии». М.: Техносфера, 2013. 312 с.

29. Пирогов А.В., Шпигун О.А. Применение микроэмульсий в жидкостной хроматографии и электрокинетических методах анализа. Достоинства и недостатки подхода // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 2. С. 99.

30. Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Даванков В.А. Эксклюзионная хроматография ионов как новый препаративный метод разделения минеральных электролитов / Хроматография на благо России / Под ред. Курганова А.А. М.: Граница, 2007. С. 10.

31. Зенкевич И.Г. Особенности использования системы линейно-логарифмических индексов удерживания в обращенно-фазовой ВЭЖХ // *Журн. прикл. химии*. 1995. Т. 68. № 8. С. 1321.

32. Зенкевич И.Г., Косман В.М. Информационное обеспечение для идентификации фенольных соединений растительного происхождения в обращенно-фазовой ВЭЖХ. Флавоны, флавонолы, флавононы и их гликозиды // *Растительные ресурсы*. 1997. Т. 33. № 2. С. 14.

33. Зенкевич И.Г., Кочетова М.В., Ларионов О.Г., Ревина А.А. Индексы удерживания как наиболее воспроизводимые хроматографические параметры для характеристики фенольных соединений в ОФ ВЭЖХ // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 7. С. 734.
34. Yashin Ya.I. Selectivity of liquid-adsorption chromatography // J. Chromatogr. 1982. V. 251. p. 269.
35. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.
36. Круглов Э.А., Амирова З.К. Градиентно-вытеснительная ЖАХ для выделения диоксинов / Матер. докл. Всерос. конф. «Химический анализ веществ и материалов». М. 16–21 апреля 2000 г. С. 80.
37. Карцова Л.А., Маркова О.В. Применение краун-соединений в хроматографии / Современные проблемы органической химии. СПб: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1998. Вып. 12. С. 233.
38. Карцова Л.А. Макроциклы как модификаторы хроматографических фаз в газовой и жидкостной хроматографии. Дис. ... докт. хим. наук. С.-Петербургский государственный университет. 2002.
39. Бельский Б.Г., Ганкина Э.С., Мальцев В.Г. Капиллярная жидкостная хроматография. Л.: Наука, 1987. 208 с.
40. Yashin Ya.I. Selectivity of liquid- adsorption chromatography on hydroxylated silica gel with non-polar and polar eluents // Chromatographia. 1982. V. 16. P. 368.
41. Агеев А.Н., Яшин Я.И. Высокотемпературная жидкостная хроматография // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 1749.
42. Агеев А.Н., Орлов В.И., Яшин Я.И. Программирование температуры в жидкостной хроматографии // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 1873.
43. Агеев А.Н., Яшин Я.И. Жидкостная хроматография на гидроксированном силикагеле с использованием воды в качестве элюента // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 10. С. 1901.
44. Рыбакова Е. История ионной хроматографии в СССР // Аналитика. 2017. № 2. С. 114.
45. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография – метод быстрого и избирательного определения ионов // Заводск. лаборатория. 1983. Т. 48. С. 4.
46. Золотов Ю.А., Шпигун О.А., Бубчикова А.И. Ионная хроматография как метод автоматического определения ионов. Определение селена // Доклады АН СССР. 1982. Т. 263. С. 810.
47. Золотов Ю.А., Иванов А.А., Шпигун О.А. Определение органических кислот методом ионной хроматографии // Журн. аналит. химии 1983. Т. 38. С. 1479.
48. Золотов Ю.А., Шпигун О.А., Бубчикова Л.И. Определение мышьяка, молибдена, вольфрама и хрома методом ионной хроматографии // Доклады АН СССР. 1982. Т. 266. С. 1144.
49. Zolotov Y.A., Shpigun O.A., Bubchikova L.A. Ion chromatographic separation and determination of selenium, arsenic, molybdenum, tungsten as their oxoanions // Z. anal. Chem. 1983. V. 316. P. 8.
50. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. М.: МГУ, 1990.

51. Орлов В.И., Яшин Я.И. Отечественные ионные хроматографы // Ученые записки Тартуского государственного университета. 1989. Вып. 844. С. 154.

52. Аратскова А.А., Орлов В.И., Яшин Я.И. Аналитические возможности ионного хроматографа Цвет-3006 // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 58. С. 365.

53. Долгоносов А.М. Ионная хроматография на центрально-привитом анионообменнике // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 1989.

54. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Вознесенский В.Н., Курочкин В.К., Костяновский Р.Г. Способ масс-спектрометрического анализа газов. А. с. СССР. № 1159413 // Б. и. 1985. № 47. С. 274.

55. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Туулик В.В., Костяновский В.Г., Курочкин В.К. Сочетание микрожидкостной хроматографии с масс-спектрометрией с фотоионизацией при атмосферном давлении / 1-я Всесоюз. конф. по ионной хроматографии. М., 1989. С. 43.

56. Барам Г.И. Развитие метода микроколоночной ВЭЖХ и его применение для исследования объектов окружающей среды / 100 лет хроматографии / Под ред. Руденко Б.А. М.: Наука, 2003. С. 32.

57. Baram G.I., Grachev M.A., Komarova N.I., Perelroyzen M.P., Bolvanov Yu.A., Kuzmin S.V., Kargalt-sev V.V., Kuper E.A. Micro-column liquid chromatography with multi-wave-length photometric detection: I. The OB-4 micro-column liquid chromatograph // J. Chromatogr. A. 1983. V. 264. P. 69.

58. Kiselev A.V., Nikitin Yu.S., Petrova R.S., Scherbakova K.D., Yashin Ya.I. Effect of pore of silica gel on separation of hydrocarbons // Anal.Chem. 1964. V. 36. № 8. P. 1526.

59. Lebedeva N.P., Frolov I.I., Yashin Ya.I. The effect of the geometrical structure and the surface chemistry of silica gel on separation in liquid-solid chromatography // J. Chromatogr. 1971. V. 58. P. 11.

60. Kiselev A.V., Nikitin Yu.S., Frolov I.I., Yashin Ya.I. Problems of selectivity and efficiency in liquid-solid chromatography. // J. Chromatogr. 1974. V. 91. P. 187.

61. Агеев А.Н., Киселев А.В., Яшин Я.И. Закономерности удерживания в жидкостной хроматографии метилзамещенных бензолов на гидроксильированном силикагеле // Доклады АН СССР. 1979. Т. 249. С. 377.

62. Агеев А.Н., Яшин Я.И. Закономерности удерживания в жидкостной хроматографии полиметил-, моноалкилзамещенных бензолов на гидроксильированном и силанизированном силикагелях // Успехи газовой хроматографии. 1982. № 6. С. 172.

63. Киселев А.В., Ковалева Н.В., Королев А.Я., Щербакова К.Д. Химическое модифицирование поверхности адсорбентов и его влияние на адсорбционные свойства // Доклады АН СССР. 1959. Т. 124. С. 617.

64. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Сердан А.А., Староверов С.М. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. М.: Химия, 1986. 248 с.

65. Лисичкин Г.В., Староверов С.М. Высокоэффективные химически модифицированные кремнеземные сорбенты для жидкостной хроматографии // Журн. ВХО им Д.И. Менделеева. 1983. Т. 28. С. 47.

66. Frolov I.I., Vorobjeva R.G., Mironova I.V., Chernov A.Z., Yashin Ya.I. Silochroms as adsorbents and supports in liquid chromatography // J. Chromatogr. 1973. V. 80. p. 167.
67. Аратскова А.А., Белякова Л.Д., Яшин Я.И. Градил И., Швеиц Ф. Пористые метакрилатные сополимеры – новые сорбенты для ВЭЖХ // Коллоидный журн. 1988. Т. 50. С. 1176.
68. Vetrova Z.P., Karabanov N.T., Yashin Ya.I. Sorbents for liquid chromatography based on thin films of liquid crystals supported on silochrom // Chromatographia. 1977. V. 10. P. 341.
69. Aratskova A.A., Vetrova Z.P., Yashin Ya.I. Use of liquid crystals in liquid chromatography // J. Chromatogr. 1986. V. 365. P. 27.
70. Davankov V.A., Sychov C.S., Ilyin M.M., Sochilina K.O. Hypercrosslinked polystyrene as a novel type of HPLC column packing material. Mechanisms of retention. // J. Chromatogr. A. 2003. V. 987. P. 67.
71. Peristyy A., Paull B., Nesterenko P.N. Chromatographic performance of synthetic polycrystalline diamond as a stationary phase in normal phase HPLC // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1391. P. 49.
72. Peristyy A., Fedyanina O.N., Paull B., Nesterenko P.N. Diamond based adsorbents and their application in chromatography // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1357. P. 68.
73. Kiselev A.B., Lebedeva N.P., Frolov I.I., Yashin Ya.I. Liquid–solid chromatography on bentone-34 // Chromatographia. 1972. V. 5. P. 341.
74. Gvosdovich T.N., Kiselev A.V., Yashin Ya.I. Gas and liquid chromatography in silochrom modified with surface film of melon. // J. Chromatogr. 1976. V. 116. P. 63.
75. Ларионов О.Г., Белякова Л.Д., Ревина А.А. Возможности современной хроматографии в исследовании природы и адсорбционных свойств наноразмерных частиц металлов // Сорбционные и хроматографические процессы 2004. Т. 4. С. 689.
76. Ревина А.А., Кезаков А.Н., Ларионов О.Г., Белякова Л.Д. Исследование стабильных наночастиц палладия и серебра хроматографическим и спектрофотометрическим методами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. С. 242.
77. Тимербаев А.Р., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. Разделение и определение металлов в виде хелатов методом жидкостной хроматографии высокого давления. // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. С. 1160.
78. Тимербаев А.Р., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. Жидкостная адсорбционная хроматография хелатов. Влияние строения хелатов на их хроматографическое поведение в тонком слое сорбента // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. С. 581.
79. Тимербаев А.Р., Петрухин О.М. Жидкостная адсорбционная хроматография хелатов. М.: Наука, 1989. 284 с.
80. Alimarin I.P., Ivanov V.M., Bolshova T.A., Basova E.M. Liquid chromatography of platinum metals and prospects of development // Fresenius Z. anal. Chem. 1989. Bd. 335. S. 63.
81. Alimarin I.P., Basova E.M., Malykhin A.Yu., Bolshova T.A. Separation of some platinum metal 8-hydroxyquino-linates by normal phase HPLC // Talanta. 1990. V. 37. P. 485.

82. Алимарин И.П., Басова Е.М., Большова Т.А., Иванов В.М. Высокоэффективная жидкостная ион-парная хроматография в неорганическом анализе (обзор) // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 75. С. 1478.

83. Буряк А.К., Давидовский Н.В., Ульянов А.В. Хроматография в ракетно-космической отрасли. Хроматография на благо России / Под ред. Курганова А.А. М.: Граница, 2007. С. 81.

84. Дейнека В.И., Григорьев А.М. Определение антоцианинов методом ВЭЖХ. Некоторые закономерности удерживания // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. С. 305.

85. Дейнека В.И., Макаревич С.А., Дейнека В.И., Чулков А.Н. ВЭЖХ антоцианинов с амперометрическим детектором – оценка аналитической активности // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. С. 870.

86. Дейнека В.И., Саенко И.И., Дейнека Л.А., Блинова И.П. Гидрофильная хроматография как альтернатива обращенно-фазовой ВЭЖХ для определения антоцианинов и бетацианинов // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. С. 310.

87. Назимов И.В., Красков Н.В., Новиков А.В., Бубляев Р.А., Фиронов С.В. Аналитический комплекс для определения аминокислотной последовательности пептидов // Научное приборостроение. 2011. Т. 21. № 4. С. 22.

88. Makarenko N.P., Yashin YA.I. Analysis of metalloorganic compounds by liquid chromatography // J. Chromatogr. 1983. V. 257. P. 59.

89. Эллер К.И., Рыбаков Н.В., Тутельян В.А. Применение ВЭЖХ для определения афлатоксинов групп В₁ и М и их метаболитов // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 43. С. 322.

90. Методы анализа минорных биологически активных соединений в пище / Под ред. Тутельяна В.А., Эллера К.И. М.: Династия, 2010. 160 с.

91. Яшин Я.И., Веденин А.Н., Яшин Я.И., Василевич Н.И. Контроль качества и безопасности пищевых продуктов методом ВЭЖХ // Лаборатория и производство. 2019. № 1. С. 78.

92. Yashin A. Ya., Yashin Ya. I., Titov B. N., Mihajljva T. A. Chromatographic system for detecting biomarkers of dangerous human diseases // Biomed. Eng. 2012. V. 46. P. 141.

93. Яшин А., Яшин Я. Высокоэффективная жидкостная хроматография маркеров окислительного стресса // Аналитика. 2011. № 1. С. 34.

94. Яшин Я.И., Яшин А.Я., Черноусова Н.И., Федина П.А. Новая профилактическая медицина. Диагностика окислительного стресса – предшественника опасных болезней и преждевременного старения и антиоксидантная терапия / Современные программы медицины антистарения / Под. ред. Труханова А.И. М.: АСВОМЕД, 2012. С. 455.

95. Сычев К.С. Подготовка пробы в газовой и жидкостной хроматографии. М.: Кокоро, 2012. 155 с.

96. Долгоносков А.М., Рудаков О.Б., Суровцев И.С., Прудковский А.Г. Колонная аналитическая хроматография как объект математического моделирования. Воронеж: Воронежское ГАСУ. 2013. 400 с.

97. Яшин Я.И., Фролов И.И. Жидкостная хроматография // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. № 5. С. 924.

98. Яшин А.Я., Веденин А.Н., Яшин Я.И. Амперометрическое детектирование в высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: ТрансЛит, 2018. 160 С.
99. Яшин Я.И. Высокоэффективная колоночная жидкостная хроматография // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1983. Т. 28. № 1. С. 18.
99. Яшин Я.И. Современные проблемы ВЭЖХ и ее значение в медицине и биологии / Хроматография в биологии и медицине / Под ред. Тогузова Р.Т., Савиной М.Н. М.: Изд. МоГми, 1985. С. 9.
100. Яшин А.Я. Применение ВЭЖХ с амперометрическим детектированием в жизненно важных областях: медицина, анализ пищевых продуктов, экология / Хроматография на благо России / Под ред. Курганова А.А. М.: Граница, 2007. С. 390.
101. Яшин Я.И. 90-летняя история хроматографии (1903–1993) // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 10. С. 1047.
102. Яшин А.Я., Веденин А.Н., Яшин Я.И. 50 лет ВЭЖХ. Основные этапы развития и новые тенденции // Лаборатория и производство. 2018. Т. 1. № 1. С. 72.
103. Яшин А.Я., Веденин А.Н., Яшин Я.И. ВЭЖХ и ультраВЭЖХ. Состояние и перспективы // Аналитика. 2015. Т. 2. С. 70.
104. Яшин Я.И., Яшин А.Я. Аналитическая хроматография. Методы, аппаратура и применения // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 4. С. 366.
105. Яшин Я.И., Яшин А.Я. Наукометрическое исследование состояния и тенденций развития методов жидкостной хроматографии и аппаратуры // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 6. С. 593.
106. Yashin Ya.I., Yashin A.Ya. Liquid chromatography. In Chemical analysis of food-techniques and applications / Ed. Pico Y. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2012. p. 287.
107. Даванков В.А., Яшин Я.И. Сто лет хроматографии. // Вестник Российской академии наук. 2003. Т. 73. С. 637.
108. Шушунова А.Ф., Кирш С.И., Прусакова И.И. М.С. Цвет в Нижнем Новгороде // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 10. С. 1110.
109. Белявская Т.А., Большова Т.А. Хроматографический анализ неорганических веществ. М.: Изд-во МГУ, 1970. 142 с.
110. Успехи хроматографии / Под ред. Чмутова К.В., Сакодынского К.И. М.: Наука, 1972. 296 с.
111. Бельенский Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978. 344 с.
112. Луговик Б.А. Жидкостная хроматография под давлением. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1978. 142 с.
113. Киселев А.В., Яшин Я.И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979. 288 с.
114. Андерсон А.А. Жидкостная хроматография аминсоединений. Рига: Зинатне, 1984. 295 с.
115. Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986. 288 с.
116. Басова Е.М. Высокоэффективная жидкостная хроматография комплексных соединений. Закономерности удерживания и аналитическое применение. Дис. ... докт. хим. наук. Москва, МГУ им. М.В.Ломоносова, 1997.

117. Набиванец Б.И., Мазуренко Е.А. Хроматографический анализ. Пособие для вузов. Киев: Вища школа. 1979. 264 с.

118. Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г., Карцова Л.А., Зенкевич И.Г., Калмановский В.И., Каламбет Ю.А. Практическая газовая и жидкостная хроматография. Учебное пособие. СПб: Изд-во С.-Петербургского ун-та, 1998. 612 с.

119. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография (Основы теории. Методология. Применение в лекарственной химии). Рига: Зинатне, 1988. 390 с.

120. Сапрыкин Л.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография / Под ред. Болотова В.В. Харьков: Оригинал, 2007. 228 с.

121. Руденко Б.А., Руденко Г.И. Высокоэффективные хроматографические процессы. М.: Наука, 2003. ТТ. 1, 2. 425 с.

122. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., Филиппов А.А., Селеменев В.Ф., Приданцев А.А. Спутник хроматографа. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: Водолей, 2004. 528 с.

123. Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа. М.: Изд-во МГУ, 2007. 109 с.

124. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.

125. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.

126. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф. Физико-химические системы сорбат-сорбент-элюент в жидкостной хроматографии. Воронеж: ВГУ, 2003. 300 с.

127. Хроматография. Основные понятия. Терминология / Под ред. Даванкова В.А. М.: РАН, 1997. 48 с.

128. Яшин Я.И. Хроматографическая аппаратура НПО «Химавтоматика» // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 9. С. 1695.

129. Бритов И.А., Катыхин Г.С. Аппаратура и методы инструментальной жидкостной хроматографии в научных исследованиях. Киев: Наукова думка, 1987. 152 с.

130. Канев А.С., Катыхин Г.С., Лезин А.А., Кротова Н.Б. Современное состояние и тенденции развития жидкостной хроматографии. М: ЦНИИТЭИ приборостроения, 1985. Сер. ТС-4. вып. 4. 103 с.

131. Канев А.С., Лезин А.А. Жидкостные хроматографы «Охта-А» / Аппаратура и методы инструментальной жидкостной хроматографии в научных исследованиях. Киев: Наукова думка, 1987. С. 32.

132. Бритов И.А., Катыхин Г.С. Аппаратурная жидкостная хроматография и ее место в аналитическом приборостроении / Аппаратура и методы инструментальной жидкостной хроматографии в научных исследованиях. Киев: Наукова думка, 1987. С. 132.

133. Эйзен О., Вейссерик Ю., Иоонсон В. Хроматографическое приборостроение / Труды Академии наук Эст. ССР 1980-1985 гг. Таллин: Балгус. 1986. С. 161.

134. Яшин А.Я., Веденин А.Н., Яшин Я.И. 60 лет хроматографическому приборостроению // Аналитика. 2016. № 2. С. 84.

135. Яшин А.Я., Веденин А.Н., Яшин Я.И. Портативные жидкостные хроматографы // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 3. С. 362.
136. Tulchinsky V.M., Angelo D.E. A practical portable HPLC system minichrom, a new generation for field HPLC // Field Anal. Chem. Technol. 1998. V. 2. P. 281.
137. Baram G.I. Portable liquid chromatograph for mobile laboratories. 1. Aims // J. Chromatogr. A. 1996. V. 728. P. 387.
138. Азарова И., Баригян С., Барам Г. Новые возможности ВЭЖХ: базы данных «ВЭЖХ-УФ» / Хроматография на благо России / Под ред. Курганова А.А. М.: Граница, 2007. С. 653.
139. Рутенберг О.Л., Фаткудинова Ш.Р., Барам Г.И., Азарова И.Н. О метрологическом обеспечении баз данных для идентификации и количественном определении УФ-поглощающих веществ методом ВЭЖХ // Заводск. лаборатория. 2006. Т. 72. С. 59.
140. Каламбет Ю.А. Компьютерный тренажер «жидкостный хроматограф»: технологии обработки данных // Аналитика. 2012. № 6. С. 16.

5.5. Вклад отечественных разработок в развитие ТСХ

*Гурковская Е.А.¹, Малахова И.И.²,
Красиков В.Д.²*

Одним из старейших (более 80 лет) хроматографических методов является тонкослойная хроматография (ТСХ). На основе идеи М.С. Цвета об аналогии разделительной способности полоски бумаги и углекальцевой колонки и возможности использования в хроматографическом анализе тонко измельченных сорбентов, Н.А. Измайлов и М.С. Шрайбер пришли к мысли, что такого рода разделение можно осуществить на стеклянных пластинках с нанесенным на них тонким слоем сорбента. А уже в 1938 г. эти же авторы, работая над применением хроматографического метода анализа в фармации, установили, что предварительные опыты можно упростить, пользуясь разработанным ими способом анализа, который состоял в том, что каплю исследуемого вещества наносят в центр плоского слоя адсорбента и наблюдают распределение веществ по зонам [1].

История

Первая работа по ТСХ была проведена, как описано выше [1], методом кругового (циркулярного) разделения (когда подвижная фаза подавалась в центр нанесенной зоны и разделенные компоненты располагались кольцеобразными зонами), классической формой проведения хроматографического процесса на тонком слое сорбента является линейный вариант, который используется до сих пор значительно шире, чем круговая ТСХ.

В 1961–1962 гг. Э.А. Мистрюков предложил модификацию линейной восходящей хроматографии в тонком незакрепленном слое, когда сорбент наносит-

ся на стеклянную пластину без фиксации. Этот подход к ТСХ Э. Мистрюкова привлек внимание немецкого химика Э. Шталя, который, признавая приоритет наших соотечественников в создании тонкослойной хроматографии, назвал его «методом горизонтальных закрытых камер», а в Канаде его стали называть «московским методом» [2].

Однако широкое распространение тонкослойная хроматография получила после опубликования в 1956 г. работы Э. Шталя, в которой описывались методы стандартизации сорбентов, приготовления хроматографических пластинок, наблюдения и документации хроматограмм, а в 1964 г. А.И. Кузнецова и А.А. Ахрем издали первую отечественную монографию по тонкослойной хроматографии [3].

Развитие метода ТСХ

Наибольший расцвет тонкослойной хроматографии приходится на конец 60-х начало 70-х гг., когда число работ с ее использованием только в фармацевтическом анализе увеличилось в сотни раз. ТСХ стали применять в анализе белков и многих полимеров (Б.Г. Беленький, Э.С. Ганкина, 1970), неорганических (М.П. Волинец, 1974) и других веществ. Развитие тонкослойной хроматографии в эти годы наглядно подтвердил рост публикаций, перечень которых составил четыре солидных библиографических указателя, а справочный материал – два больших справочника, наглядно показывающих преимущества разработанного нового метода, которые заключались в возможности работать с минимальными количествами испытуемого раствора, адсорбента, с минимальными временными затратами [2, 4–6].

В Институте высокомолекулярных соединений АН СССР под руководством Беленького Б.Г. с сотрудниками в конце 80-х гг. XX века разработана технология производства кремнеземных пластин для ТСХ с использованием силиказоля в качестве связующего, который при нагревании превращается в силикагель [7].

В настоящее время по этой технологии выпускаются пластины для ТСХ на стеклянной подложке размером 20х20 см (НЦ «Ленхром», Россия), на полимерной (политерефталат) и металлической (алюминиевая фольга) подложках (ООО «Имид», Россия) для аналитической и высокоэффективной ТСХ размером 10х10, 10х15 и 10х20 см. Особо необходимо отметить вклад в инструментальную хроматографию Когана Ю.Д. [8], который долгие годы был инициатором по внедрению (совместно с Беленьким Б.Г. и Ганкиной Э.С.) отечественных разработок в промышленность. Так, в возглавленном им научно-производственном комплексе (ООО «Имид», НПП «Сорбполимер») было организовано производство по отечественным технологиям сначала ТСХ-пластинок «Сорбфил» (ТУ 26-11-17-89), а в дальнейшем и оборудования для тонкослойной хроматографии. В качестве сорбента используется фракционированный силикагель КСКГ с диаметром пор 110–130 Å и размером фракций 5–17 мкм (АТСХ) и 8–12 мкм (ВЭТСХ). Толщина слоя сорбента 110–130 мкм. Могут выпускаться пластины

с толщиной слоя до 200 мкм. Выпускаются также пластины этих модификаций с люминофором с возбуждением $\lambda=254$ нм, рис.5.5.1.

Особенности выпускаемых в России ТСХ-пластин связаны с использованием в качестве связующего золя кремневой кислоты.

Полимерная подложка пластин «Сорбфил» устойчива к действию температуры до 140 °С и практически ко всем растворителям и реагентам, используемым в ТСХ.

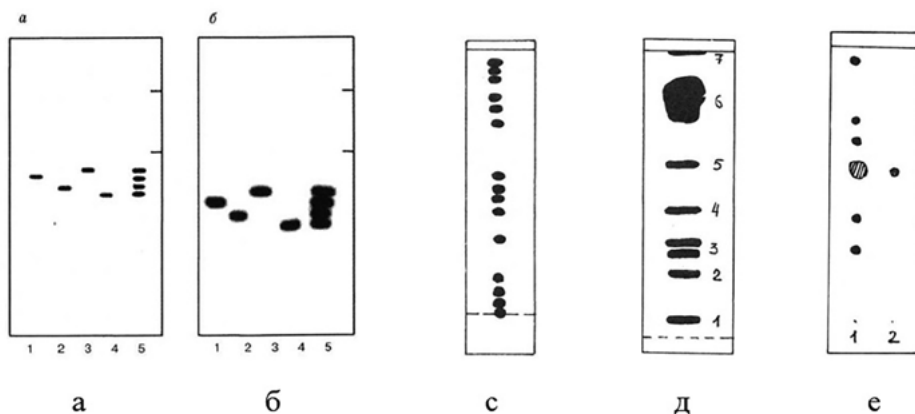


Рис. 5.5.1. Пример хроматограммы разделения L-аминокислот: на (а) высокоэффективная пластинка «Сорбфил»; (б) - аналитическая пластинка «Сорбфил».

1 - лейцин; 2 - метионин; 3 - фенилаланин; 4 - валин; 5 - смесь аминокислот 1-4. Нанесение: аппликатор «Linomat V» фирмы «Camag» (Швейцария); скорость нанесения 0,009 мкл/с; содержание аминокислот - 0,05 мкг. Элюент: хлороформ - 96 % - й этанол – лед. уксусная кислота – вода; Бинарное элюирование: 1г = 55 мм, 12 = 75 мм. Детектирование: нингидриновый реактив. Примеры применения ТСХ: в) ВЭТСХ ФТГ-аминокислот; г) ВЭТСХ липидов сыра; д) Оценка содержания родственных примесей в антибиотике акларубцине.

Одновременно с развитием неподвижных фаз и пластинок для ТСХ развивали и методы, используемые при элюировании. На рис. 5.5.2 показаны различные способы вертикального или горизонтального элюирования.



Рис. 5.5.2. Методы элюирования в планарной хроматографии

В контексте развития методов необходимо упомянуть серию работ по разработке методов многоступенчатого элюирования [9], рис.5.5.3. Впервые метод двумерной (2D) хроматографии на бумаге был реализован Консденом, Гордоном и Мартином в 1944 г. [10]. В 1951 г. Кирхнер с сотрудниками реализовали двумерный вариант в тонком слое [11]. Разрешающая способность 2D-ТСХ ограничена тем, что для разделения используют только две подвижные фазы.

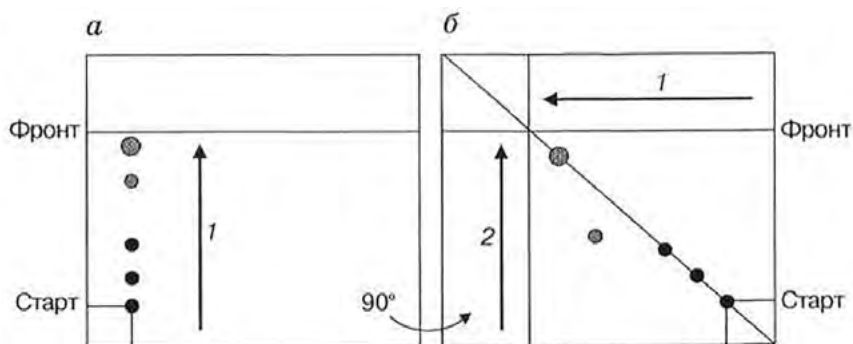


Рис. 5.5.3. Двумерное разделение (1, 2 — направления элюирования)

Березкиным В.Г. с соавт. [12,13] предложен метод n -мерной ТСХ, в котором хроматограмму, полученную после первичного разделения, разрезают на n пластинок, каждая из которых содержит группы частично разделенных сое-

динений. Далее каждую «дочернюю» пластинку проявляют, используя наиболее селективную подвижную фазу для разделения содержащейся на пластине группы частично или плохо разделенных соединений, рис.5.5.4.

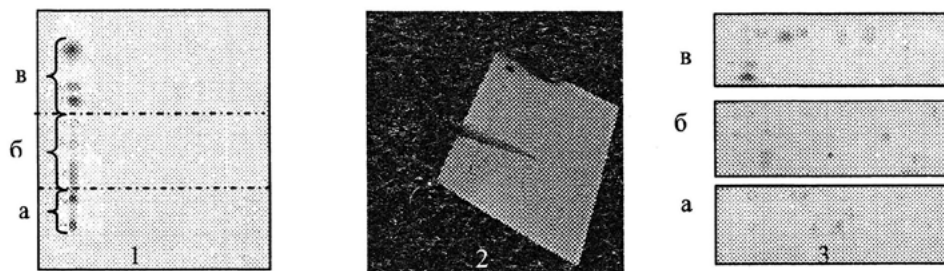


Рис. 5.5.4. Схема реализации 4D-ТСХ. 1 - первичное разделение пробы; 2 - выделение близких (по удерживанию) групп соединений и разрезание пластинки для дальнейшего детального разделения групп компонентов; 3 - одновременное независимое разделение выделенных групп соединений с использованием различных подвижных фаз. Разделение выполнено в N- камере без предварительного насыщения на пластинках ПТСХ-АФ-В-УФ (ИМИД, Россия).

Интересным примером наряду с n-мерной ТСХ, также резко повышающим разрешение и чувствительность ТСХ-анализ, является бислойная хроматография – хроматография с концентрирующим преадсорбционным слоем, рис. 5.5.5.

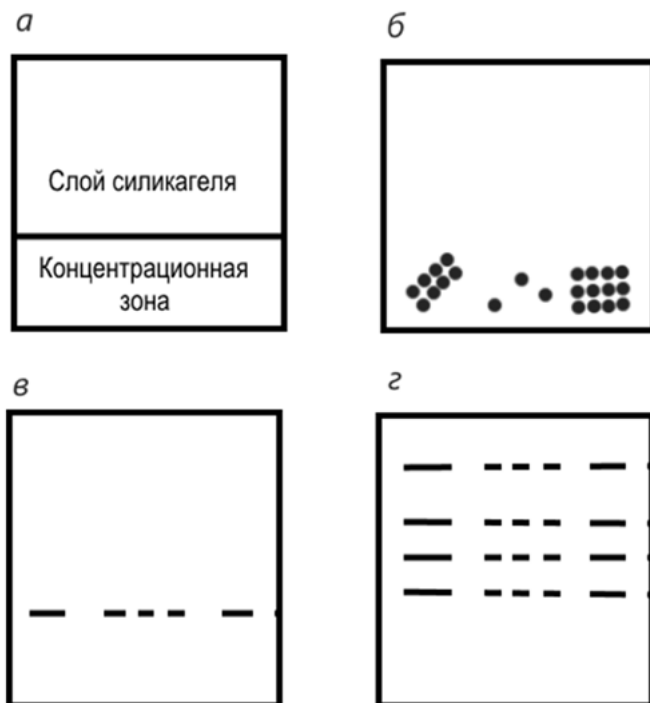


Рис. 5.5.5. Разделение стандартной смеси пищевых красителей на ТСХ-пластинке фирмы «Macherey-Nagel» с преадсорбционным слоем: а — внешний вид пластинки; б - нанесение образцов; в - концентрирование (фокусирование); г - разделение [14]

Березкиным В.Г. с сотрудниками была предложена и затем разработана аппаратура для осуществления варианта тонкослойной хроматографии с газовой подвижной фазой [15]. Разработан новый вариант ТСХ с закрытым сорбционным слоем; Березкин В.Г. и Бузаев В.В. [16,17] предложили использовать пластины с закрепленным слоем сорбента, который закрыт сверху слоем полимерной (полиэтиленовой) пленки, «приваренной» к сорбенту; Березкин В.Г. и Марданов Р.Г. [18] предложили метод концентрирования мало летучих примесей в тонкослойной хроматографии при непрерывной термодесорбции летучей матрицы – основного компонента на пластинке ТСХ в форме линейных зон. Метод позволяет достичь многократного (200 – 500) концентрирования содержащихся в пробе примесей при степени извлечения 92-97% и продолжительности концентрирования 20-30 мин.

Известно, что классическому варианту ТСХ присущи и определённые недостатки, основным среди которых является невысокая скорость движения подвижной фазы вдоль пластинки, которая постепенно снижается во времени. Для преодоления этого недостатка стала развиваться ТСХ под давлением [19] и электроосмотическая хроматография, предложенная Мулдом и Синжем еще в 1949 г. [20]. Недостатком последнего подхода является интенсивное неконтролируемое испарение летучей подвижной фазы. Этот недостаток электроосмотической ТСХ (ЭО-ТСХ) удалось преодолеть в работе В.Г. Березкина с сотрудниками [21], где предложен способ использования ЭО-ТСХ с закрытым сорбционным слоем, в частности – круговая электроосмотическая ТСХ с закрытым слоем и при использовании мало летучей подвижной фазы.

Для стандартизации анализов на основе ТСХ в России организован выпуск простейшего оборудования: камер для хроматографии, капилляров для нанесения пробы, термостолы для нанесения образцов на пластины, пульверизаторов для опрыскивания пластинок окрашивающим реагентом, УФ-излучателей для наблюдения флюоресцирующих и поглощающих веществ на хроматограмме. Кроме того, выпускаются комплексные наборы для ТСХ-анализа, которые используются в лабораториях для контроля качества продовольственного сырья и пищевой продукции, а также в бюро судмедэкспертизы, наркологических диспансерах, экспертно-криминалистических лабораториях МВД, Агрохимслужбах и др. Совместно с ЗАО «БиоХимМак» и Институтом питания РАМН осуществляется комплектация наборов для определения микотоксинов – поглощательными колонками для пробоподготовки при анализе vomitoxина, зеараленона, патулина, афлатоксинов В1 и М1, охритоксина, стеригматоцистина и Т2-токсина.

В научном центре «Ленхром» в 1991г. впервые удалось создать на отечественной базе прибор для оптического детектирования - денситометр флуориметр «ДенСкан» с программным обеспечением «Dens» совместно с системой для ТСХ и электрофореза для качественного и количественного анализа состава проб веществ и материалов в видимой области спектра и ультрафиолетовом свете при длине волн 254 и 365 нм., использующий в качестве регистрирующего элемента так называемые приборы с зарядовой связью – ПЗС-матрицы.

Фирма ООО «ИМИД» (Краснодар) освоила выпуск денситометра «Сорб-фил» для расчета параметров и количественной оценки в ТСХ. Анализ осуществляется с помощью передачи полученной информации на жесткий диск компьютера и последующей обработки данных по разработанной программе.

ООО «ИМИД» выпускает два типа видеоденситометров: 1) «Сорбфил», предназначенный для количественной оценки и расчета параметров в ТСХ; 2) «Сорбфил-Д», предназначенный для расчета хроматограмм, видимых в дневном свете, использующий для записи изображения планшетный сканнер. Подобные денситометры значительно расширяют возможности ТСХ, переводя этот метод из качественного в количественный.

Современная инструментальная количественная тонкослойная хроматография в результате появления новых технологий и создания неподвижных фаз становится все более востребованной для анализа сложных низкомолекулярных и полимерных систем.

Методологические приемы в ТСХ

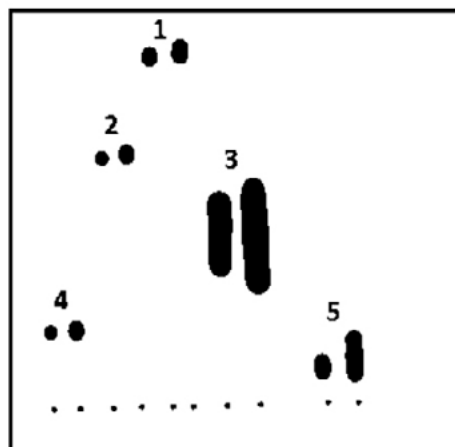
Некоторые характерные примеры применения ТСХ в анализе разных соединений приведены ниже.

Планарная хроматография полимеров.

Самый весомый вклад в развитие и становление метода тонкослойной хроматографии полимеров внесен профессором Беленьким Б.Г. и его сотрудниками в Институте высокомолекулярных соединений РАН.

Именно Беленьким Б.Г. были разработаны многие теоретические аспекты метода тонкослойной хроматографии, осуществлена классификация методов ТСХ, установлены основные параметры и механизмы разделения, способы обработки ТСХ-пластин и детектирования анализируемых соединений, включающие идентификацию и визуализацию веществ, количественный анализ результатов разделения. Примером может служить его классическая монография (в соавторстве с Виленчиком Л.З.) «Хроматография полимеров» (1978 г.) [22], где обобщен опыт многолетней работы (рис.5.5.6). ТСХ полимеров в СССР нельзя представить без работ Б.Г. Беленького и его сотрудников, прежде всего Э.С. Ганкиной, В.В. Нестерова, В.Г. Мальцева, И.И. Малаховой, Л.С. Литвиновой и др.

Рис. 5.5.6. ТСХ-анализ блок-сополимера полиизопрен-поли- α -метилстирол- полиизопрен (ПИ-П- α -МС-ПИ); контактная фотография тонкослойной хроматограммы.
Элюент: хлороформ - ДМФА (18:2);
1 - ПИ; 2 - неозон Д;
3 - блок-сополимер;
4- дифенилпарафенилендиамин;
5 - П- α -МС



Важнейшим достижением в области физикохимии полимеров XX века (1976) является открытие Б.Г. Беленьким, М.Б. Тенниковым способа хроматографии в критических условиях [23]. Ими теоретически показано, что существуют критические условия, при которых гетерополимеры (сополимеры, функциональные олигомеры) могут разделяться только по размерам (ММ) одного из компонентов макромолекулы, в то время как второй компонент, находясь в критических условиях, представляет хроматографическую «невидимку», под которой понимается состояние, когда его коэффициент разделения (K_d) не зависит от ММ. Разработана теория жидкостной хроматографии полимеров, показывающая, что эксклюзионная и адсорбционная хроматография разделяются критической точкой, в которой при коэффициенте распределения $K_d = 1$ происходит фазовый переход I рода, и макромолекулы из адсорбированного состояния переходят в раствор при крайне незначительном изменении состава элюента или температуры. Применительно к блок-сополимерам (БС) критическая хроматография может быть использована для разделения по размерам (ММ) одного из его блоков (хроматографически «видимого»). На рис. 7 представлены хроматограммы разделения блок-сополимера полистирола с полиметилметакрилатом (ПС-ПММА) в условиях критической хроматографии для разных компонентов БС [24].

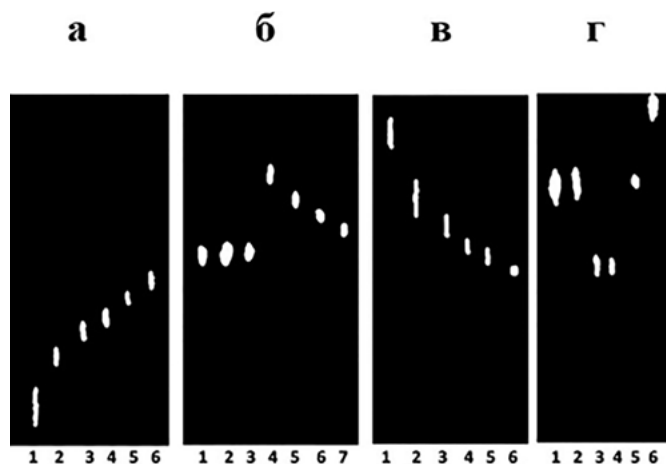


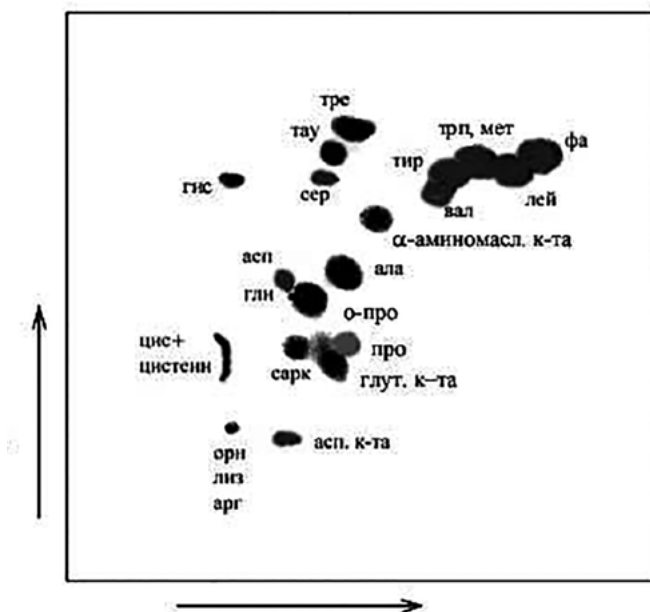
Рис. 5.5.7. Разделение 2-компонентного сополимера ПС-ПММА в варианте критической хроматографии. а) АТСХ смеси ПС, б) КТСХ для ПС, в) ЭТСХ для ПММА; г) ЭТСХ ПС-блоков БС ПС-ПММА в условиях КТСХ для ПММА.

Анализ биополимеров и их фрагментов

Важные методологические разработки по применению ТСХ достигнуты в XX веке по анализу биополимеров и их фрагментов – прежде всего белков, пептидов, аминокислот. Так, целая серия работ сотрудников ИВС РАН (Беленький Б.Г., Ганина Э.С. Мальцев В, Нестеров В.В., Малахова И.И.) и ВНИИГенетики (Тяглов Б.В., Дегтярь В.Г., Дегтерев Е.В. и др.) убедительно показала важность таких анализов методом ТСХ [25-28].

Хорошим примером комбинированных методов в ТСХ фрагментов биополимеров может служить двухмерное разделение широкого спектра свободных аминокислот (24 наименования), рис.5.5.8., в том числе незаменимых АК, выпускаемых отечественной микробиологической промышленностью (Тяглов Б.В., Малахова И.И. [29]).

Рис. 5.5.8. Разделение смеси 20 стандартных аминокислот. ВЭТСХ-пластинки «Сорбфил»



Направление А: пропанол-2 – ацетон – 25% водный аммиак – вода [(19,0-27,0):(20,0-26,0):(3,0-6,5):(6,0-10,0), v/v] (бинарное элюирование $l_1=60$ мм, $l_2=62$ мм).

Направление Б: хлороформ – этанол – лед. укс. кислота – вода [(23,0-27,0):(13,5-16,0):(4,5-6,5):(1,3-3,5), v/v] (бинарное элюирование $l_1=60$ мм, $l_2=80$ мм).

Существенный вклад в разработку и осуществление варианта тонкослойной гель-хроматографии (ТСГХ) в анализе биополимеров в растительном сырье был внесен Гурковской Е.А. В монографии «Определение молекулярных масс растительных белков методом гель-хроматографии в тонком слое» (2011 г.) [30], где изложены представления о массообмене и факторах, определяющие физико-химические закономерности анализа белков в процессе ТСГХ, обоснованы закономерности формирования хроматографических зон в зависимости от диффузионно-сорбционной кинетики процесса и осуществлена их классификация. В другой работе «Колебательные процессы и конформация белковых молекул в тонкослойной гель-хроматографии» (2012 г.) [31] предложена концепция конформационных изменений молекул белка и влияние энтропии на разделение белков в ТСГХ, которая пояснила механизм синхронизации колебаний как фактора, влияющего на конформацию белковых молекул.

ТСХ в неорганическом анализе

Благодаря возможности легко модифицировать методику в отношении механизма сорбции в соответствии с поставленной задачей, ТСХ заняла особое место в неорганическом анализе. Достоинства ТСХ определяют предпочтительность использования метода в сравнении со сходными микрометодами при анализе неорганических материалов и определении примесей, например, в изделиях радиоэлектроники, полупроводниковой техники, в малых геологических пробах, радиоактивных образцах, токсичных и дорогостоящих веществах и т.д. [32, 33]

Волынец М.П. в монографии «Количественная тонкослойная хроматография в неорганическом анализе» [34] провела наукометрию анализа в области неорганической ТСХ на основании систематизации и обобщения отечественных и зарубежных публикаций и обобщила методы количественного определения индивидуальных элементов в хроматографических зонах для 1 – V111 групп Периодической системы элементов.

Известно, что одним из наиболее важных физико-химических методов выделения и анализа биоактивных металлов является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) в вариантах ионной хроматографии (ИХ) [35]. В ряде статей и монографий рассмотрены возможности анализа микроэлементов ВЭТСХ на нативных и модифицированных кремнеземах [36]. Однако сравнительно долгое время вне поля зрения оставался потенциал планарного анализа в варианте высокоэффективной комплексообразующей хроматографии ионов металлов, которая, как оказалось, открывает новые возможности этого метода [37]. Способ планарного анализа на модифицированных иминодиуксусной кислотой (ИДУК) кремнеземных пластинках ряда катионов переходных металлов (рис.9) Zn(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(III) показал, что разделение переходных металлов методом комплексообразующей хроматографии ионов существенно зависит от pH элюента и практически, в отличие от традиционной ионной хроматографии, не зависит от ионной силы раствора [38].

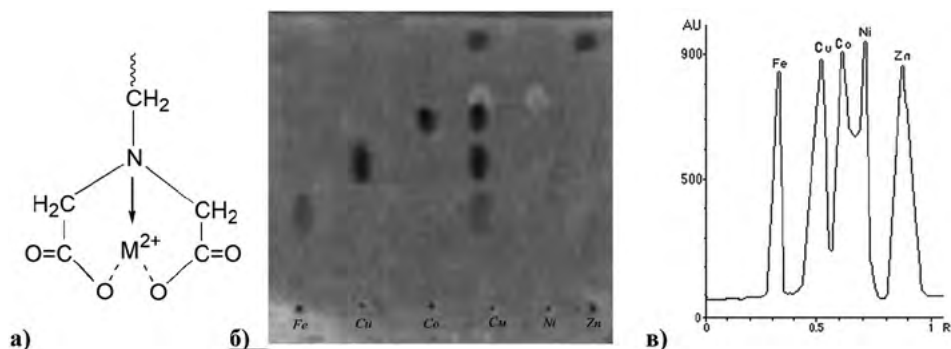


Рис. 5.5.9. а) Взаимодействие привитых групп ИДУК с двухвалентным катионом металла.
 б) Тонкослойная хроматограмма Fe(III) Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и разделение смеси этих катионов; в) Денситограмма разделения смеси Fe(III) Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II).
 ТСХ пластина: ПТСХ-П-А-ИДУК; элюент: 0.2 M HCl+0.2M NaNO₃ (9:1);
 детектирование: 0.1% р-ра дитизона в CCl₄; pH=0.7.

Монолитная ТСХ

В последние годы новым направлением развития стали работы по созданию монолитной ТСХ. Используя традиционные сорбенты на основе кремнезема, фирма Merck (Германия) выпустила силикагелевые монолитные пластины с толщиной слоя 10 мкм [39]. Подобная ультратонкослойная хроматография показала хорошие результаты для разделения низкомолекулярных соединений, например, пестицидов.

В исследовании полимеров [40] удерживающая способность полистиролов была изучена в экспериментах с монолитными слоями сополимеров бутилметакрилат-этиленгликольдиметакрилат (БМА-ЭДМА) и цианоэтилметакрилат-2-гидроксиэтилметакрилат-этиленгликольдиметакрилат (ЦЭМА-ГЭМА-ЭДМА) в качестве стационарных фаз, а также со смесями ацетонитрил-тетрагидрофуран АН – ТГФ) и н-гексан – ТГФ в качестве подвижных фаз. Состав подвижной фазы был оптимизирован в каждом случае для достижения наилучшего различия значений R_f . Разделение достигалось через 8–9 мин.

На рис. 5.5.10 (А-С) показаны результаты ТСХ для разделения динитрофениламино кислот (ДНФ-аминокислот), поливинилпирролидонов и полистиролов, полученных в соответствии с механизмами обращенно- и нормально-фазовой хроматографии с использованием ацетонитрил-ТГФ и н-гексана-ТГФ в качестве подвижных фаз, соответственно.

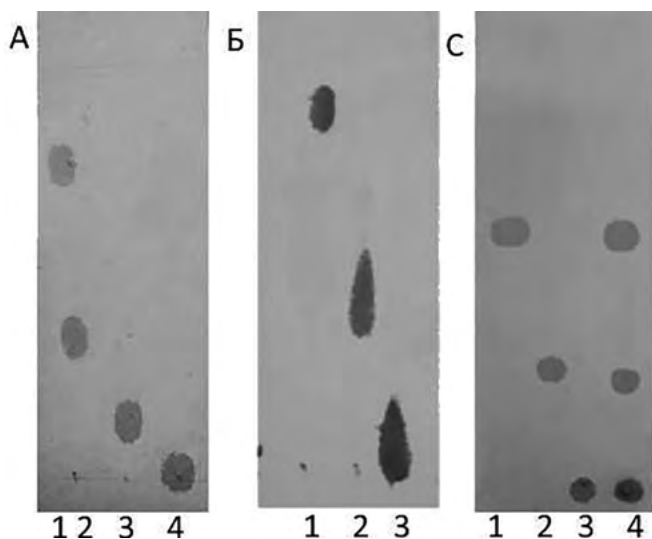


Рис. 5.5.10. (А) Хроматограмма ДНФ-аминокислот. Стационарная фаза: ЦЭМА-ГЭМА-ЭДМА; элюент: гексан – хлороформ – уксусная кислота 33: 64: 3 (об.). Образцы: ДНП-производные аспарагиновой кислоты (1), триптофана (2), аланина (3), лейцина (4); R_f (1) = 0, R_f (2) = 0,2, R_f (3) = 0,4, R_f (4) = 0,8; (Б). Хроматограмма поли-N-винилпирролидонов с ММ 14 400 (1), 94 700 (2) и 1 065 000 (3). Стационарная фаза: БМА-ЭДМА; элюенты: вода – ацетонитрил 85:15 (об.), R_f (3) = 0,1, R_f (2) = 0,6, R_f (1) = 0,9; (С) Хроматограмма полистиролов с ММ 154 000 (1), 500 000 (2), 960 000 (3) и их смеси (4). Стационарная фаза: БМА-ЭДМА; элюент: АН-ТГФ 5: 5 (об.); R_f (3) = 0, R_f (2) = 0,4, R_f (1) = 0,8.

Одной из первых работ в этой области является работа F.Sves с соавторами [41]. Слой пористого полимерного монолита, удобно полученный путем фотополимеризации, может быть использован для разделения небольших молекул, пептидов и белков в режиме ТСХ с последующей лазерной десорбцией ионизационным масс-спектрометрическим детектированием, рис 5.5.11, 12.

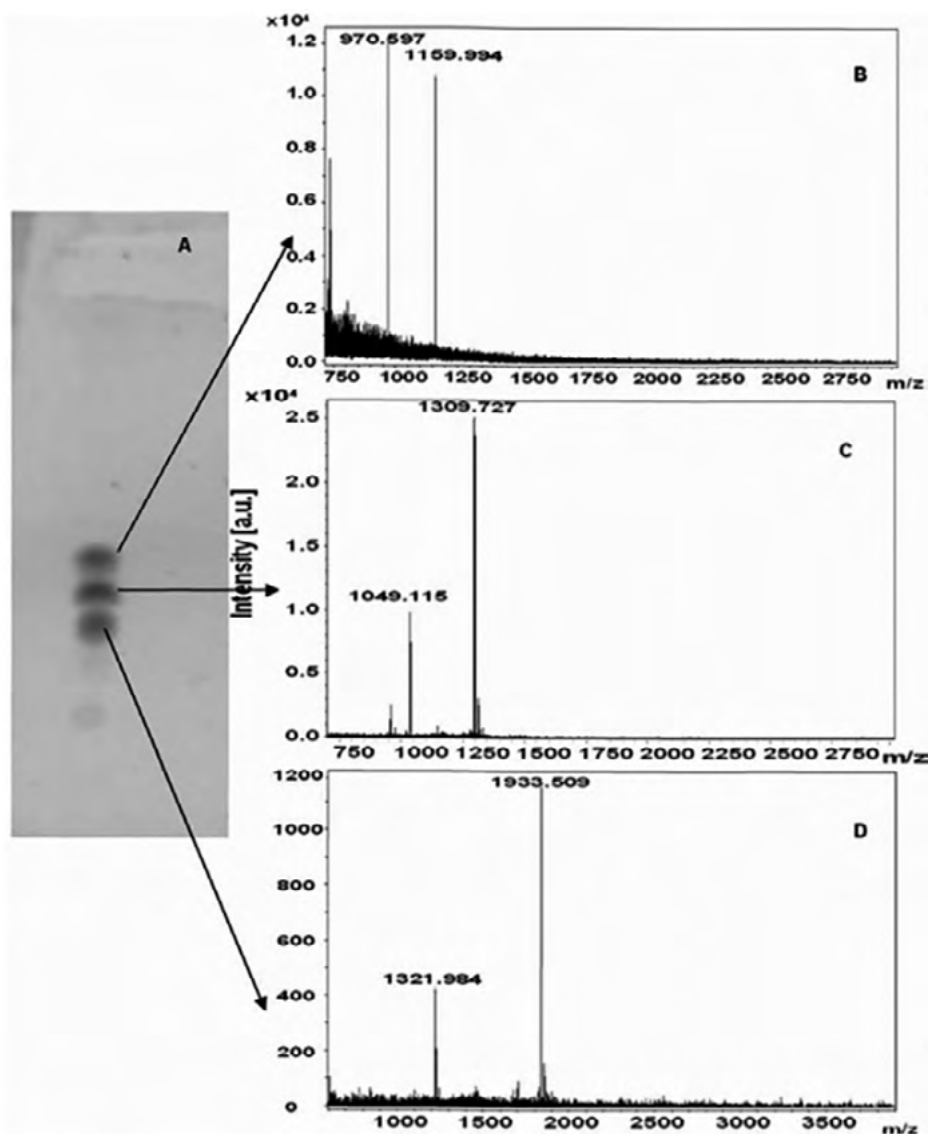


Рис. 5.5.11. Разделение с помощью ТСХ смеси пептидов, меченных флуорескаминном, на монолитном слое полимера (БМА-ЭДМА) толщиной 50 мкм, прикрепленном к стеклянной пластине с использованием 0,1 об.% трифторуксусной кислоты в 45 об.% водного ацетонитрила в качестве подвижной фазы (А). Объем пробы 0,5 мл. MALDI-TOF MS-спектры флуоресцентно меченого ангиотензина II (В), ангиотензина II (С) и нейротензина (D).

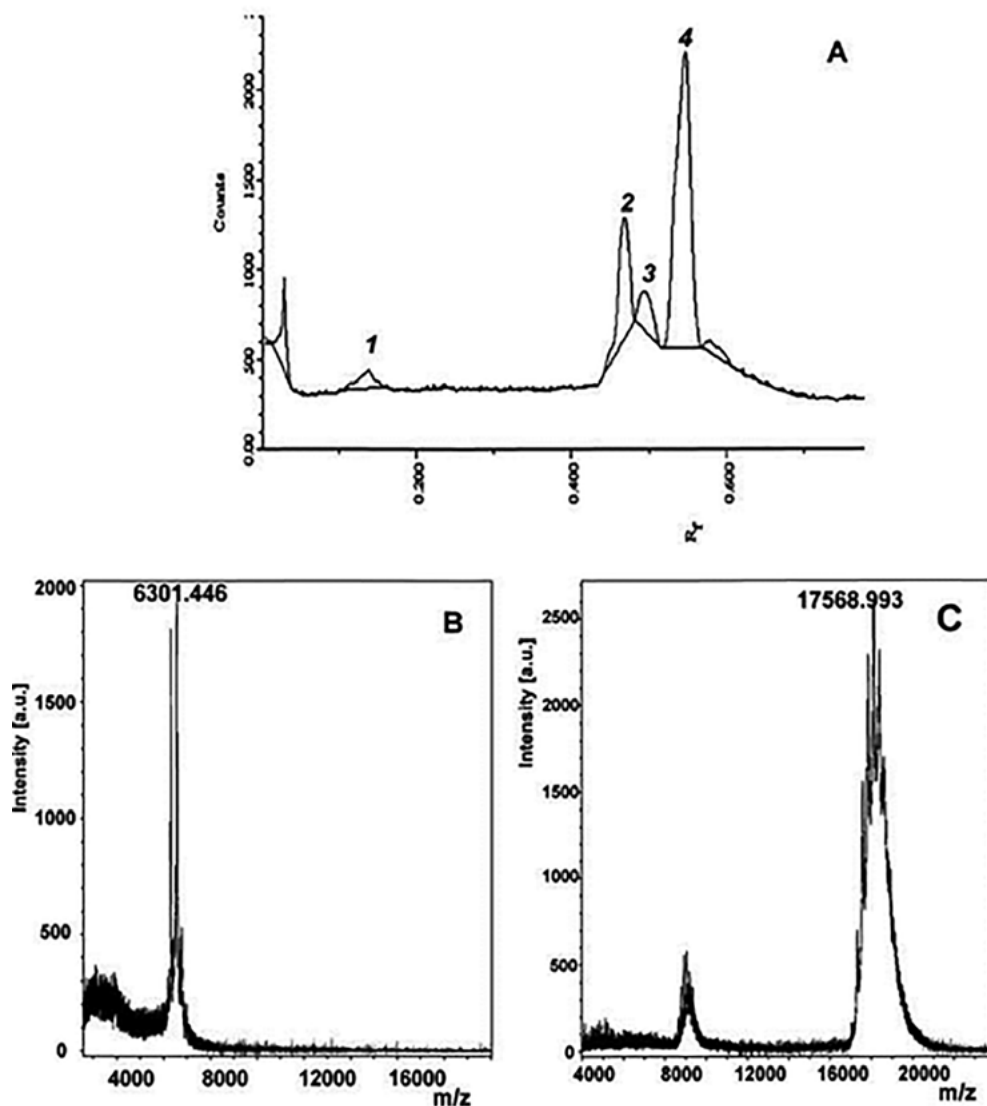


Рис. 5.5.12. Разделение смеси белков, меченных флуоресцином (А), с помощью ТСХ. Объем пробы 0,5 мкл. Пики: инсулин (1), цитохром с (2), лизоцим (3) и миоглобин (4). MALDI-TOF MS-спектры флуоресцентно меченного инсулина (В) и миоглобина (С), полученных «из чашки MALDI» с использованием синапиновой кислоты в качестве матрицы.

Количественная тонкослойная хроматография

Первые попытки количественной оценки хроматограмм, которые включали в себя измерение размеров пятен, были сделаны Фишером, Парсонсом и Холмсом в 1948 году для бумажной хроматографии [42]. Работа в этом направлении была продолжена в применении к тонкослойной хроматографии [43], и в 1968 г. Парда и Тратэр [44] предложили метод количественного анализа, основанный на

использовании эмпирического соотношения между площадью пятна и количеством содержащегося в нем вещества. Однако после работы Фишера и сотрудников развитие количественной ТСХ, в основном, пошло по пути, связанным с предварительным извлечением вещества из тонкого слоя и последующим определением его количества (так называемые элюционные методы). Далее, начиная с 1967 г., намечается тенденция перехода от элюционных методов к количественному анализу *in situ*, то есть непосредственно на тонком слое.

Теория денситометрического сканировании тонкослойных хроматограмм была рассмотрена в работе Боултона и Поллака, а также в работах Б.Г. Бельного, В.В. Нестерова, которые были пионерами в этой области в СССР [45].

Количественная ТСХ с использованием флуориметрии

Первая работа, в которой детально изучаются возможности использования явления флуоресценции для количественной ТСХ *in situ*, вышла в 1963 г. [46].

Радиометрическая количественная ТСХ

Если разделяют вещества радиоактивные, то их количественное определение проводят с помощью следующих методов: а) автораддиография, б) сканирование хроматограммы.

Метод автораддиографии заключается в том, что пленку, чувствительную к рентгеновскому излучению, накладывают на высушенную хроматограмму и выдерживают некоторое время, после проявления пленки анализируемые компоненты идентифицируются в виде пятен почернения. Второй метод количественного анализа связан со сканированием тонкослойных хроматограмм при одновременной регистрации интенсивности ионизирующего излучения [47,48].

Применение и перспективы развития ТСХ.

В Российской Федерации 20% анализов на основе жидкостной хроматографии осуществляется с помощью ТСХ.

В настоящее время ТСХ используется более чем в 1000 контрольно-аналитических лабораториях Российской Федерации, не считая исследовательских лабораторий Академии наук, вузов, и является основным методом анализа в многочисленных контрольно-аналитических лабораториях Минздрава, Наркоконтроля, Минсельхоза, Минпищепрома, Минюста, МВД, Минэкологии, химической и фармацевтической промышленности, во многих исследовательских институтах и ВУЗах России [49].

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Tsvet, «Physical Chemical Studies on Chlorophyll Adsorptions,» *Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft*, Vol. 24, 1906, pp. 316—323
2. Stahl E. «Pharmazie» 1956, Bd. 11, pp. 633—637.

3. А.А. Ахрем, А.И. Кузнецова. Тонкослойная хроматография. М.: Наука. 1964. 175с.
4. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1979. 343с.
5. Березкин В.Г., Бочков А.С. Количественная тонкослойная хроматография. Инструментальные методы. М.: Наука, 1980. 183с.
6. Высокоэффективная тонкослойная хроматография. Под редакцией А. Златкиса и Р. Кайзера. М.: Мир, 1979. 245с.
7. Беленький Б.Г., Ганкина Э.С., Литвинова Л.С., Рубан В.Ф., Малахова И.И. и др.
Состав для получения хроматографического слоя пластин ТСХ. Патент РФ № 1736541, 1993.
8. Беленький Б.Г., Е.А. Гурковская, Ю.Д. Коган, В.Д. Красиков. Тонкослойная хроматография в России. М. Наука. 2003. С.61—100.
9. Planar Chromatography 2003 / Modern Thin-Layer Chromatography. Camag. Muttenez, 2003. 44 h.; Chrom Book 2004. Merck. Darmstadt, 2004. 187 p.
10. R. Consden, A.H. Gordon, A.J.P. Martin, J. Planar Chromatogr. 38 (1944) 224—238.
11. J.G. Kircher, J.M. Miller, G.L. Keller. Anal. Chem. 23 (195) 420.
12. Березкин В.Г., Хрептова С.С., Кулакова Н.Ю.// ДАН. 2009. Т. 429. № 3. С. 343—346.
13. Berezkin V., Khrebtova S., Kulakova N., Chromatographia. 2010. V. 71. № 9-10. P. 907—911.
14. Красиков В.Д. Основы планарной хроматографии. СПб: ХИМИЗДАТ, 2005. 232 с.
15. Березкин В.Г., Закиров Н.С., Липавский В.Н., Кошеvníк М.А.// Доклады АН СССР, 1987, Т. 294, № 5. С. 1144—1145.
16. Березкин В.Г. Бузаев В.В.// Докл. АН 1996, Т. 347. № 4. С. 481—485.
17. Berezkin V.G, Buzaev V.V., J. Chromatography, A. 1997, v. 758, p. 125—134.
18. Березкин В.Г., Марданов Р.Г.// Известия АН. Серия химическая, 1998, № 10, С. 2075—2076.
19. Tyihak E., Minksovcis E., J. Planar Chromatogr. 1991. V. 4. P. 288—296.
20. R.L.M Synge. Disc Faraday Soc. (1949), №7, p. 164
21. V.G. Berezkin., E.F. Litvin, A.O. Balushkin, J.K. Rozylo, I. Malinowska. Chem. Anal. (Warzawa). 2005. V. 50. P.349—364.
22. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М., Издательство «Химия», 1978. 344 с.
23. Б.Г. Беленький, Э.С. Ганкина, М.Б. Тенников, Л.З. Виленчик.// ДАН СССР, 1976. Т. 281. № 5. С.1147—1149.
24. B.G. Belenkii, E. S. Gankina, V.N. Zgonnik, I.I. Malakhova and E.U. Melenevskaya, Journal of Chromatography. 1992. 609. 355—362.
25. Беленький Б.Г., Ганкина Э.С., Аниськова М.А., Аникина Т.Б., Красовский А.Н.// Биоорг. химия 1975, 1 (3):396—401.
26. Emilia S. Gankina, Irina I. Malakhova, Irina O. Kostiuk and Boris G. Belenkii, JPC, vol. 1, december 1988, p. 364—366

27. Irina I. Malakhova, Boris V. Tyaglov, Evgeny V. Degterev, Valery D. Krasikov, and Wladislaw G. Degtiar, JPC, 1996, vol. 9, p. 375–378.
28. Малахова И.И., Красиков В.Д., Дегтерев Е.В., Тяглов Б.В. Способ разделения и детектирования аминокислот. Патент РФ 2095808, 1997.
29. Тяглов Б.В., Дегтерев Е.В., Малахова И.И., Красиков В.Д., Помазанов В.В. Способ разделения аминокислот в биологических жидкостях. Патент РФ 2078342, 1997.
30. Гурковская Е.А. Определение молекулярных масс растительных белков методом гель-хроматографии в тонком слое. М., Издательство «Хлебпродинформ», 2011.
31. Гурковская Е.А., Грузинов Е.В., Петренко А.А. Колебательные процессы и конформация белковых молекул в тонкослойной гель-хроматографии. М., Издательство «Хлебпродинформ», 2012.
32. De Viries, Schultz G.P., Van Dalen E., J. Chromatogr. 1964. V. 13.
33. Strivatova S.P., Brushan R., Chauhan R.S., J. Liq. Chromatogr. 1985. V. 8. P. 571–574.
34. Волюнец М.П. Количественная тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. М.: Наука, 1993. 240 с.
35. Fritz J.S., Gjerde D.T. Ion Chromatography, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2009, 385 p.
36. Нестеренко П.Н., Джонс Ф., Полл Б. М. Техносфера. 2013. С. 312.
37. Малахова И.И., Беляев А.Н., Красиков В.Д., Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т.15. Вып. 6. С. 802–810.
38. В.Д. Красиков, И.И. Малахова, Н.И. Горшков, А.Н. Беляев, С.М. Старовров. Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 4. С.682–688.
39. Planar Chromatography 2003. Modern Thin-Layer Chromatography. Camag. Muttentz, 2003. 44 p.; Chrom. Book 2004. Merck. Darmstadt, 2004. 187 p.
40. E.F. Maksimova, E.G. Vlach, T.B. Tennikova, J. of Chromatogr., A, 1218 (2011) 2425–2431.
41. Rania Bakry, Gunther K., Dieudonne Mair, and Frantisek Svec, Anal. Chem. 2007. 79. 486–493.
42. Fisher, R. B., Parsons, D. S., and Morrison, G. A., Nature, 161, 764 (1948).
43. Cassidy H.G., Int Technique of Organic Chemistry. Vol.10, N.Y., Interact. Publ., 1957.
44. Purdy, J., and E. V. Truter: Analyst 87, 802 (1962).
45. Boulton A.A., Poliak V., J. Chrom., 45, 345 (1969).
46. Seller N., Werner G., Naturwiss., 50, 643 (1963).
47. Raveahill J.R., Janes A.T., J. Chrom., 26, 89 (1967).
48. Brauaeberg H., Osborn S.B., Anal. Chim. Acta, 84(1952).
49. Беленький Б.Г. Тонкослойная хроматография в России. Тез. докл. Рос-сийск. семина. «Применение ТСХ в экологии», М., 1995. С.23–27.

5.6. Ионная хроматография в СССР

Рыбакова Е.В.

Появлению ионной хроматографии как метода аналитической химии предшествовали теоретические и практические научные изыскания в ионообменной хроматографии, достижения хроматографического приборостроения и синтеза ионообменников [1,2]. История ионной хроматографии в СССР - это поучительный пример того, как усилиями нескольких выдающихся личностей и за очень короткий срок решались грандиозные задачи конструирования и производства сложной аналитической техники, разработки уникальных сорбентов, а также внедрения нового метода в повседневную практику сотен лабораторий большой страны. И решались эти задачи не бездумным копированием, не отверточной сборкой и не переклеиванием этикеток. Автору повезло быть свидетелем некоторых из описанных здесь событий, а также знакомой со многими из перечисленных здесь действующих лиц. Факты и подробности событий собраны, в том числе, из интервью с этими людьми.

Прежде чем изложить историю ионной хроматографии в СССР, начнем с истории появления этого метода в аналитической химии. Официально считается, что метод ионной хроматографии возник в 1975 году в США, когда появилась первая публикация в журнале *Analytical Chemistry* группы ученых (Small H., Stevens T.S. и Bauman W.O.) – «Новый метод ионообменной хроматографии с использованием кондуктометрического детектирования» [3]. В том же году в США только что созданная компания Dionex стала выпускать ионные хроматографы серийно. Однако автор метода – Хемисш Смолл (Hamish Small) ведет историю становления метода с 1955 года, с первых работ в этом направлении, которые и привели к появлению сначала подходящих сорбентов, потом оборудования, что и позволило заявить научной общественности о новом методе [4]. А тогда, в пятидесятые годы, группа инженеров, работающих в области ионообменной технологии в лаборатории физических исследований компании Dow (Мидленд, США), задумала распространить аналитическую хроматографию на неорганические соединения, отталкиваясь от предвидения, что хроматографический анализ смесей ионов когда-нибудь заменит множество методов «мокрой химии». Они полагали, что идеальным элюентом будет вода, а электропроводность – идеальной основой детектирования и измерения, поскольку она является универсальным свойством всех ионов в растворе. Однако сорбента, имеющего сродство к воде, не нашлось, и исследования затихли на какое-то время, но не прекратились совсем.

По словам Хемисша Смолла в конце 1971 года вместе с коллегами он предложил простое и гениальное решение, как кондуктометрическому детектору «разглядеть» ионы на фоне элюента. Ионообменный сорбент требует в качестве элюента растворы кислот или щелочей, которые обладают большой электропроводностью. Если перед детектором поставить другую колонку, которая удержит сильнопроводящие ионы элюента и превратит элюент в слабодиссоциированное соединение, то на его фоне становится возможным кондукто-

метрическое детектирование анализов. Такую колонку называли «подавитель» (suppressor), его задача – удалить ионы элюента перед детектором. Подавитель стал ключом концепции ионной хроматографии, и, одновременно, компонентом ионного хроматографа; функциональность и емкость подавителя влияет на воспроизводимость и чувствительность ионохроматографического определения. В конце семидесятых появился альтернативный вариант ионной хроматографии для разделения анионов без подавителя; ионообменная колонка напрямую соединялась с ячейкой кондуктометрического детектора. Однако из-за низкой чувствительности определения этот вариант не получил развития. В 1982 году Х. Смолл предложил использовать косвенное фотометрическое детектирование. В дальнейшем в ионной хроматографии стали также применять импульсное амперометрическое и другие варианты детектирования. В общей сложности Х. Смоллом лично или в сотрудничестве с коллегами сделано большое число инженерных изобретений для ионной хроматографии, он придумал новое направление – безреагентная ионная хроматография и даже способ как сделать воду элюентом для ионной хроматографии. Личность и изобретения Х. Смолла достойны отдельного рассказа.

Хотя высокоэффективная жидкостная хроматография включает и ионообменную и ионную хроматографию, существует ряд отличий в практике этих методов. По механизму разделения ионообменная и ионная хроматография основываются на различиях в сродстве ионов к ионообменному сорбенту (ионообменнику). Оба метода служат для разделения веществ ионной природы. И во избежание путаницы с терминологией, следует пояснить, что по действующей классификации IUPAC [5] ионной хроматографией принято называть ионообменную хроматографию на высокоэффективных колонках с частицами сорбента малого диаметра. Современное определение ионной хроматографии, принятое в научных кругах, звучит так: ионная хроматография – это раздел высокоэффективной жидкостной хроматографии для разделения и идентификации веществ, способных при определенных условиях образовывать ионы или реагировать с другими веществами, образуя соединения ионного характера. Ионная хроматография применяется для опреде-



Рис. 5.6.1 Ю.А. Золотов

ления анионов неорганических и органических кислот, катионов щелочных и щелочно-земельных металлов, аммония, а также ряда неорганических и органических соединений ионного характера, таких как анионные и катионные комплексы, амины, углеводы, аминокислоты и др.

С чего же все началось в СССР? Несмотря на железный занавес между Советским Союзом и западным миром, научные связи и обмен идеями советских и зарубежных ученых не прерывались – не все, но некоторые выдающиеся советские ученые имели возможность выезжать за границу, участвовать в международных конференциях, посещать выставки и общаться с научной общественностью всего мира.

Так, в 1979 году в Питсбургской конференции (Pittcon), которая проходила в Кливленде (США, штат Огайо), участвовал Юрий Александрович Золотов, заместитель директора Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (МГУ), доктор химических наук, в будущем академик. На этой конференции был представлен один из первых докладов по ионной хроматографии. Этот метод показался Ю.А. Золотову перспективным и интересным, и он решил развернуть работы по этому методу в СССР. Он организовал группу по ионной хроматографии в МГУ, поручив развивать новый метод Олегу Алексеевичу Шпигуну, в будущем профессору, доктору химических наук, чл.-корр. РАН. Фактически Ю.А. Золотов привез с Питсбургской конференции две папки с собранными им материалами по методам ионной хроматографии и проточно-инжекционному анализу – на выбор О.А. Шпигуну, каким методом заниматься. Олег Алексеевич выбрал ионную хроматографию и, по его словам, не жалеет об этом. О том, что буквально «влюбился в этот метод, как только узнал» говорят все, кто занимается ионной хроматографией, и автор не исключение из этого числа. В том же году в МГУ появился первый ионный хроматограф – это был прибор фирмы Dionex, США.

История его «появления» была поведана автору Игорем Александровичем Ревельским. «Мною [И.А. Ревельским] совместно с группой сотрудников и Специального конструкторского бюро АН Эстонской ССР было проведено исследование, в результате которого была разработана система микрокулонометрического детектирования, включавшая проточный реактор, микрокулонометрическую ячейку и микрокулонометр. Система была предназначена для высокоселективного и высокочувствительного определения общего содержания F-, Cl-, Br-, I-, S-, P- и N- органических соединений в органических и водных растворах. Она также была предназначена для детектирования компонентов смесей, выходящих из газового хроматографа, конвертируемых при высокой температуре в атмосфере водорода до HF, HCl, HBr, HI, H₂S, PH₃ и NH₃. Результаты этой разработки были оформлены в качестве кандидатской диссертации Аавик Х.Э., которая должна была защищаться в одном из институтов в Москве. Наряду с достоинствами разработанной системы (высокая селективность и чувствительность) было существенное ограничение – невозможность одновременного и отдельного определения продуктов конверсии, соответствующих заданным элементам». Эта задача могла быть решена при использовании ионной хроматографии на ионном хроматографе, но в нашей стране такой прибор не выпускали. Усилиями И.А. Ревельского ионный хроматограф Dionex был куплен, о защите кандидатской диссертации Аавик Х.Э. в ГЕОХИ он договорился с Ю.А. Золотовым, там же было решено установить ионный хроматограф. «Ионный хроматограф был установлен наладку в ГЕ-



Рис. 5.6.2. И.А. Ревельский

Результаты этой разработки были оформлены в качестве кандидатской диссертации Аавик Х.Э., которая должна была защищаться в одном из институтов в Москве. Наряду с достоинствами разработанной системы (высокая селективность и чувствительность) было существенное ограничение – невозможность одновременного и отдельного определения продуктов конверсии, соответствующих заданным элементам». Эта задача могла быть решена при использовании ионной хроматографии на ионном хроматографе, но в нашей стране такой прибор не выпускали. Усилиями И.А. Ревельского ионный хроматограф Dionex был куплен, о защите кандидатской диссертации Аавик Х.Э. в ГЕОХИ он договорился с Ю.А. Золотовым, там же было решено установить ионный хроматограф. «Ионный хроматограф был установлен наладку в ГЕ-

ОХИ и успешно прошёл испытания. У сотрудника ГЕОХИ, выделенного для работы на нём, он особого интереса не вызвал. Тогда Ю.А. Золотов спросил меня, не можем ли мы переместить прибор на кафедру аналитической химии химфака МГУ, где к нему было бы другое отношение. Я пошёл на некоторый риск (прибор официально был установлен специалистом фирмы в ГЕОХИ) и согласился. После перемещения прибора на кафедру Ю.А. Золотов назначил ответственным О.А. Шпигуна» [6]. Игорь Александрович Ревельский в тоже время перешел работать на кафедру Аналитической химии в МГУ. Ионная хроматография продолжала занимать часть его научных интересов. Так им были разработаны способы определения суммарного содержания F-, Cl-, Br-, I-, S- и P- органики в водных и органических растворах на уровне 10^{-9} - $10^{-8}\%$, основанные на высокотемпературной окислительной конверсии, абсорбции продуктов конверсии на содержание анионов, соответствующих определяемым элементам, методом ионной хроматографии. По его мнению, «эти способы позволяют по-новому решать задачи эколого-аналитического контроля благодаря возможности быстрого скрининга проб на содержание всех (заданных и неизвестных) галоген-, серу- и фосфорорганических соединений, которые относятся к опасным загрязнителям».



Рис. 5.6.3 О.А. Шпигун

С конца 1979 года, с появлением ионного хроматографа в Московском университете, была развернута научная и методическая работа по ионной хроматографии. Поначалу основным препятствием было отсутствие в СССР эффективных ионообменных сорбентов для аналитической хроматографии. Но в 1980 году Ю.А. Золотов, будучи в США, посетил фирму Dionex, получил в дар сорбенты для разделения анионов, на которых и начались первые научные исследования по ионной хроматографии.

Но Ю.А. Золотов не ограничился только организацией нового научного направления на кафедре аналитической химии МГУ. Как человек, мыслящий государственно, он справедливо полагал, что метод ионной хроматографии нужно внедрять в лаборатории, а для этого необходимо наладить производство приборов. Ведь очевидно: чтобы инструментальный хроматографический метод стал широко применяться в практике лабораторий и получил развитие, необходимо,

чтобы сложился определенный ансамбль из оборудования, сорбентов и теоретического обоснования хроматографических процессов. В тот момент для ионной хроматографии практически ничего из перечисленного, кроме, разумеется, теоретических изысканий, в СССР не было. Но было самое главное - люди, способные оценить возможности метода и его востребованность в аналитической практике и создать все необходимое для его применения и совершенствования.

Чтобы перейти к следующему поворотному моменту, сделаем отступление и расскажем об аналитическом приборостроении в СССР, поскольку без серийного производства отечественных ионных хроматографов дальнейшей истории просто не было бы.

Шестидесятые-восемидесятые годы прошлого столетия можно считать «золотым веком» аналитического приборостроения и автоматизации в СССР. Именно тогда разрабатывали и производили серийно отечественные хроматографы. Уникальность этого факта, возможно, не очевидная молодому поколению, в том, что производство сложных аналитических приборов в большом ассортименте и небольшими сериями было чрезвычайно трудной задачей для планового хозяйства. Советская промышленность была ориентирована в основном на масштабное производство. Уникальные приборы разрабатывали в конструкторских бюро или в службах КИПиА предприятий, но до широкого потребителя они доходили чрезвычайно редко, поскольку изготавливали их для своих нужд и часто в единственном экземпляре. Поэтому серийное аналитическое приборостроение было сконцентрировано в нескольких научно-производственных объединениях, среди которых важное место принадлежит НПО «Химавтоматика» [7]. Созданное в 1949 году как КБ автоматики, и впоследствии ставшее НПО «Химавтоматика», оно с 1965 года находилось в ведении Министерства химической промышленности и включало несколько опытно-конструкторских бюро (ОКБА), одним из которых было Дзержинское ОКБА (ДОКБА). Этот филиал занимался автоматизацией технологических процессов химических производств, созданием и обеспечением предприятий химической промышленности специальными средствами автоматизации. Благодаря выдающимся специалистам, инженерам и ученым, ДОКБА играло ключевую роль в отечественном приборостроении для всех видов хроматографии. Длительное время и на разных должностях работал Владимир Ильич Калмановский, д.т.н, профессор, член Научных советов РАН по аналитической химии и по хроматографии. Владимир Ильич - талантливый изобретатель, метролог, методист и педагог, много сделавший для развития газовой хроматографии и метрологического обеспечения хроматографических измерений. Начиная с 1959 года, в ДОКБА под руководством и при непосредственном участии Якова Ивановича Яшина, в будущем доктора химических наук, профессора, были разработаны десятки моделей сначала газовых, а позднее жидкостных и ионных хроматографов, были изготовлены и внедрены десятки тысяч этих приборов в разные отрасли промышленности, науки и техники. Я.И. Яшин член бюро Научных советов РАН по аналитической химии и по хроматографии, лауреат Государственной премии СССР и Государственной премии РСФСР, награжден орденом Дружбы народов. И это, разумеется, далеко не полный список выдающихся сотрудников ДОКБА.



Рис. 5.6.4 Я.И. Яшин

Вернемся к идее Ю.А. Золотова внедрить метод ионной хроматографии «в массы». Ключевую роль в этом сыграл один в своем роде уникальный семинар. С 1981 года стали проводиться ежегодные совместные семинары Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР (ГЕОХИ) и НПО «Химавтоматика». Идея таких встреч приборостроителей и ученых принадлежала одному из сотрудников НПО «Химавтоматика», в будущем профессору Александру Александровичу Попову. Семинары продолжались до распада Советского Союза. Открывали их директор ГЕОХИ и Юрий Михайлович Лужков, который до 1986 года был директором НПО «Химавтоматика». Вот на первом таком семинаре, в феврале

1981 года, который проходил в пионерском лагере «Березка» под Загорском (ныне Сергиев Посад), Ю.А. Золотов предложил разработать отечественный ионный хроматограф. Там же было принято решение и подготовлена межотраслевая программа развития ионной хроматографии в СССР. Программа включала: разработку ионного хроматографа (поручили НПО «Химавтоматика»), получение сорбентов (ГЕОХИ) и научные исследования (Химический факультет МГУ). И работа «закипела» уже в трех направлениях [8].

Дзержинскому ОКБА поручили сделать опытный образец ионного хроматографа. Поначалу он был далек от совершенства – собирали «из того, что было», некоторые ключевые элементы пришлось буквально изобретать – были созданы головки насоса и ячейки кондуктометрического детектора уникальной конструкции, что-то заимствовали. Нельзя не отметить роль талантливых инженеров-конструкторов ДОКБА Михаила Ивановича Ткачева и Владимира Александровича Уланова. Технические проблемы решали как внутри ДОКБА, так и в сотрудничестве с другими участниками программы. И с поставленной задачей справились – первой серийной моделью стал ионный хроматограф «Цвет-3006». Дальнейшая модернизация насоса позволила сделать в тот момент самый компактный в мире, к тому же переносной ионный хроматограф ХПИ-1.



Рис. 5.6.5. Ионный хроматограф ХПИ-1

В общей сложности в советское время в ДОКБА разработали несколько моделей ионных хроматографов: «Цвет-3006», «Цвет-3007», ХПИ-1. Позднее появились «Цвет-3006М» и двухканальный ионный хроматограф «Цвет-403». Все модели проходили государственные приемочные испытания и выпускались серийно [9]. В первых же публикациях Я.И. Яшина, В.И. Орлова с коллегами о технических характеристиках отечественных ионных хроматографов отмечались широкие возможности метода для экологических исследований природных вод, воздуха и осадков, для применения на химических производствах, в энергетике, медицине, в пищевой промышленности, в агрохимии и других отраслях. Но в качестве разделяющих колонок и подавителей поначалу использовали колонки зарубежного производства за неимением подходящих отечественных сорбентов [10].

В СССР промышленную ионообменную хроматографию широко применяли для водоподготовки. Однако соответствующие ионообменники не подходили для использования в аналитических целях – разделение длилось часами и не было достаточно эффективным. Учитывая этот факт, первичной задачей для массового производства ионных хроматографов и их применения стала разработка высокоэффективных сорбентов низкой емкости. Напомним, что ГЕОХИ было поручено разработать ионообменники для отечественных ионных хроматографов. Ответственность за эту работу взяла лаборатория сорбционных процессов под руководством д.х.н., профессора Марка Моисеевича Сенявина. Главным направлением научной деятельности М.М. Сенявина были исследования закономерностей ионного обмена (равновесия, кинетики и динамики) для одно- и многокомпонентных систем. Впоследствии его теоретические разработки в области ионного обмена легли в основу теории ионной хроматографии. М.М. Сенявин поддержал идею Ю.А. Золотова по развитию ионной хроматографии и поручил заняться этим методом, в первую очередь сорбентами, Анатолию Михайловичу Долгоносову, в будущем доктору химических наук, профессору.



Рис. 5.6.6 А.М.Долгоносов и ионный хроматограф ЦВЕТ-3006

Поначалу А.М. Долгоносов исследовал и отобрал из опытных и серийных отечественных сорбентов, в том числе и неорганических, наиболее подходящие для аналитической ионной хроматографии. К сожалению, они оказались не пригодны из-за большой ионообменной емкости и малой эффективности разделения. Но работа была не напрасна, поскольку Анатолию Михайловичу пришла идея не синтезировать сорбент с нуля, а уменьшить емкость серийного сорбента, «вытравливая» избыточные функциональные группы. Поскольку добиться от сорбента необходимой для аналитической хроматографии эффективности разделения можно только уменьшив долю функциональных групп на его поверхности и сосредоточив их в малом объеме. В результате экспериментов с отечественными сорбентами, а также математического моделирования процессов их деструкции, А.М. Долгоносов предложил и, по его словам, в 1982-83 годах создал первые центрально-локализованные сорбенты САВ (сульфированный анионит высокоосновный). Он отработал способы синтеза таких сорбентов из анионообменников на полимерной основе с использованием матриц с разной степенью сшивки [11]. Позднее появились сорбенты, которые стали выпускаться серийно (анионообменники и катионообменники марки КанК), они поставлялись пользователям в комплекте с отечественными ионными хроматографами. На базе исследования равновесий и кинетики ионного обмена на различных сорбентах А.М. Долгоносов разработал математическую модель и создал программный продукт для моделирования и оптимизации хроматографического анализа смесей ионов на фабричных сорбентах разной структуры зарубежных и отечественных производителей. Также был создан ряд высокоселективных методик определения анионов и катионов, основанных на биполярности сорбентов КанК. А.М. Долгоносным, М.М. Сенявиным и И.Н. Волощиком в 1993 году была опубликована монография. В ней обобщена современная теория ионного обмена и ионной хроматографии, представлены принципы математического моделирования условий проведения ионохроматографического разделения, описаны центрально-локализованные сорбенты и многочисленные способы их применения [12].



Рис. 5.6.7 Ю.Л. Халдна

Примерно в то же время (начало восьмидесятых), независимо от ГЕОХИ, в Эстонии, в Тартуском государственном университете под руководством д.х.н. Юло Леховича Халдна уже разрабатывали ионообменные сорбенты. Патент на способ получения ионита для хроматографии был опубликован в 1982 году, но приоритет заявлен в 1980, видимо, тогда началась разработка технологии получения анионообменников низкой емкости. Примечательно, что, по описанию патента, за основу сорбента была взята рыболовная капроновая нить, на поверхность которой приклеивали тонкодисперсную фракцию ионита АВ-17 [13]. По хоздоговору с ДОКБА от 1985 г. группой из Института химии АН ЭССР под руководством Ю.Л. Халдна была разрабо-

тана технология производства анионообменника на основе готового сорбента Сферон 100000 (Ляхема, Чехословакия), представлявшего собой сополимер оксиэтилметакрилата с этилендиметакрилатом, на поверхность которого наклеивали водорастворимый ионообменник ВА-2 (Латвийская ССР, НПО «Биолар») при помощи раствора нитроцеллюлозного клея АГО (химкомбинат «Флора», Таллин) в 96% этиловом спирте [14]. В результате в Эстонии было организовано серийное производство, и вскоре анионообменник – ХИКС-1 – стал самым популярным для ионной хроматографии. Ю.Л. Халдна и его коллеги в Тартуском университете разрабатывали и регулярно публиковали большое число методик для ионной хроматографии. Они же впервые ввели в практику применение ионной хроматографии для санитарного контроля. Так, в СЭС города Тарту с 1983 года стали использовать ионную хроматографию для определения анионов в водах и пищевых продуктах, и с 1984 года совместно с Тартуским университетом регулярно публиковать статьи с новыми методиками. Так, они разработали методику определения кислых газов в воздухе и осадках, методики определения органических кислот в биологических объектах и многие другие [15].

Справедливости ради, отметим, что, несмотря на налаженное производство сорбентов для ионной хроматографии, фабричное изготовление готовых колонок так и не было обеспечено. Пользователи получали сорбенты в стеклянных банках и пустые металлические корпуса колонок разной длины вместе с приспособлением для их набивки. В результате качество работы колонки сильно зависело от умения пользователя их правильно набить. Разделение «гуляло» от вкола до вкола и от колонки к колонке. Это серьезно портило репутацию метода и для нормальной работы хроматографов лаборатории часто вызывали «наладчиков». Стала очевидна огромная важность подготовки грамотных хроматографистов для успешного развития метода.

ДОКБА вел «штучную» подготовку специалистов по хроматографии по мере поставок ими ионных хроматографов потребителям и реализации специальных программ внедрения метода в производство, также в Дзержинске действовали курсы повышения квалификации. Поясним смысл, который вкладывали в то время в термин «внедрение» прибора или метода. Это был целый комплекс мероприятий, включающий этапы: «пуско-наладочные работы», а также «постановка методики». Прибор не просто включали в сеть и показывали, как на нем работать, а «запускали» и затем «налаживали» его работу. Выполняли такие задачи «методисты» и «наладчики» - высококвалифицированные инженеры, которые могли не только научить пользователя хроматографии, но и «доработать прибор» под специфические аналитические задачи. «Постановка методики» включала подбор хроматографических условий разделения, «отработку» процедур отбора и подготовки проб к анализу, даже «разработку» дополнительных приспособлений к хроматографу, например, пробоотборников, поглотителей газов и т.п. Эти работы могли длиться неделями и даже месяцами. Так, в процессе «наладки», пользователь получал необходимые знания и умения, и уже сам активно участвовал в «доработке» прибора и «разработке» методик для него.

Если говорить о системной подготовке специалистов по ионной хроматографии, как говорится, на государственном уровне, то в этом деле самым главным был и остается Московский университет.

Немного предыстории про хроматографию в МГУ. Первые исследования по хроматографии и поверхностным явлениям, лежащим в основе адсорбции, были выполнены в послевоенный период профессором А.В. Киселевым в лаборатории адсорбции кафедры физической химии. Впоследствии здесь в начале 60-х годов развернулись работы по газовой хроматографии. С середины 50-х годов ионным обменом на Химическом факультете МГУ занимались в лаборатории стабильных изотопов на той же кафедре. Здесь его использовали не для анализа, а для разделения и сорбции. На кафедре аналитической химии также занимались вопросами ионообменного разделения и сорбции различных элементов, которые использовались в промышленности в качестве полупроводниковых материалов. Эти исследования проводила научная группа под руководством академика Ивана Павловича Алимарина. И.П. Алимарин был активным пропагандистом достижений аналитической химии и заражал этим энтузиазмом своих учеников. В 1978 году на кафедру аналитической химии пришел Юрий Александрович Золотов, и И.П. Алимарин передал ему группу О.А. Шпигуна, в тот момент к.х.н. Так была образована группа по ионной хроматографии. В нее также вошел Олег Николаевич Обрезков, в будущем д.х.н., и аспирантка Лидия Бубчикова, потом еще Игорь Николаевич Волощик. Со временем, когда добавились другие хроматографические методы, из этой научной группы была образована лаборатория хроматографии, которую возглавил О.А. Шпигун.



Рис. 5.6.8 О.Н. Обрезков

В первые годы в этой лаборатории задачи в области ионной хроматографии были: разделить ионы определенной группы, заряда, одинаковой природы, комплексы ионов различных элементов. А также исследовали механизмы разделения этих ионов, влияние различных факторов (температуры, состава элюента и проч.) на ионохроматографическое разделение. Применяли различные схемы разделения, детектирования, элюирования, использовали дериватизацию, варианты с последовательным и параллельным разделением, предлагали новые элюенты (аминокислоты и др.). Позднее акцент сместился на поиски селективных сорбентов и способов их производства из доступных матриц (силикагеля и полимерных смол), а также на непосредственный синтез ионообменников, изучение их свойств и применение для анализа различных объектов [16].

Возвращаясь к вопросу подготовки хроматографистов, отметим, что на кафедре студенты (спецкурс) и аспиранты слушали лекции по ионной хроматографии, выполняли курсовые, дипломные и аспирантские работы. Позже, когда появились отечественные ионные хроматографы, на них студенты выполняли работы в практикуме. Это был единственный вуз в Советском Союзе, который выпускал

специалистов по ионной хроматографии и, уже работая в других организациях, они распространяли и развивали метод, и заражали энтузиазмом других.

Мощным толчком к популяризации метода стала первая статья по ионной хроматографии Ю.А. Золотова и О.А. Шпигуна, вышедшая в 1982 году в журнале «Заводская лаборатория» – «Ионная хроматография - метод быстрого и избирательного определения ионов» [17]. Самому широкому кругу химиков и просто интересующимся этой наукой ионная хроматография предстала со страниц научно-популярного журнала «Химия и жизнь» в 1989 г. [18]. Затем вышла монография Ю.А. Золотова и О.А. Шпигуна «Ионная хроматография в анализе вод» (сначала на английском языке, затем на русском) [18], ставшая настольной книгой для аналитических лабораторий, поскольку содержала и теоретические основы метода, и описание конструкции, и принципы работы ионного хроматографа, а также примеры применения метода. С появлением этой книги метод вошел в массовую практику при анализе объектов окружающей среды, а также технологических вод в атомной промышленности. Он остается лучшим для анализа анионов, и ему до сих пор нет конкурентов.

Большую роль в популяризации ионной хроматографии сыграл Я.И. Яшин с коллегами. Они взяли на себя задачу не просто производства ионных хроматографов, но и внедрение их на промышленных предприятиях химического, фармацевтического и военно-промышленного комплексов. Для этого разрабатывались и внедрялись методики анализа различного типа вод, воздуха, выбросов предприятий и т.п.

Активным популяризатором применения ионной хроматографии в атомной промышленности стал Научно-исследовательский технологический институт имени А.П. Александрова (НИТИ им. А.П. Александрова) в лице Владимира Сергеевича Гурского, д.т.н. Первый ионный хроматограф в НИТИ появился в 1986 году по инициативе д.х.н. Леонида Николаевича Москвина, в то время начальника отдела химико-технологических и материаловедческих исследований НИТИ, а впоследствии зав. кафедрой аналитической химии химического факультета СПбГУ. С этого момента в НИТИ началась исследовательская работа по оценке возможностей ионной хроматографии для аналитического контроля анионного состава высокочистых технологических сред стеновых ядерных энергетических установок института. В НИТИ был накоплен опыт в области исследований электромембранных методов разделения и концентрирования для анализа высокочистой воды, поэтому сразу появилось несколько идей по совершенствованию техники ионохроматографического анализа. Так как в тот период интенсивно велся поиск использования потенциала оборонных предприятий, к которым относился НИТИ, в гражданской сфере, было решено попробовать приложить накопленный опыт аналитического контроля на атомных электростанциях. Так НИТИ в сотрудничестве с Институтом атомной энергии им. И.В. Курчатова, ВНИИНМ им. А.А. Бочвара и ВНИИАЭС разработали ряд методик для определения анионов, которые вошли в нормативные документы по контролю водно-химических режимов отечественных АЭС. С конца 80-х годов ионные хроматографы «Цвет-3006» начали эксплуатировать на АЭС, а ионная хроматография стала стандартным методом в отечественной энергетике.

В 1989 году МГУ совместно с ГЕОХИ организовал первую Всесоюзную конференцию по ионной хроматографии. На этой конференции были отмечены достижения ионной хроматографии, и намечены тенденции ее дальнейшего развития. К сожалению, развал Советского Союза сделал эту конференцию единственной.

Подведем итоги сделанного за довольно короткий промежуток времени с 1979 по 1991 годы, выделив следующие ключевые достижения.

- В 1982-83 годах появились первые отечественные высокоэффективные сорбенты для ионной хроматографии, причем один из них, не имеющий аналогов, тип центрально-привитых сорбентов.

- Приборостроение для ионной хроматографии сделало мощный рывок. К 1984 году отечественные ионные хроматографы были запущены в серию.

- Были изданы монографии, позволяющие химикам самостоятельно освоить метод и применять его для анализа различных объектов.

- Были разработаны методики, благодаря которым ионная хроматография стала классическим методом определения анионов в энергетике и исследованиях окружающей среды. Эти отрасли до сих пор остаются самыми активными пользователями ионных хроматографов.

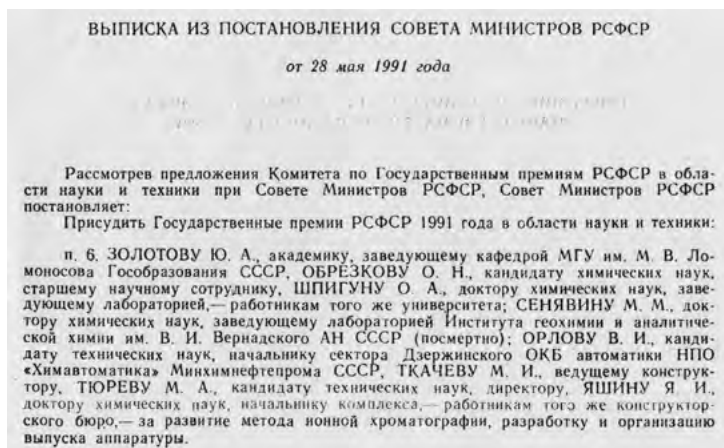


Рис. 5.6.9. Постановление о присуждении Государственной премии

Работы в области ионной хроматографии были оценены государством в 1991 году присуждением Государственной премии РСФСР в области науки и техники «За развитие ионной хроматографии». Премия была вручена Ю.А. Золотову, О.А. Шпигуну, О.Н. Обрезкову, М.М. Сенявину (посмертно), Я.И. Яшину, В.И. Орлову, М.И. Ткачеву и М.А. Тюреву. Очень жаль, что в список лауреатов не попали все активные участники этого проекта, разработчики метода, сорбентов и оборудования. Это была последняя премия РСФСР, Советский Союз распался, но история ионной хроматографии на его территории не прервалась. Метод развивается в Российской Федерации, появляются новые отечественные приборы и сорбенты. А главное, метод ионной хроматографии увлекает новых ученых и практиков, публикуются научные статьи, методики и технические разработки, проводятся семинары и конференции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбакова Е.В. История создания ионообменной хроматографии как метода аналитической химии // ЖАХ. 2019, Т. 74, № 9, С. S48–S56.
2. Рыбакова Е.В. Развитие ионообменной хроматографии как метода аналитической химии // ЖАХ. 2019, Т. 74, № 9, С. S57–S70.
3. Small H., Stevens T.S., Bauman W.O. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection // Analytical Chemistry 1975. V. 47. N 11. P. 1801–1809.
4. Striegel A.M. Hamish Small: Experimenter Extraordinaire // LCGC. 2015. V. 33. Issue 10. P. 776–781.
5. Nomenclature for Chromatography (IUPAC Recommendations, 1993) // Pure and Appl. Chem. 1993. V. 65, N 4. P. 819.
6. Личное сообщение И.А. Ревельского автору 06.06.2017.
7. Антология «Строители России XX–XXI вв.». Том «Химический комплекс». М.: Мастер. 2008.
8. Золотов Ю.А. Записки научного работника. Изд. 2. М.: ЛЕНАНД. 2015.
9. В.И. Орлов, Я.И. Яшин. Отечественные ионные хроматографы // Ученые записки Тартуского Государственного Университета. 1989. Вып. 844.
10. Аратскова А.А., Орлов В.И., Яшин Я.И. Аналитические возможности ионного хроматографа Цвет-3006 // Журнал аналитической химии. 1987. Т. 17. Вып. 2. С. 365–369.
11. Долгоносков А.М. Ионная хроматография на центрально-привитом анионообменнике // Журнал физической химии. 1984. т. 58. №8. С. 1989–1991.
12. Долгоносков А.М., Сениявин М.М., Волощик И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография. М.: Наука. 1993.
13. А.С. 927820 СССР. Способ получения ионита для хроматографии / Ю.Л. Халдна, А.Э. Аниязлы: №2977388/23–05; заявл. 02.09.80; опубл. 15.05.1982. Бюллетень №18, 2 с.
14. Ю.Л. Халдна, К.Э. Уров. Разработка рецептуры и технологии синтеза сорбентов для ионной хроматографии (заключительный отчет). Институт химии ЭССР, Таллин. 1985. 18с.
15. Ученые записки Тартуского Государственного Университета. 1986. Вып. 743.
16. Zatirakha A. V., Smolenkov A. D., Shpigun O. A. Preparation and chromatographic performance of polymer-based anion exchangers for ion chromatography: a review // Analytica Chimica Acta. 2016. 904. P.33–50.
17. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография – метод быстрого и избирательного определения ионов // Заводская лаборатория. 1982. Т. 48. №9. С. 4–14.
18. Золотов Ю.А., Обрезков О.Н. (22) Ионная хроматография // Химия и жизнь, 1989, №06. С.22–27.
19. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. М.: МГУ, 1990. 197с.

5.7. Поликапиллярные колонки. От первых опытов до наших дней

Сидельников В.Н.

Первые поликапиллярные колонки (ПКК) были разработаны в конце 1970-х годов и позволили значительно повысить экспрессность и чувствительность анализа, выполняемого методом газовой хроматографии. В период подготовки к Олимпиаде-80 Постановлением правительства от 22 мая 1974 года Институту прикладной физики в Новосибирске было поручено создание приборов для поиска скрытых закладок взрывчатых веществ (ВВ). Одно из направлений данной работы предполагало разработку быстродействующих портативных хроматографов для определения маркеров ВВ в воздушной среде, другими словами, приборов для определения скрытых закладок ВВ «по запаху». Для начала работ в 1975–1976 годах старший научный сотрудник института Владимир Прокопьевич Солдатов был направлен на курсы повышения квалификации по хроматографии в ИПК Минхимпрома СССР в г. Дзержинске Горьковской области, где познакомился с Яковом Ивановичем Яшиным.

Создаваемый хроматограф для обнаружения скрытых закладок ВВ необходимо было оснастить колонкой, позволяющей уменьшить время разделения до 10–20 с. Уже в то время стало понятно, что экспрессные разделения возможны с использованием капилляров малого диаметра (порядка нескольких десятков микрон) или насадочных колонок с зернами сорбента диаметром того же порядка. Но количество пробы, которое можно ввести в такой капилляр, чрезвычайно мало. В противном случае капилляр перегружался и переставал делить анализируемую смесь. В то же время, малый размер зерна в насадочных колонках приводил к очень большому перепаду давления. Вернувшись в Новосибирск после прохождения курсов, В.П. Солдатов прекрасно понимал те трудности, с которыми ему придется столкнуться при решении поставленной задачи.

В то время в аналитической лаборатории Института катализа СО АН СССР существовала группа, имеющая как опыт работы с капиллярными и насадочными колонками, так и навыки по их изготовлению, которой заведовал Владислав Вениаминович Малахов. В группе хроматографии работали два научных сотрудника – Любовь Яковлевна Гаврилина, Валентина Ивановна Жейвот и инженер Ольга Александровна Емельянова. Их упорная работа по ускорению хроматографического анализа с использованием капиллярных и насадочных колонок привела лишь к небольшому уменьшению времени анализа. Стало ясно, что необходимо искать принципиально новые подходы к ускорению процесса разделения.

В монографии «Газовая хроматография» [1] В.П. Солдатов обнаружил то, что в дальнейшем привело его к решению проблемы экспрессного разделения: «Недостатки капиллярной хроматографии (малая величина пробы, приводящая к высоким требованиям к дозатору и к детектору, и малые значения КС) могут быть в принципе устранены, если будет создана система параллельных капилляров. Однако неизбежная неоднородность их геометрических характеристик приведет к

различным значениям скорости газа-носителя и, следовательно, к дополнительному размыванию. Для устранения этого капилляры должны быть сопряжены». Казалось бы, нужно совсем немного: сделать этот самый пакет капилляров и нанести неподвижную фазу на их внутреннюю поверхность. Основоположник капиллярной хроматографии Марсель Голей (M.J.E. Golay) признавал возможность использования системы капилляров в качестве быстродействующей препаративной колонки [2, 3]. В 1970 годах – до того, как поликапиллярная колонка была создана – в научной периодике можно было найти несколько неуспешных предложений о том, каким должен быть пакет капилляров [4–7].

В результате поисков подходящей технологии изготовления поликапилляров был найден завод «Гран» в г. Орджоникидзе (ныне Владикавказ). Первые полученные там пакеты вскоре были привезены в Новосибирск. Но оказалось, что они очень непрочные. В.В.Малахов, будучи на этом заводе, предложил покрыть капилляры несколькими слоями легкоплавких штабиков – стеклянных цилиндров, близких по габаритам капиллярам, но без внутреннего отверстия. Предполагалось, что штабики закроют сверху капилляры многоканальной трубки и при нагреве придадут этой трубке механическую прочность, образовав прочную оболочку. Такое предположение себя полностью оправдало. В результате получилась именно такая многоканальная трубка, которая в настоящее время используется для ПКК. Вот как выглядит эта многоканальная трубка под микроскопом (рис.5.7.1).



Рис.5.7.1. Микрофотография поперечного среза многоканальной трубки. Число капилляров в пакете – 1375, диаметр капилляра – около 40 мкм: а) общий вид; б) капилляры ПКК при увеличении. Фото из канд. дисс. Патрушева Ю.В. [8]

В течение 1977–1978 годов осуществлялись многочисленные безрезультатные попытки превратить многоканальные трубки в колонки. В 1979 году я работал в этой же аналитической лаборатории Института катализа, где освоил капиллярную газовую хроматографию и научился наносить неподвижную жидкую фазу (НЖФ) динамическим методом на стеклянные и металлические капилляры, то есть готовить капиллярные колонки. Я познакомился с В.П. Солдатовым и младшим научным сотрудником Института прикладной

физики Александром Иннокентьевичем Овечкиным. Они ввели меня в курс проблем и обещали всяческое содействие в решении задачи создания ПКК. Прежде всего, вместо вклеивания концов ПКК в трубки для включения в хроматографический тракт, как это делали ранее, я предложил сделать разборные соединения, позволяющие легко соединять ПКК посредством уплотнения с металлическими капиллярами. Затем, рассмотрев все эксперименты, которые делали мои предшественники, сообразил, что их проблемы заключались в медленной регистрации хроматограмм. 13 декабря мной была получена первая и довольно быстрая хроматограмма с использованием пакета капилляров (рис.5.7.2). В этот период за колонками закрепилось название "поликапиллярные", которое и применяется в настоящее время.

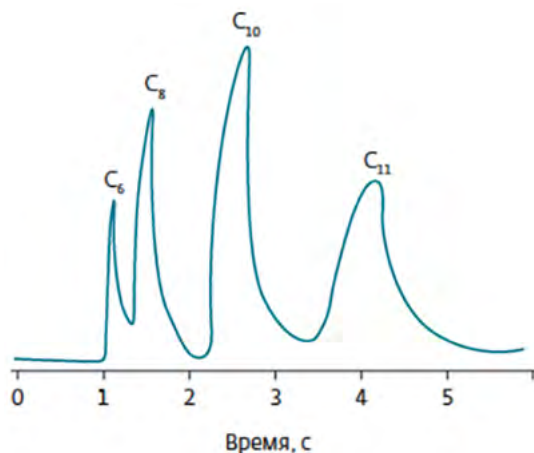


Рис.5.7.2. Первая хроматограмма, полученная 13.12.1979г. с использованием пакета капилляров (поликапиллярная колонка). НЖФ – сквалан, нанесение динамическим методом. $T=90^{\circ}\text{C}$, поток носителя (He) 50 мл/мин. Длина колонки ≈ 50 см. Форма пиков обусловлена спецификой самописца Н-3886П (хроматограмма из лабораторного журнала автора)

В это же время А.И.Овечкин произвел расчет формы пика для ПКК и показал, что высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), для ПКК зависит от дисперсии сечений капилляров пакета и определяется следующим соотношением:

$$H = H_0 + \Delta_s^2 \times L, \quad (1)$$

где H – высота, эквивалентная теоретической тарелке для ПКК; H_0 – ВЭТТ для среднего по распределению капилляра пучка; L – длина колонки; Δ_s – относительная дисперсия распределения капилляров по сечениям. С учетом (1) число теоретических тарелок, реализующихся на данной длине L , может быть рассчитано из общепринятого в хроматографии соотношения:

$$N = \frac{L}{H} = \frac{L}{H_0 + \Delta_s^2 L}. \quad (2)$$

Из (2) следует, что при увеличении длины ПКК число теоретических тарелок стремится к определенному пределу:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} N \max = \frac{1}{\Delta_S^2}. \quad (3)$$

Таким образом, с увеличением длины колонки ее эффективность приобретает фиксированное значение, которое определяется только дисперсией капилляров по их сечениям. Это свойство – одно из важнейших для ПКК. К всеобщему удивлению, оказалось, что формула (1) хорошо работает и полностью совпадает с экспериментальными данными. По результатам данной работы, в 1980 году был написан первый патент на реально работающую ПКК, который был опубликован лишь после распада СССР [9].

Первые ПКК со скваланом были приготовлены динамическим методом, то есть путем проталкивания пробки неподвижной жидкой фазы через капилляры ПКК с помощью избыточного давления, приложенного к одному из концов колонки. Этот метод не приводил к воспроизводимым результатам при изготовлении колонок, поэтому в начале 80-х годов был использован статический метод высокого давления, который к тому времени уже был разработан для получения капиллярных колонок [10]. Следует отметить, что в реализации данного метода на ПКК мне помогли Александр Семенович Елагин – инженер аналитической лаборатории и сотрудник нашей лаборатории Виктор Алексеевич Уткин. Эффективность приготовленных колонок была невелика – примерно 250–350 теоретических тарелок на колонку длиной 200 мм, но этого оказалось вполне достаточно для того, чтобы использовать такие колонки для экспрессного разделения целевых компонентов в специализированных анализаторах ВВ, предназначенных для обеспечения безопасности Олимпийских игр и массовых мероприятий в 1980 году в Москве.

В конце 1981 года все относительно молодые люди (до 33 лет), принимавшие участие в данном проекте, и я в их числе, получили Премию Ленинского комсомола (рис.5.7.3).



Рис.5.7.3. Чествование изобретателей поликапиллярных колонок в Президиуме СО Академии наук СССР по поводу получения Премии Ленинского комсомола, 1982 год

У тех, кто был причастен к созданию колонки, возникали различные идеи насчет того, как повысить ее эффективность. В результате длительных дискуссий был выработан подход к увеличению эффективности ПКК. Он был основан на предположении о необходимости создания таких способов нанесения НЖФ, при которых толщина ее пленки в каждом капилляре находится в функциональной зависимости от его диаметра. Если изготовить поликапиллярную колонку, где толщина пленки фазы в каждом капилляре разная - может произойти уменьшение разницы времен выхода из капилляров разного сечения, что уменьшит размывание пика на выходе из колонки и сделает пик узким, что в результате приведет к увеличению эффективности ПКК. Данный метод нанесения НЖФ в дальнейшем получил название самосогласованного.

К настоящему времени разработаны технологии нанесения фаз, приводящие к повышению эффективности колонок до значений, соответствующих 85% от теоретически возможной. Описание принципов и методов самосогласованного нанесения жидкой фазы, которые применял автор, можно найти в работах [11, 12, 13].

В 1983–1984 годах наш дружный коллектив распался. В.П.Солдатов перешел в только что образованный отраслевой отдел геофизического приборостроения КБ «Точмаш» (Отдел 72 Конструкторского бюро точного машиностроения, КБТМ) Министерства оборонной промышленности СССР при Институте геологии и геофизики Сибирского отделения Академии наук СССР, А.И.Овечкин остался в Институте прикладной физики. В это же время я, продолжая работать в аналитической лаборатории Института катализа СО АН СССР, стал усиленно писать кандидатскую диссертацию по поликапиллярным колонкам, которую в 1985 году защитил в ГЕОХИ АН СССР на совете у Б.Ф.Мясоедова. Это привело к тому, что каждый из коллективов рано или поздно пришел к своему пути повышения эффективности колонок.

В эти коллективы со временем пришли новые люди со своим пониманием ситуации, своими взглядами на развитие ПКК и своими амбициями. В Институт катализа в 1985 году пришел Анатолий Александрович Власов, а в 1986 году – Сергей Иванович Аборнев. В 72-й отдел Конструкторского бюро точного машиностроения (КБТМ) на работу были приняты Иван Иванович Науменко и Александр Петрович Арчаков, а позже и Александр Павлович Ефименко. В Институте прикладной физики тоже появились новые сотрудники: Ольга Александровна Милицына и Анатолий Семенович Горохов. Вот эти люди и продолжили дальнейшую работу в области газожидкостной поликапиллярной хроматографии, и каждая из этих команд внесла свой вклад в развитие метода поликапиллярной экспрессной хроматографии.

Поскольку результаты работ в то время не публиковались, то единственные документы, по которым можно отследить историю развития ПКК, – авторские свидетельства СССР, а позднее – патенты РФ. Часть этих материалов опубликована уже после распада СССР. В то время для всех нас патентование имело характер публикаций, так как в силу разных причин публиковаться в научной периодике возможности мы не имели.

С переходом в 72-й отдел КБТМ В.П.Солдатов стал патентовать все, что уже было сделано к данному моменту, в результате появился ряд авторских свидетельств СССР, посвященных как способам приготовления уже существующих конструкций поликапиллярных колонок [14,15], так и возможным конструкциям колонок, которые не реализованы до настоящего времени [16]. Тогда же были запатентованы способ самосогласованного нанесения фаз на капилляры ПКК [17] и колонка, приготовленная с использованием этого способа [18].

Та же ситуация складывалась и в Институте прикладной физики, однако полученные там очень интересные авторские свидетельства СССР, посвященные ПКК и относящиеся к середине 80-х и началу 90-х годов прошлого столетия, к сожалению, до сих пор не опубликованы.

Институт катализа запатентовал способ самосогласованного нанесения неподвижной жидкой фазы (НЖФ) на капилляры ПКК [19], а немного позже – ПКК с самосогласованной посадкой НЖФ [20], которым мы успешно пользуемся до сих пор.

К 1987–1988 годам все наработки по ПКК были запатентованы, а те, кто занимался ПКК, умели делать прямые поликапиллярные колонки с эффективностью до 14–18 тыс. теоретических тарелок на метр. Ссылки на многочисленные примеры использования газожидкостных колонок в газовой хроматографии (ГХ) можно найти в обзоре [21], а примеры экспрессных хроматограмм – в рекламных материалах Новосибирской фирмы «Мультихром», в настоящее время производящей ПКК [22].

В 1990 году мой коллега А.А. Власов защитил кандидатскую диссертацию по приготовлению и исследованию свойств ПКК с самосогласованной посадкой НЖФ [23].

Усилиями сотрудника аналитической лаборатории Института катализа С.И.Аборнева был сделан хроматограф, работающий на сверхкритическом диоксиде углерода, а в дальнейшем им был разработан изящный способ включения ПКК в хроматографический тракт [24, 25]. В дальнейшем С.И.Аборнев защитил кандидатскую диссертацию по применению ПКК в сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) [26].

Но до этого времени мир ничего не знал о поликапиллярных колонках. Наконец, в 1993 году по моей очень настойчивой инициативе появилась первая публикация в журнале «Доклады Академии наук», в которой было описано применение пучка капилляров в качестве хроматографической колонки [27]. Эта работа была представлена академиком К.И.Замараевым – в то время директором Института катализа. В статье были изложены последние достижения 13-летней давности, и все, кто в то время работал с ПКК, относились к ней как к давно ожидаемому и рутинному событию.

К 1996 году сотрудники конструкторско-технологического института геофизического и экологического приборостроения СО РАН И.И. Науменко и А.П. Ефименко решили важную задачу, связанную с ПКК. Прямые ПКК позволяют достигать эффективности 14–18 тыс. теоретических тарелок на метр, однако колонку длиной 1 м невозможно поместить в термостат хро-

матографа. Казалось бы, можно просто свернуть колонку в спираль. Но при процедуре приготовления спирали из монолитного стержня прямой колонки происходит деформация капилляров: по наружному контуру колонки, капилляры становятся длиннее и с меньшим сечением, чем капилляры, находящиеся в области внутреннего контура. Это приводит к дополнительной дисперсии капилляров по длинам и сечениям. Как следствие, после придания колонке спиральной формы с диаметром 12–17 см ее эффективность падает в 3 раза. Построив математическую модель спиральной колонки и проведя множество опытов, И.И.Науменко и А.П.Ефименко поняли, как преодолеть данное явление. Они предложили [28] закручивать монолит колонки вдоль ее продольной оси, как это показано на рис.5.7.4. Тем самым достигается усреднение длин и сечений капилляров, из которых состоит колонка, что приводит к увеличению ее эффективности. Оказалось, что усреднение геометрических параметров капилляров по длине спиральной колонки наиболее эффективно, когда капилляры закручены по длине многоканальной трубки (МКТ) равномерно. Судя по приведенным данным, эффективность такой кольцевой колонки вырастает приблизительно в 3 раза по сравнению с колонкой с незакрученными капиллярами. На приготовленных по технологии закручивания капилляров колонках эффективность составляла 14–16 тыс. теор. тарелок на метр. Математический подход к решению данной задачи, адекватно описывающий модель кольцевой колонки, можно найти в более поздней, блестящей, с моей точки зрения, публикации [29].



Рис.5.7.4. Фрагмент спиральной поликапиллярной колонки, закрученной вдоль продольной оси

В том же 1996 году появилась первая зарубежная статья «Поликапиллярные колонки: идея, время которой пришло», показывающая скоростные возможности ПКК [30]. Автор, с присущей ему англосаксонской скромностью, умолчал, что первая работа по колонкам уже опубликована, а все хроматограммы, приведенные в его работе, получены с использованием колонок, которые были изготовлены в Новосибирске на ООО «Сибертех». В 1997 году фирма Alltech вышла на рынок с ПКК, которые также были произведены в Новосибирске. В 2000 году ООО «Сибертех» было реструктурировано, и полномасштабное производство ПКК перешло в ООО «Мультихром» [22]. На сайте ООО «Мультихром» можно найти самое быстрое разделение, полученное с использованием

прямой ПКК длиной 250 мм, НЖФ и температура неизвестны, скорость носителя (гелий) 2,1 м/с (рис.5.7.5). Это разделение было одним из самых быстрых в мире, полученных с помощью газовой хроматографии.

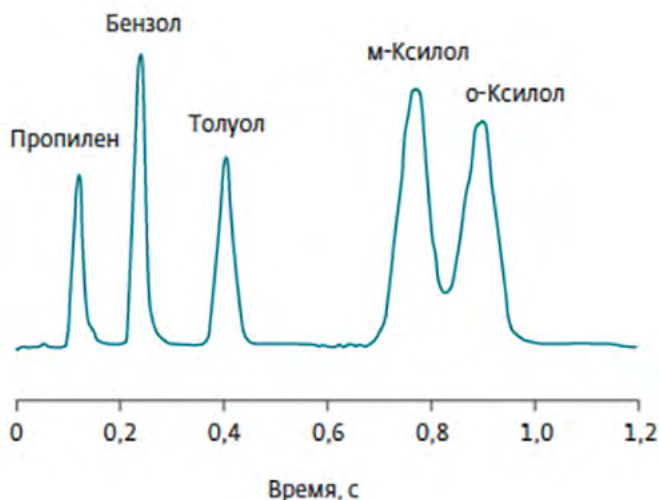


Рис.5.7.5. Самое быстрое разделение, полученное на ПКК в режиме ГЖХ

В 1996 году, после защиты в ГЕОХИ РАН докторской диссертации, меня не покидала надежда применить ПКК для жидкостной хроматографии. В этом же году в моей команде появился новый сотрудник – Юрий Валерьевич Патрушев, выпускник Томского государственного университета, который и занялся вопросами, связанными с разработкой технологии создания пористых слоев сорбента в узких капиллярах. Для этого ему пришлось отладить технологию приготовления капиллярных колонок с неорганическими сорбентами, на что ушло достаточно много времени.

В 1998 году я познакомился с Валентином Ивановичем Белоглазовым. В то время он обладал технологией приготовления МКТ, из которой получались колонки хорошего качества. С 2003 года до своего ухода из жизни в 2014 году он возглавлял в Саратове компанию ООО НПП «НТС» [31]. При общении с ним я выяснил, что имеющиеся в его распоряжении технологии вытяжки стекла позволяют вытягивать пакеты капилляров микронного диаметра. Валентин Иванович в 2000 году совершенно бескорыстно изготовил мне трубку, диаметр капилляров которой находился в районе 1 микрона (рис.5.7.6). В этом же году я запатентовал данную колонку для жидкостной хроматографии [32], однако не получил каких-либо интересных экспериментальных результатов.

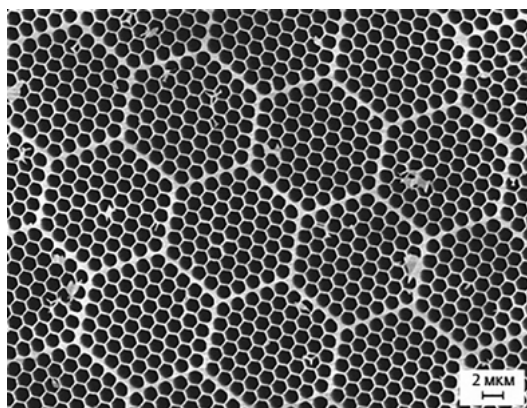


Рис.5.7.6. Фото фрагмента торца МКТ с капиллярами 1 мкм.
Растровый электронный микроскоп JSM-6460LV (JEOL)

В 2001 году меня по публикациям нашел Ю.П.Белов, который в то время был владельцем небольшой компании ChromBA в Пенсильвании, США. Наши с ним попытки посадить хроматографический материал на капилляры микронного диаметра не привели к какому-либо положительному результату. Поэтому мы ушли от трубок с микронными капиллярами и попробовали использовать трубки большего диаметра, сознавая, что такой подход не приведет к ускорению процесса разделения, но, по крайней мере, покажет его принципиальную возможность. К поверхности капилляров МКТ диаметром 20 мкм была пришта фазы C18. В результате (рис.5.7.7) получилось довольно длительное (3 минуты) по времени разделение на ПЭК длиной 150 мм (подвижная фаза: 20% ацетонитрила в воде, скорость потока 0,3 мл/мин, $T = 25^{\circ}\text{C}$), которое, на мой взгляд, стало промежуточным результатом при создании ПЭК для ЖХ. Детали этой работы можно найти в [33], и там же приведены данные по использованию коротких МКТ для твердофазной экстракции.



Рис.5.7.7. Разделение на ПЭК длиной 150 мм с диаметром капилляра 20 мкм

После неудачной попытки сделать ПКК на полых колонках микронного диаметра, я решил подумать о том, можно ли использовать для ЖХ пакет насадочных колонок большого диаметра с сорбентом микронного диаметра. Я предположил, что капилляры ПКК совсем не надо засыпать сорбентом с последующей утрямбовкой, а можно попробовать синтезировать в капиллярах монолит с транспортными порами микронного размера. Колонка с монолитом на основе оксида кремния (рис.5.7.8) была изготовлена в 2003 году, однако хорошего разделения мы не получили. Тем не менее, на всякий случай я запатентовал ПКК с монолитным сорбентом и в 2007 году получил патент РФ [34]. В это же время появился аналогичный патент США [35], описывающий ПКК с неорганическим монолитом. Однако патент не содержал каких-либо намеков на возможность применения заявленной колонки для целей разделения.

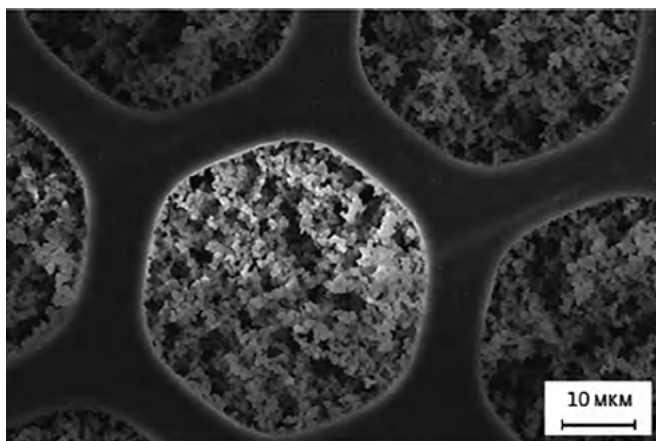


Рис.5.7.8. Фрагмент ПКК с капиллярами 40 мкм, заполненными монолитом на основе оксида кремния

С середины 2000-х мы работали над пористослойными сорбентами для ГХ. К тому времени мы уже умели делать капиллярные колонки хорошего качества с неорганическими сорбентами и готовились переходить к работе с ПКК. Мы научились создавать пористый слой сорбента в капиллярах ПКК на основе оксида алюминия [36]. Во всех случаях для приготовления пористых слоев использовали золь-методы и синтезировали пористые слои сорбентов непосредственно в капиллярах. Несколько позже были получены ПКК с сорбентами на основе диоксида кремния, которые позволяют проводить разделения не только углеводородов, но других классов химических соединений. На основании этих исследований Ю.В.Патрушев в 2005 году защитил кандидатскую диссертацию [37].

В 2006 году ко мне в лабораторию пришла Ольга Александровна Николаева, которая в то время была студенткой факультета естественных наук Новосибирского государственного университета. За 2 года, которые студенты НГУ посвящают работе над дипломом, ей удалось разработать методики синтеза в капилляре пористых слоев полимеров на основе ДВБ, таких как ДВБ-стирол, ДВБ-винилимидазол и ДВБ-пиридин, т.е. провести разработку материалов с

различной хроматографической полярностью и требуемой пористостью. Путь к созданию ПКК с ДВБ-содержащим сорбентом был открыт. В 2009 году Ольга поступила ко мне в аспирантуру и в течение года разработала способы приготовления ПКК с пористыми слоями полимеров разной природы на основе ДВБ. На рис.5.7.9 показано, какие задачи разделения можно решать с помощью ПКК с неподвижной фазой на основе полимера ДВБ/стирол (длина колонки 32 см, газ-носитель – азот) [38]. Изучению свойств ПКК с сорбентами на основе полимера ДВБ/стирол посвящена диссертации О.А. Николаевой [39].

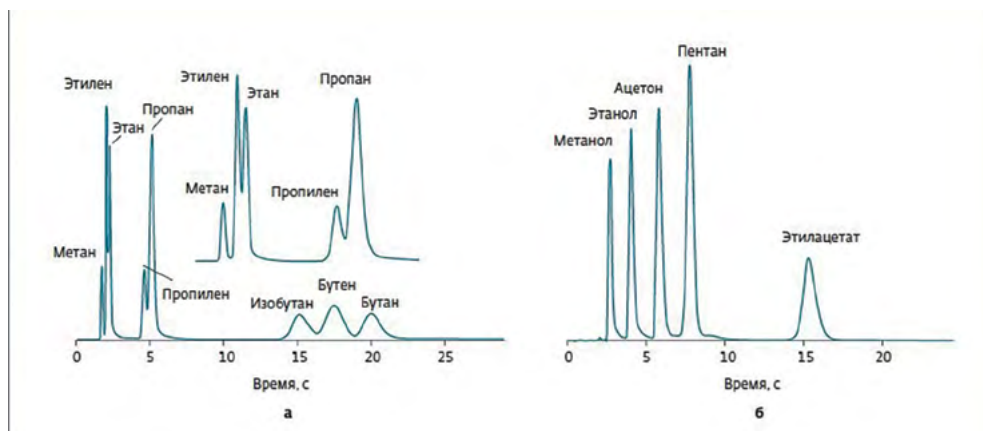


Рис.5.7.9. Разделение соединений различных химических классов на ПКК с пористым слоем на основе ДВБ/стирол: а – углеводороды C1–C4, $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$; б – кислородсодержащие соединения, $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$

По мере того, как мы набирались опыта при синтезе органических пористых слоев на основе полимеров ДВБ, возникла мысль использовать для жидкостной хроматографии органический монолит. В значительной мере этому событию предшествовали работы А.А.Курганова, который сделал серию изящных публикаций в 2006–2008 годах. Его исследования были посвящены разработке и исследованию свойств монолитных капиллярных колонок на основе ДВБ. С интересом прочитав все, что было известно по данному вопросу, мы предприняли еще одну попытку сделать монолитную ПКК. В нашем коллективе появился очень работоспособный студент, Артем Жданов, который под неусыпным приглядом Юрия Патрушева принялся за выполнение этой работы. И в 2010 году Артем научился делать монолиты в капиллярах многоканальных трубок диаметром 40 мкм. Не могу сказать, что в капиллярах получился очень красивый монолит: если посмотреть на срез такой колонки (рис.5.7.10), то можно увидеть, что капилляры заполнены не полностью, что, вероятно, связано с несовершенством методики. Однако даже на этой колонке длиной 22 см удалось получить разделение смеси эфиров фталевой кислоты, приведенное на рис.5.7.11. Данное разделение является первым примером применения ПКК с монолитным сорбентом в жидкостной хроматографии.



Рис.5.7.10. Фрагмент ПКК с капиллярами 40 мкм, внутри которых проведен синтез монолита на основе ДВБ/стирол

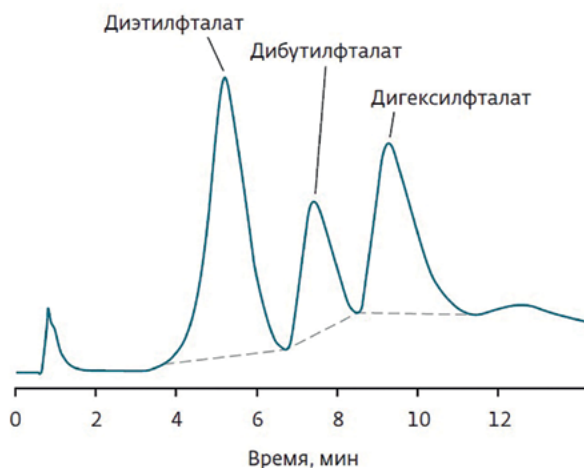


Рис.5.7.11. Пример разделения на ПКК с монолитным сорбентом ДВБ-СТ 1:1 в жидкостной хроматографии

Имеет ли жидкостная хроматография на ПКК право на существование, до сих пор остается вопросом. Однако если такое случится, то, по мнению автора, колонки будут представлять собой пакет капилляров размером в десятки микрон, внутри которых будет синтезирован монолит. Что касается использования для данной цели пакетов капилляров открытого типа и микронного диаметра, то в настоящее время не существует технологий, которые позволили бы использовать это техническое решение.

В каком направлении можно двигаться дальше и каковы пути и возможности применения многоканальных технологий для целей разделения и анализа вещества? Одновременно с совершенствованием конструкций привычных

ПКК, представляющих собой стеклянный пакет капилляров, появляются и новые технологии, использование которых может привести к созданию поликапиллярных колонок совсем иной конфигурации. Одна из таких технологий применяется для создания микроэлектромеханических систем (МЭМС) и основана на изготовлении колонок путем травления капилляров на поверхности кремния [40]. Несомненное преимущество МЭМС-колонок – исключение ручного труда, что при серийном производстве делает их дешевыми и воспроизводимыми – т.е. обладающими характеристиками, наиболее проблемными для существующих стеклянных ПКК.

В заключение хотелось бы заметить, что наличие экспрессных методик анализа с использованием ПКК, возможно, откроет новые, может быть, на первый взгляд неожиданные, области применения или приведет к развитию новых областей приложения хроматографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1963. 138 с.
2. Golay M.J.E. Preparative Capillary Chromatography-A Proposal // *Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications*. 1988. V. 11. No. 1. P. 6–8.
3. Golay M.J.E. Opening Address // *Chromatographia*. 1975. V. 8. P. 421–422.
4. Janik A. Letter to editor // *J. Chromatogr. Sci.* 1978. V. 16. P. 174.
5. Janik A. Letter to the editor // *J. Chromatogr. Sci.* 1976. V. 14. P. 589.
6. Pierce H.D., Unrau A.N., Oehlschlager A.C., Hatch P.G., Cutteridge A.M. Technical Note: A method for the preparation of glass multicapillary columns // *J. Chromatogr. Sci.* 1979. V. 17. P. 297.
7. Hawkers S.J. Letter to editor // *J. Chromatogr. Sci.* 1977. V. 15. P. 89.
8. Патрушев Ю.В. Разработка методов приготовления поликапиллярных колонок для газoadсорбционной хроматографии и исследование их свойств // Дисс. канд. хим. наук. Новосибирск, 2005.
9. А.С.СССР 986181 Хроматографическая колонка / Солдатов В.П., Овечкин А.Н., Сидельников В.В. и др. Заявл. 21.05.1980 Опубл. 1991. БИ № 30. С. 239.
10. Golay M.J.E. // *Gas Chromatography* / Ed. D.Desty. L.: Butterworths, 1958. P. 36. Рус.пер. в кн.: Газовая хроматография. М.: Изд.-во иностр. лит., 1961. С. 39–60.
11. Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В. Поликапиллярная хроматография // *Российский химический журнал. Журнал Российского химического общества им. Д.И.Менделеева*. 2003. Т. XLVII. № 1. С. 23–34.
12. Zhdanov V.P., Sidelnikov V.N., Vlasov A.A. Dependence of the efficiency of a multicapillary column on the liquid phase loading method // *Journal of Chromatography A*. 2001. V. 928. P. 201–207.
13. Sidelnikov V.N., Patrushev Y.V., Parmon V.N.. Ultrafast gas chromatography. In *Principles and Method for Accelerated Catalyst Design and Testing* // NATO Sci. Ser. Kluwer Academic Publishers. Mathematics, Physics and Chemistry. 2002. V. 69. P. 257–275.

14. А.С. СССР № 163512 / 15.03.1991. Бюл. № 10. Солдатов В.П., Арчаков А.П., Ефименко А.П., Науменко И.И., Кулов С.К., Романов Г.П., Попов М.Н. Способ изготовления поликапиллярной хроматографической колонки.
15. А.С. СССР № 1635128 / 15.03.1991. Бюл. № 10. Солдатов В.П., Арчаков А.П., Ефименко А.П., Науменко И.И., Кулов С.К., Романов Г.П., Попов М.Н. Способ изготовления поликапиллярной хроматографической колонки.
16. А.С. СССР № 1642370 / 15.04.1991. Бюл. № 15. Солдатов В.П., Ефименко А.П., Науменко И.И. Поликапиллярная хроматографическая колонка.
17. А.С. СССР № 1659838 / 30.06.1991. Бюл. № 30. Солдатов В.П., Ефименко А.П., Науменко И.И. Чертилина Л.Н. Способ нанесения неподвижной жидкой фазы на внутреннюю поверхность поликапиллярной колонки.
18. Патент РФ № 1651200 / 23.05.1991. Бюл. № 15. Солдатов В.П., Науменко И.И., Ефименко А.П., Чертилина Л.Н. Поликапиллярная хроматографическая колонка.
19. А.С. СССР № 1596923 / 10.06.1999. Бюл. № 16, ч.2. Сидельников В.Н., Власов А.А., Жданов В.П., Малахов В.В. Способ нанесения неподвижной жидкой фазы на внутреннюю поверхность каналов поликапиллярной колонки.
20. Патент РФ № 2060498 / 20.05.1995. Бюл. № 14. Власов А.А., Жданов В.П., Малахов В.В., Пармон В.Н., Сидельников В.Н. Хроматографическая колонка.
21. Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В. Поликапиллярная хроматография // Российский химический журнал. Журнал Российского химического общества им. Д.И.Менделеева. 2003. Т. XLVII. № 1. С. 23–34.
22. Сайт фирмы Мультихром. URL: [http:// www.mcc-chrom.ru](http://www.mcc-chrom.ru).
23. Власов А.А. Оптимизация процессов приготовления и исследование хроматографических свойств поликапиллярных колонок. Дисс. канд. хим. наук. Новосибирск, 1990.
24. 10. А.С. СССР № 1794321 / 10.02.1997. Бюл. № 4. Аборнев С.И. Колонка для сверхкритической флюидной хроматографии.
25. 11. Аборнев С.И., Власов А.А., Малахов В.В., Сидельников В.Н. Сверхкритическая флюидная хроматография на поликапиллярных колонках // Журнал аналитической химии. 1997. Т. 52. № 5. С. 503–506.
26. 12. Аборнев С.И. Оптимизация экспериментальных условий в сверхкритической флюидной хроматографии на микронасадочных и поликапиллярных колонках. Дисс. канд. тех. наук. Новосибирск, 1992.
27. Малахов В.В., Сидельников В.Н., Уткин В.А. О возможности использования пакета капилляров в качестве хроматографической колонки // Доклады Академии наук. 1993. Т. 39. № 6. С. 749–751.
28. Патент РФ № 2114427 / 27.06.1998. Бюл. № 10. Ефименко А.П., Науменко И.И. Поликапиллярная хроматографическая колонка.
29. Ефименко А.П., Науменко И.И., Соболева В.К. Спиральные поликапиллярные колонки // Журнал физической химии. 2008. Т. 82. № 8. С. 1560–1565.
30. Cooke W.S. Multicapillary Columns: An Idea Whose Time Has Come // Today's Chemist at Work. 1996. P. 16–20.
31. ООО НПП «НТС». URL: <http://ngt2005.narod.ru>.
32. Патент РФ № 2190846 / 10.10.2002. Бюл. № 28 (часть 1). Сидельников В.Н., Пармон В.Н. Поликапиллярная хроматографическая колонка.

33. Belov Y.P., Ulyanova M.M., Sidelnikov V.N. Multicapillary columns for chromatography // Amer. Lab. 2005. V. 37. № 6. P. 42–46.

34. Патент РФ № 2337354 / 27.05.2008. Бюл. № 30. Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В. Хроматографическая поликапиллярная колонка с монолитным сорбентом.

35. Nakanishi K., Hanzawa Sh., Sato Y., inventors. Columns for Chromatography. United States patent US 7217359 B2. 2007 May 15.

36. Sidelnikov V.N., Patrushev Y.V., Belov Y.P. Sol-gel multicapillary columns for gas-solid chromatography // Journal of Chromatography A. 2006. V. 1101. P.315–318.

37. Патрушев Ю.В. Разработка методов приготовления поликапиллярных колонок для газоадсорбционной хроматографии и исследование их свойств. Дисс. канд. хим. наук. Новосибирск, 2005.

38. Патрушев Ю.В., Николаева О.А., Сидельников В.Н. Поликапиллярные колонки с пористым слоем на основе дивинилбензольного сополимера // Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 5. С. 973–977.

39. Николаева О.А. Поликапиллярные колонки с пористым слоем на основе сополимеров дивинилбензола для сверхбыстрого хроматографического анализа. Дисс. канд. хим. наук. Новосибирск, 2011.

40. Zareian-Jahromi M.A., Ashraf-Khorassani M., Taylor L.T., Agah M. Design, modeling and fabrication of MEMS-based multicapillary gas chromatographic columns // J Microelectromech Syst. 2009. V. 18. N 1. P.28–3

5.8. Портативная поликапиллярная газовая хроматография: история и реализация идей

*Грузнов В.М., Балдин М.Н.,
Науменко И.И., Коденёв Г.Г.*

ВВЕДЕНИЕ

История создания портативной поликапиллярной газовой хроматографии и портативного приборостроения на её основе корнями уходит в начало 1970-х годов, когда лаборатории, возглавляемой профессором В.В. Кузнецовым в Институте прикладной физики (ИПФ), директор проф. В.Ф. Минин, Министерства машиностроения СССР в новосибирском Академгородке, было поручено создать газоаналитический сенсор паров взрывчатых веществ (ВВ), превосходящий на тот момент зарубежные образцы по чувствительности, быстродействию, весогабаритным характеристикам и энергопотреблению. Практически требовалось создать конкурента служебной собаке по чувствительности и с временем реакции несколько секунд, вместо нескольких минут для зарубежных приборов.

На газовую хроматографию обратили внимание ввиду её высокой селективности за счёт разделительных колонок. Помимо разработки специальных хро-

матографических колонок необходимо было кардинально решить проблемы создания селективных детекторов, экспрессного отбора проб с обследуемых объектов, включая человека, и быстрого ввода проб в прибор.

В настоящей главе очень кратко приведены этапы зарождения физических и технологических идей, реализация которых привела к разработке серии портативных газовых хроматографов (ГХ) ЭХО мирового уровня для специальных и гражданских применений. Рассмотрено создание поликапиллярных колонок (ПКК), экспрессного отбора и ввода проб паров взрывчатых веществ (ВВ); элементов портативной газовой хроматографии с атмосферным воздухом в качестве газа-носителя: нового газохроматографического детектора, специальных ПКК, миниатюрного фильтра очистки воздуха, встраиваемого в прибор; устройств отбора и ввода проб в поликапиллярные ГХ различного назначения: сенсорах ВВ, для систем геохимического поиска залежей углеводородов, анализа выдыхаемого человеком воздуха; получения сверхвысокой чувствительности обнаружения паров ВВ и открытие эффекта экспрессного выявления скрытых ВВ. (В главе приведены открытые ссылки на публикации, в основном с 1990 г.).

Изобретение и создание поликапиллярных колонок

Рассмотрение задачи скоростного газохроматографического разделения показало целесообразность использования очень тонких и коротких капиллярных колонок. Снять ограничение на допустимый объем пробы при сохранении высокой проницаемости капиллярных колонок позволяет применение большого числа параллельно работающих капилляров, т.е. поликапиллярной колонки, на что указывал ещё в 1950-х годах автор капиллярной хроматографии М.Д.Е. Golay. В своем докладе в 1988 г. он упоминал, что «хоронил» эту идею трижды из-за невозможности изготовить колонку с одинаковыми капиллярами [1]. Забегая вперед, отметим, что в это же время в Отраслевом отделе Конструкторского бюро Точного машиностроения (КБТМ) при ИГГ СО АН СССР (куда в 1982 г. была переведена лаборатория В.В. Кузнецова) уже были не только действующие образцы таких колонок, но и макеты экспрессных газовых хроматографов с этими колонками. А пока в 1973 г. Г.Г. Коденев, выпускник Новосибирского государственного университета, окунувшись в хроматографию и не зная еще всех ее тонкостей, вспомнил о применении кустарно изготовленных в стеклодувной мастерской стеклянных многоканальных трубок (МКТ) в своей дипломной работе, посвященной созданию на основе плотного молекулярного пучка для мишеней в накопителях на встречных электрон-позитронных пучках в Институте ядерной физики СО АН СССР (г. Новосибирск, 1970 г.). Именно эти МКТ, содержащие несколько тысяч капилляров, были использованы Г.Г. Коденевым, В.П. Солдаковым и В.В. Кузнецовым в качестве газоадсорбционной колонки на хроматографической установке с детектором молекулярных ядер конденсации (МоЯК). Первые эксперименты были не слишком удачными – хроматографические пики были затянутыми и несимметричными, поэтому опыты отложили. А о мнении Голяе никто не знал. И только спустя почти 2 года о нем вспомнили, когда В.П.

Солдатов на курсах по хроматографии у профессора Я.И. Яшина услышал об очень перспективном направлении в скоростной газовой хроматографии – создании поликапиллярных колонок. Тогда снова загорелись этой идеей. Препятствие состояло в высокой цене (2-3 млн рублей, по теперешним меркам – 2-3 млн долларов США), которую требовалось заплатить заводу «ГРАН» (г. Владикавказ) для создания многоканальных трубок (МКТ) с одинаковыми по диаметру капиллярами по всей длине трубки. Но, наступил конец 1975 г., и срочно, в счёт остатка бюджетных средств по предложению В.П. Солдатова и В.В. Кузнецова ИПФ оплатил заводу «ГРАН» необходимую сумму за совершенно бесперспективную работу, по мнению руководства ИПФ [2]. И действительно, самые сложные работы, как оказалось, были еще впереди.

Первые эксперименты с МКТ в качестве газoadсорбционных колонок и последующие опыты по нанесению неподвижных фаз (НФ) привели авторов идеи к формулировке ряда достаточно сложных проблем, которые предстояло решить на пути создания ПКК. В первую очередь, это выбор материала и создание технологии изготовления поликапилляра, состоящего из однородных капилляров диаметром 20–40 мкм и длиной не менее 1 м, а затем – проблема нанесения и иммобилизации пленки НФ на поверхности капилляров. Понадобилось еще 10 с лишним лет, чтобы решить поставленные задачи.

Значительный вклад в разработку технологии изготовления нового класса хроматографических колонок – поликапиллярных и исследование их особенностей внесли сотрудники Отраслевого отдела КБТМ В.П. Солдатов, И.И. Науменко, А.П. Ефименко и сотрудники Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН В.В. Малахов, В.Н. Сидельников и ак. В.Н. Пармон.

Технология изготовления МКТ разрабатывалась, как уже отмечалось, на заводе «ГРАН» совместно с его сотрудниками. На этом предприятии имелась развитая технология изготовления многоканальных пластин и коротких (длиной несколько мм) многоканальных трубок, используемых в электронно-оптических преобразователях. Несмотря на загруженность завода оборонными заказами, вышло специальное правительственное решение о включении его в число исполнителей государственной программы, где головным исполнителем было КБТМ. Активные участники разработки МКТ: В.П. Солдатов, В.В. Малахов, А.П. Арчаков, А.П. Ефименко, В.Н. Сидельников. Существовавшая технология изготовления МКТ к 1987 г. была усовершенствована, что позволило изготавливать поликапилляры длиной более 1 м с близкими по диаметру капиллярами не только по сечению, но и по длине [3, 4]. В результате было налажено производство МКТ, которые представляют собой в поперечном сечении шестигранник с монолитной оболочкой, и состоят из 800–4400 капилляров диаметром от 10 до 110 мкм в зависимости от типа.

Первоначально все работы по созданию ПКК велись с МКТ с 40 мкм капиллярами. Капилляры в МКТ не абсолютно идентичны по диаметру вследствие несовершенства технологии, что приводит к различающимся временам выхода хроматографических зон из различных капилляров, составляющих ПКК. По этой причине эффективность первых колонок [3] с нанесенной НФ составляла в лучшем случае лишь 1/10 часть эффективности единичного капилляра.

Преодолеть данное ограничение эффективности ПКК позволило создание поликапиллярной колонки со специальным нанесением НФ, названной авторами «коррелированной» [5]. Суть такого нанесения НФ заключается в том, что в каналы с большим сечением вводится большее количество неподвижной фазы, что дает возможность компенсировать более высокую скорость газа-носителя в этих капиллярах большим удерживанием веществ в неподвижной фазе, что приводит к уменьшению разброса времен выхода пиков из разных каналов и, соответственно, к повышению эффективности колонки. При этом объем НФ V_s , загружаемой в каждый капилляр, пропорционален площади сечения капилляра S в степени n в соответствии с уравнением [5, 6]:

$$V_s = ALS^n, \quad (1)$$

при этом $\frac{S}{V_s} \frac{\partial V_s}{\partial S} = n$ - показатель степени загрузки капилляра, $n > 1$.

Схема повышения эффективности ПКК при коррелированном нанесении НФ приведена на рис. 5.8.1.

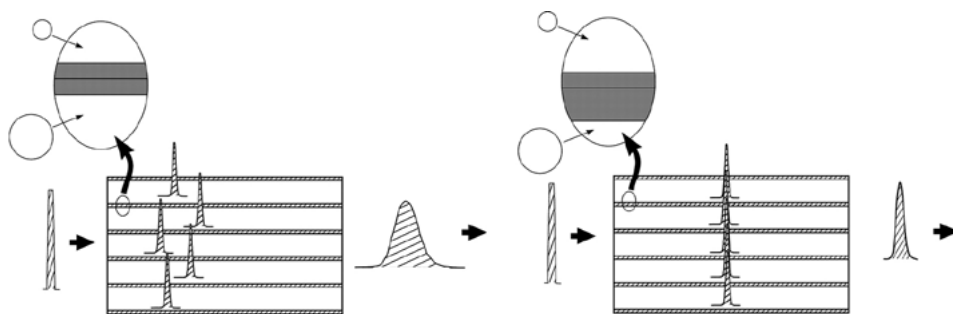


Рис. 5.8.1 – Схематическое изображение хроматографического анализа на ПКК с неподвижной фазой, нанесенной «обычным» (а) и коррелированным образом (б).

Теоретические и практические вопросы коррелированного нанесения НФ приведены в статье [6]. Используя данное решение, удалось получить рабочие ПКК с эффективностью более 60% от эффективности отдельного капилляра. Описаны и исследованы различные методы приготовления ПКК с коррелированным распределением НФ - как статические [6,7], так и динамические [5,8]. Все они основаны на законах вязкостного течения жидкостей в трубках. Один из предложенных статических методов нанесения НФ на ПКК следующий: МКТ заполняют раствором НФ в режиме вязкостного ламинарного течения и прерывают подачу раствора, когда МКТ заполнена на 90–95% длины, после чего удаляют растворитель испарением в вакууме или при нагревании в термостате [7]. В результате нанесения в более широком капилляре образуется более длинная зона с нанесенной НФ.

Динамический метод нанесения пленок НФ на поверхность капилляров ПКК можно осуществлять путем проталкивания, например, короткой пробки раствора НФ через МКТ давлением газа [8]. При этом в более широком капилляре формируется большая толщина пленки, чем в более узком.

Разработка поликапиллярной хроматографической колонки потребовала решения ряда технологических задач. В результате проведенных в течение нескольких лет исследований к 1988 г. получены первые экспериментальные короткие прямые ПКК длиной 220 мм с неполярными НФ, которые были использованы в составе первого полевого хроматографа ЭХО-М из семейства ЭХО, успешно прошедшего испытания по обнаружению противотанковых мин на полигонах заказчика. Впервые были показаны паритетные возможности в обнаружении мин в грунте сапёров с сенсором ЭХО-М и сапёров с обученными собаками.

В настоящее время технологическая цепочка изготовления прямых ПКК из МКТ включает следующие основные стадии: разбраковка исходных МКТ, травление поверхности капилляров МКТ, дезактивация поверхности капилляров МКТ, нанесение пленки НФ на поверхность капилляров МКТ, иммобилизация нанесенной пленки, хроматографическое тестирование качества ПКК, интеграция ПКК в защитную кассету (при необходимости) и окончательное измерение хроматографических характеристик колонки.

Разбраковку МКТ с целью отбора поликапилляров со среднеквадратичной дисперсией сечений капилляров не более 2,2% и имеющих гауссовский профиль распределения относительной дисперсии диаметров капилляров осуществляют на специализированном стенде [9, 10]. Суть метода измерения дисперсии диаметров капилляров МКТ следующая. На входе в исследуемую МКТ создают поток газа-носителя и вводят вещество-метку, а на выходе МКТ регистрируют гистограмму зависимости концентрации вещества-метки в потоке от времени. Далее, из дисперсии времен прохождения МКТ веществом-меткой определяют дисперсию диаметров капилляров МКТ.

Травление МКТ проводят сильной минеральной кислотой с целью удаления из приповерхностного слоя стеклянных капилляров ионов металлов (свинца, алюминия, кальция и щелочных металлов), являющихся катализаторами разложения пленок традиционно используемых силиконовых НФ. Целью дезактивации поверхности капилляров МКТ является подавление ее активности к полярным соединениям и придание смачиваемости различными НФ. Были разработаны методы дезактивации поверхности капилляров МКТ путем высокотемпературной (300–410 °C) реакции с линейными или циклическими алкиларилсилоксанами типа $R_3Si-O-(SiR_1R_2O)_nSiR_3$ или $(-SiR_1R_2O)_m$, где R, R_1, R_2 - метил-, этил-, фенил- или алкилфункциональная цепочка с заместителями (CN-, $CF_3CH_2CH_2$ -), n и m = 3–12 с образованием поверхности различной полярности, обладающей высокой адгезией к различным НФ [11].

Нанесение НФ на ПКК проводят «коррелированным» образом используя, как правило, более воспроизводимый статический метод [11]. Получаемые ПКК при длине 20–25 см имеют эффективность в пределах 2500–4200 теоретических тарелок (т.т.), что достаточно для решения многих мониторинговых задач, но недостаточно для разделения сложных смесей. По этой причине для решения разнообразных аналитических задач необходим широкий ассортимент ПКК с различными по толщине и природе неподвижными фазами. ПКК с неполярными полидиметилсилоконовыми НФ типа OV-1 и SE-30 получены при нанесении

на поверхность МКТ, дезактивированную циклическими полидиметилсилоксанами $(-\text{SiR}_1\text{R}_2-\text{O})_m$. ($\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{CH}_3$; $m=3-5$). Показано, что популярные НФ OV-5 (содержание фенильных групп 5%), OV-7 (20 %), OV-61 (31 %), OV-17 (50 %) и OV-25 (75 %) удается удовлетворительно наносить на поверхность капилляров ПКК, дезактивированную метилфенилсодержащими реагентами с содержанием фенильных групп больше, чем в НФ [11]. Для примера на рис. 5.8.2 приведена хроматограмма разделения смеси ВВ на короткой ПКК с НФ OV-5.

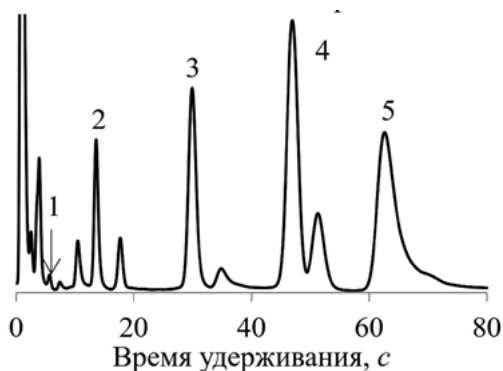


Рис. 5.8.2. Хроматограмма разделения ВВ на прямой ПКК длиной 220 мм с НФ OV-5 (0,2 мкм) при температуре 1400С. Цифрами обозначены: 1 – тринитроглицерин, 2–2,4-динитротолуол, 3–2,4,6-тринитротолуол, 4 – ТЭН и 5 – гексоген.

Более полярные НФ (OV-215, Carbowax-20M) удалось нанести на МКТ, дезактивированные специфическими реагентами, которые содержат полярные функциональные заместители. Нанесение неподвижной фазы полиэтиленгликоль торговой марки Carbowax 20M на ПКК при использовании золь-гель метода приводит к получению высокоэффективных хроматографических колонок с иммобилизованной НФ (степень иммобилизации составляет 80–92%). Полученные колонки демонстрируют повышенную термостойкость и пониженный уровень фона, вызванный уносом НФ [12]. Аналогичные результаты получены при использовании золь-гель метода при приготовлении ПКК с неполярными НФ SE-30 и SE-54 [8].

В результате проведенных исследований создана базовая технология изготовления прямых ПКК с различными НФ и разной толщиной пленки НФ (от 0,05 до 0,8 мкм). Путем подбора параметров техпроцессов этой технологии стало возможным приготовление ПКК из МКТ с другими размерами и диаметром капилляров. В частности, были изготовлены прямые ПКК с неполярными НФ с 25 мкм капиллярами длиной 20–25 см. Они характеризуются максимальной для ПКК удельной эффективностью до 25600 т.т./м и скоростью разделения до 630 т.т./с [13].

Основным отличием ПКК от колонок других типов является сохранение высокой эффективности в широком диапазоне линейных скоростей газаноносителя [14–17]. Так, по наиболее ранним данным W.S. Cook [14], эффективность нами изготовленных ПКК с капиллярами диаметром 40 мкм практи-

чески не меняется в диапазоне линейной скорости газа-носителя (гелия) от 0,5 до 3,7 м/с, а для прямых 25 мкм ПКК в диапазоне потока газа-носителя (гелий) 120–420 см³/мин [13]. Слабая зависимость эффективности ПКК от линейной скорости газа-носителя дает возможность проводить на них очень быстрые хроматографические separations. На рис. 5.8.3 приведена хроматограмма разделения ароматических углеводородов на ПКК длиной 25 см при скорости газа-носителя (гелий) 2,1 м/с, демонстрирующая возможность высокоскоростного анализа на этих колонках [18].

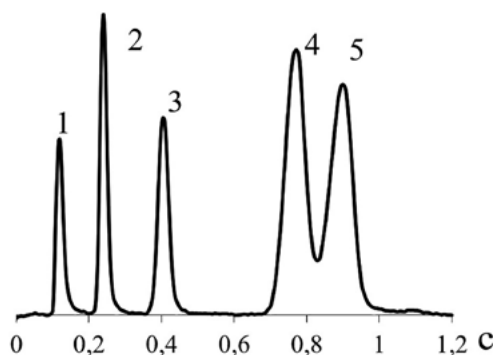


Рис. 5.8.3 Быстрая хроматограмма на ПКК. Пики: 1 – пропилен, 2 – бензол, 3 – толуол, 4 – м-ксилол, 5 – о-ксилол

Отметим также существенные особенности ПКК: (1) высота, эквивалентная теоретической тарелке для ПКК, очень мала, поэтому процесс хроматографического анализа на них критичен к объему и времени ввода пробы, наличию мертвых объемов в аналитическом тракте, быстродействию детектора и регистрирующей системы. (2) Малый диаметр капилляров ПКК обеспечивает разделение веществ при существенно меньшей температуре по сравнению с традиционными капиллярными колонками, что важно при анализе лабильных веществ и чрезвычайно важно для сокращения энергопотребления портативных ГХ с ПКК. Характеристики ПКК также приведены в обзорах [19, 20].

Как отмечалось выше, короткие прямые ПКК имеют небольшую пиковую емкость. Увеличение длины ПКК для повышения эффективности разделения и с возможностью размещения их в портативном приборе достигнуто путем скручивания ПКК в спираль с дополнительным оригинальным скручиванием колонки вокруг ее продольной оси, как показано на рис. 5.8.4 [21, 22], т.е. путем изготовления колонки в виде биспирали. В полученной таким образом колонке расстояние капилляра от центра спирали будет переменным и, при целом (ограниченном) числе оборотов вокруг продольной оси, разброс длин капилляров в пучке ПКК будет уменьшаться.

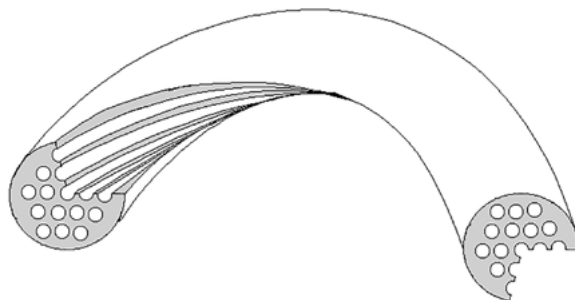


Рис. 5.8.4 Фрагмент биспиральной ПКК

Спиральные ПКК длиной до 1 м могут быть использованы как в портативных, так и в коммерческих лабораторных газовых хроматографах. Время разделения определяется составом анализируемых смесей и составляет обычно 30 - 300 с, при этом быстрое разделение сравнительно больших объемов пробы обеспечивает высокую чувствительность анализа. Для примера на рис. 5.8.5 приведена хроматограмма разделения смеси растворителей на спиральной ПКК, установленной в модернизированный хроматограф ЦВЕТ 500М [18]. Таким образом, спиральные ПКК являются достойной альтернативой насадочным колонкам для ряда задач разделения, в которых достаточна эффективность $(12\div 15) \times 10^3$ теоретических тарелок.

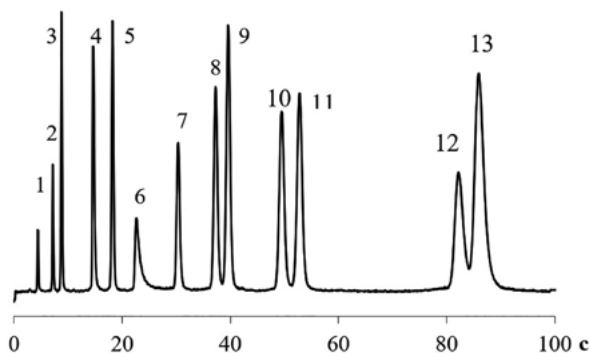


Рис. 5.8.5. Хроматограмма смеси растворителей на ПКК с НФ OV-1701 (0,2 мкм), поток газа-носителя (аргон) 80 мл/мин, температура колонки 50 °С; 1 – ацетон, 2 – этилацетат, 3 – бензол, 4 – н-бутанол, 5 – толуол, 6 – этилцеллозольв, 7 – бутилацетат, 8 – этилбензол, 9 – м-ксилол, 10 – о-ксилол, 11 – стирол, 12 – циклогексанон, 13 – циклогексанол.

Уже более 20 лет ПКК являются коммерческим продуктом ООО «Мульти-хром» (г. Новосибирск). В каталоге предприятия [23] представлен перечень прямых ПКК с широким набором неподвижных жидких фаз и диаметрам капилляров от 25 до 80 мкм и спиральных ПКК с 40 мкм капиллярами. Толщина пленки НФ составляет от 0,1 до 0,8 мкм, большинство НФ подвергнуты иммобилизации с целью улучшения эксплуатационных характеристик (повышения термостойкости, увеличения срока эксплуатации).



Рис. 5.8.6. Прямые ПКК с различным диаметром капилляров в защитных кассетах.



Рис. 5.8.7. Фотография коммерческих спиральных колонок диаметром 125 и 85 мм в кассетах.

На рис. 5.8.6 и 7 приведены фотографии прямых ПКК с различным диаметром капилляров в кассетах, выполненных в виде металлических трубок. На рис. 5.8.7 представлены коммерческие образцы спиральных колонок диаметром 125 и 85 мм.

Области применения ПКК. В настоящее время накоплен значительный опыт применения ПКК для решения различных аналитических задач. Короткие прямые ПКК длиной до 25 см, в основном, применяются в портативных газовых хроматографах серии ЭХО, а также в составе специализированных переносных и стационарных газоанализаторов с различными типами детектирующих устройств. Актуальные области применения: обнаружение следов взрывчатых веществ в антитеррористическом контроле, анализ ароматических углеводородов при поиске залежей нефти и газа, анализ экотоксикантов в экологическом контроле. Показано успешно применение ПКК совместно со спектрометром приращения ионной подвижности (СПИП) для определения следовых количеств ВВ и наркотиков [24].

Прямая поликапиллярная колонка с НФ OV-215 использована в составе хроматографа ЭХО-В-ФИД для определения содержания ацетона в выдыхаемом воздухе человека с целью выявления риска заболевания сахарным диабетом первого рода [25, 26]. Sielemann S. и Baumbach J.I. с сотрудниками опубликовали серию статей по возможности использования ПКК ООО «Мультихром» со спектрометром ионной подвижности (СИП) в портативных анализаторах [27-32]. Показана возможность применения таких инструментов для определения легколетучих веществ в выдыхаемом воздухе для ранней диагностики больных раком легких, гортани, рта и пищевода. Отечественные ПКК совместно с СИП использованы также для определения качества продуктов питания [33, 34], загрязнений окружающей среды [35, 36], в т.ч. ароматических углеводородов (бензол-толуол-ксилол) [36].

Экспрессные способы отбора проб

Разработано три режима отбора паров на концентратор в зависимости от величины проскока молекул анализируемых веществ через концентратор (проскок определен отношением количества N молекул, не задержанных концентратором,

к количеству N_0 молекул, поступивших на его вход): 1. скоростное накопление паров ВВ, 2. полное улавливание веществ на концентраторе и 3. режим малых потерь веществ - необходим при отборе проб через протяжённые каналы.

Для скоростного накопления паров ВВ в середине 1980-х годов были предложены концентраторы диаметром 7,5 мм из металлической сетки из проволоки диаметром $d_p = 0,05$ мм из нержавеющей стали со стороной b квадратного канала 0,08 мм [37, 38]. Такие концентраторы сейчас широко используются в современных сенсорах ВВ.

Для оптимизации режимов концентрирования была создана методика расчёта проскока [37, 38], в которой квадратные ячейки сетки заменены n круглыми каналами с внутренним радиусом $r = b/2$, длиной l . Использована теория колебательной релаксации адсорбированных молекул на поверхности канала [39]. В результате получено выражение для проскока:

$$\beta = \exp(-Q_d/Q),$$

где Q – поток воздуха через n каналов концентратора, $Q_d = 6\pi D n l s$, D – коэффициент диффузии молекул ВВ, s – вероятность «прилипания» молекул к поверхности сорбента. Справедливость методики расчёта проскока в сравнении с экспериментом демонстрируется на рис. 5.8.8 для концентратора из двух сеток диаметром 7,5 мм. Из анализа скорости накопления относительной массы m/m_d вещества на концентраторе (m_d – масса при полном улавливании) [40] определено, что высокая скорость накопления осуществляется при значениях Q/Q_d в интервале от двух до четырёх, что соответствует высокому (до 80%) проскоку $\beta = 0,6 \div 0,8$. Такой режим реализован в сенсорах ВВ серии ЭХО [37, 41].

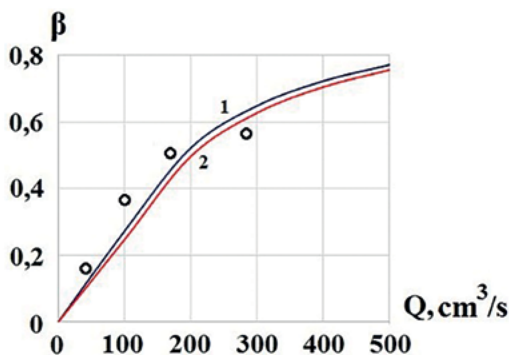


Рис. 5.8.8. Зависимость проскока молекул ТНТ через концентратор от расхода воздуха. Обозначения: расчёт: 1 – для $Q_d = 130$ см³/с, 2 – для $Q_d = 140$ см³/с, O – измерения.

Полное улавливание веществ на концентраторе реализуется при $\beta \sim 0$. С учётом этого условия в [42] определен поток Q через концентратор, при котором осуществляется полное улавливание: $Q < Q_d/4$. Для двухсеточных концентраторов полное улавливание наблюдается при $Q < 2,1$ л/мин и проскоке $\beta < 0,02$.

Режим малых потерь веществ при отборе проб через протяжённые каналы достигается при $\beta \sim 1$ [42]: $(D/q) < -\ln \beta / (6\pi l)$. Такой режим реализован в системе контроля объектов в ячейках автоматической камеры хранения [43].

Вихревой дистанционный пробоотбор для обследования объектов на наличие ВВ был изобретён [44] в процессе поиска эффективного, быстрого и удобного способа отбора проб воздуха с поверхности объектов и одежды человека при газоаналитическом контроле их на наличие взрывчатых веществ. Известно, что при прямом всасывании (аспирации) необходим практически непосредственный контакт входного патрубка с обследуемой поверхностью. Существенные недостатки аспирации: малая площадь контакта, близкая к площади входного отверстия, диаметр которого обычно невелик и равен около 10 мм – это влечет за собой низкую скорость обследования, высокую вероятность пропусков паров ВВ; второй недостаток – прилипание одежды к входному патрубку.

При размышлении о способе отбора проб пара авторы подумали об использовании технологии природного смерча. Сначала идея показалась бредовой. Но в результате её разработки был изобретён вихревой способ отбора, решающий задачу неконтактного отбора, расширения зоны захвата пробы и повышения эффективности извлечения пробы из обследуемых объектов. Способ предложен во второй половине 1970-х годов в Институте прикладной физики Министерства машиностроения СССР (Новосибирск), а в 1981 г. получено авторское свидетельство на изобретение [44]. Схема вихревого способа и созданный пробоотборник показаны на рис. 5.8.9.

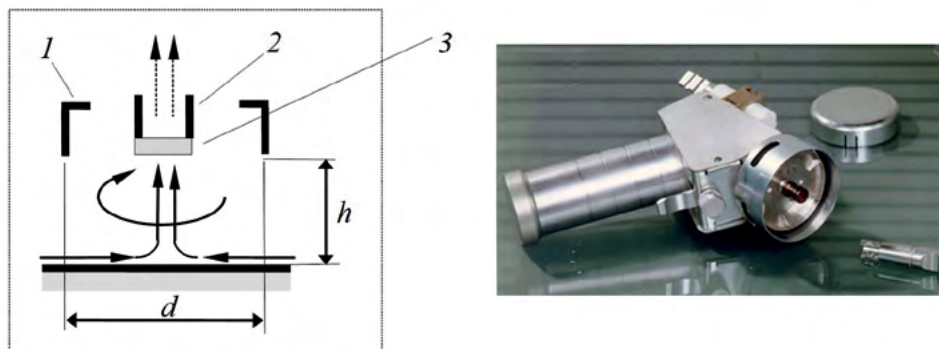


Рис. 5.8.9. Схема вихревого способа отбора проб и созданный вихревой пробоотборник: 1 – камера закрутки воздуха, 2 – линия прокачки воздуха через концентратор, 3 – концентратор.

Способ состоит в обдуве обследуемого объекта закрученной струей воздуха, которая при взаимодействии с поверхностью объекта создаёт восходящее течение, захватывающее примеси с большой обдуваемой поверхности [40]. Восходящий поток с пробой направляется на концентратор или сразу в газоанализатор. Способ значительно расширяет область сбора паров с расстояния до 10 см.

Эффективность вихревого отбора показана на рис. 5.8.10 сравнением зависимости разрежения $\Delta p/\Delta p_{\max}$ от расстояния между обследуемой поверхностью и пробоотборным устройством для разных способов отбора проб. Сравнение показывает, что спад разрежения при вихревом способе идет на несколько порядков медленнее, чем при простом всасывании.

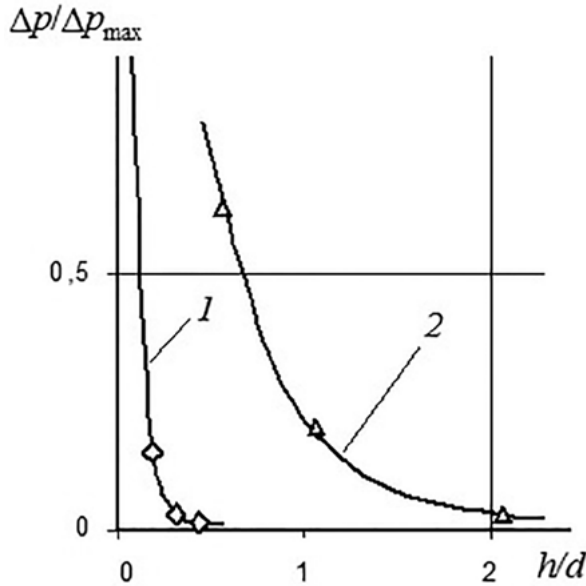


Рис. 5.8.10. Зависимости разрежения $\Delta p/\Delta p_{\max}$ от расстояния между обследуемой поверхностью и пробоотборным устройством: 1 – при прямом всасывании; 2 – при вихревом обдуве.

Портативная газовая хроматография с атмосферным воздухом в качестве газа-носителя.

Первый российский ГХ сенсор следовых количеств паров взрывчатых веществ ЭХО-М, с которого и началась разработка портативных ГХ серии ЭХО для различных применений, содержит баллон с инертным газом в качестве газа-носителя и электрозахватный детектор (ЭЗД). ГХ ЭХО-М был поставлен на вооружение подразделений МВД РФ (1995 г.) и стал широко применяться в оперативной обстановке, и стало очевидно, что периодическая зарядка баллона очень неудобна в работе служб. В ходе решения задачи замены инертного газа-носителя на очищенный атмосферный воздух были изобретены: режимы приготовления ПКК для работы в присутствии кислорода воздуха и паров воды, новый ионный детектор перестраиваемой селективности (ИДПС) [45], компактный встраиваемый в ГХ фильтр очистки атмосферного воздуха [46].

Новый детектор разработан М.Н. Балдиным [45] для регистрации электрозахватных веществ типа ВВ. Принципиальная схема ИДПС приведена на рис. 5.8.11.

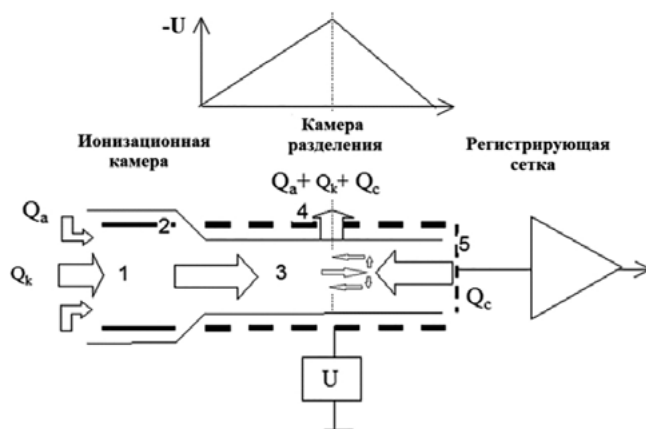


Рис. 5.8.11. Схема ИДПС: 1 – камера ионизации (КИ); 2 – радиоактивный источник электронов; 3 – камера разделения (КР); 4 и 5 – соответственно: управляющий и измерительный электроды.

Оригинальная особенность детектора – это наличие линейно возрастающего электрического поля до середины КР с последующим линейным спадом до окончания КР и наличие двух вспомогательных потоков чистого воздуха: обдувочного Q_a по периферии КИ и потока Q_c , встречного потоку Q_k газа-носителя, со сбросом всех потоков в середине камеры, как показано на рис. 5.8.11.

Рассматривая процессы ионизации в КИ под действием источника бета-излучения ^{63}Ni (поз. 2) и движение вдоль КР отрицательных ионов ВВ и положительных ионов кислорода воздуха, в [45] определено условие прохождения целевых отрицательных ионов (электронозахватных веществ) на измерительный электрод (поз. 5) – это попадание подвижности ионов k в полосу:

$$(Q_k + Q_a) \times L / (2 \times U \times S) > k > L \times Q_c / (2 \times S \times U).$$

Т.е., для КР достигнуто свойство ионного фильтра по подвижности, полоса пропускания которого задается скоростями потоков и приложенным напряжением поляризации U . На рис. 5.8.12 приведена селективная зависимость тока детектора от подвижности ионов.

Характеристики нового детектора ИДПС: детектор концентрационный и селективный; линейность 2 порядка; чувствительность к электронозахватным веществам высокая и не уступает чувствительности электронно-захватному детектору (ЭЗД).

Для работы с атмосферным воздухом в качестве газа-носителя созданы ПКК с НЖФ SE-30, толщина плёнки 0,2 мкм. Для очистки атмосферного воздуха создан фильтр [46], встраиваемый в портативный ГХ. Газовые хроматогра-

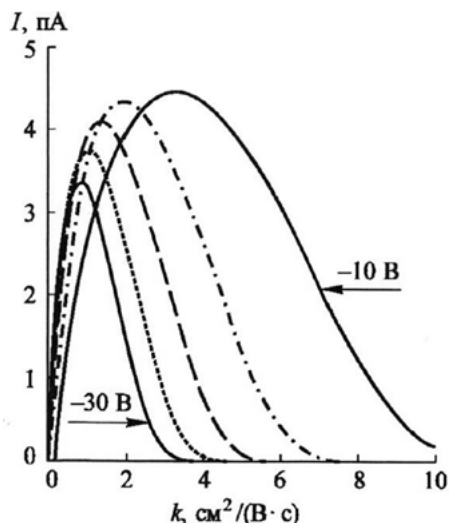


Рис. 5.8.12. Зависимость тока детектора от подвижности ионов для различных значений поляризующего напряжения на управляющем электроде детектора: -10 В, -15 В, -20 В, -25 В, -30 В.

фы ЭХО-В с ИДПС и Шпинат-М1 с воздухом в качестве газа-носителя успешно применяются для поиска ВВ в полевых условиях. Одновременно ЭХО-В положительно испытан по определению отравляющих веществ и торпедных топлив.

Серия ЭХО портативных газовых хроматографов

На основе впервые созданных технологий: приготовления экспрессных ПКК, дистанционного вихревого пробоотбора, быстрых режимов ввода проб с концентраторов; специальных детекторов, включая ДЭЗ, ИДПС, ФИД, ПИД, ДТП, ПФД специализированного программного обеспечения разработана в период с конца 1980-х годов серия портативных газовых хроматографов ЭХО. Некоторые образцы приведены на рис. 5.8.13.

У ГХ единый конструктив с возможностью его развития при создании ГХ для различных областей применения: обнаружение ВВ, поиск залежей углеводородов, экологический контроль, медицинские исследования. Первым к 1989 г. создан ЭХО-М, который разрабатывался как ранцевый миноискатель с вытекающими жёсткими требованиями к чувствительности, быстродействию, потребительским качествам – минимальные вес, энергопотребление, многоразовое использование. Пороговая чувствительность к концентрации паров ТНТ 10^{-14} г/см³, быстродействие 10–20 секунд, энергопотребление 40 Вт, масса 7 кг. Американцы в это же время создали сенсор Egis-3000 с такими же аналитическими характеристиками, но с массой прибора 100 кг, энергопотреблением 1 кВт. Они использовали для быстрого разделения капиллярную колонку с градиентом температуры, что резко увеличило и энергопотребление, и массу прибора. А наши ПКК с изотермическим режимом обеспечили сокращение и энергопотребления почти на три порядка, и массу больше, чем на порядок.

Испытания ЭХО-М на полигоне по обнаружению противотанковых мин показали его паритетные возможности с обученной собакой. Произведено свыше 200 ГХ ЭХО-М, реализовано около 35 в США, Германию, Вьетнам, Израиль, в организации МВД РФ, МЧС РФ, промышленного и экологического контроля РФ.

На основе научно-технического задела по ЭХО-М создана серия ГХ ЭХО (рис. 5.8.13) для различных специальных и гражданских областей применения. Сенсор ЭХО-М также был сертифицирован как анализатор хлорорганических пестицидов; ВВ Шпинат-М1 с детектором ИДПС поставлен на вооружение в ФСБ РФ, сверхчувствительный сенсор ВВ ЭХО-СПИП со спектрометром приращения ионной подвижности (СПИП) [47, 48] обеспечивает чувствительность на два порядка выше современных; на основе ЭХО-В-ФИД созданы портативные системы для геохимического поиска залежей углеводородов, анализа выдыхаемого человеком воздуха, экологического контроля.

Характеристики серии: пороговая чувствительность от ppb до ppt и до долей ppq (quadrillion), быстродействие 10–60 с, энергопотребление до 50 Вт. Все приборы укомплектованы сменными устройствами ввода пробы: шприцевым, с концентратора, петлевым дозатором.



Рис. 5.8.13. Портативные экспрессные газовые хроматографы серии ЭХО. Для серии ГХ ЭХО разработаны методики для отмеченных выше применений. За разработку серии ГХ ЭХО коллектив разработчиков: Балдин М.Н, Грузнов В.М., Ефименко А.П., Зоткевич А.И., Коденёв Г.Г., Мовшев В.И., Науменко И.И., Соколов М.А., Филоненко В.Г., Чертаков В.Н, Шишмарёв А.Т., Аксёнов В.А., Надолинный В.А., Орлов Г.И. удостоен Премии правительства России (1997 г.).

Особенности отбора и анализа проб в ГХ различного назначения

Полевая система геохимического поиска залежей углеводородов по регистрации на поверхности Земли ароматических углеводородов, мигрирующих из залежей [49]. Отбор проб выполняется в пассивном режиме на концентраторы в специальных контейнерах, закладываемые на глубину 0,5 м на сутки на поверхности Земли. Концентраторы в виде металлических трубок длиной 30 мм с внутренним диаметром 4,9 мм с сорбентом на внутренней поверхности [49].

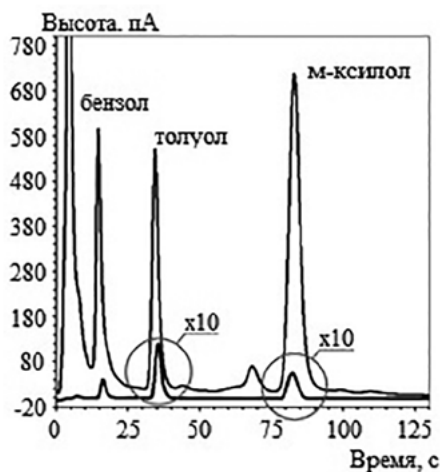


Рис. 5.8.14. Хроматограммы: верхняя – пробы с концентратора, нижняя – среды, куда помещался концентратор (пики в кружках увеличены в 10 раз).

Анализ проб с пассивных концентраторов осуществляется в полевом лагере на ГХ ЭХО-В-ФИД, снабженном оригинальным автоматизированным термодесорбционным устройством ввода (УВ) без традиционных ручных операций с краном-преклячателем [50].

Особенность устройства ввода в том, что во время нагрева концентратора и анализа пробы объем УВ с концентратором газодинамически изолируется от ПКК. Для этого в УВ подается через тонкий капилляр небольшой обратный поток 0.3 см³/мин, который препятствует выходу веществ из УВ. Величина обратного потока ювелирно подобрана так, чтобы обеспечить изоляцию УВ и ПКК на время нагрева УВ до 40 с и анализа пробы до 125 с. Пример хроматограммы высокого качества показан на рис. 5.8.14.

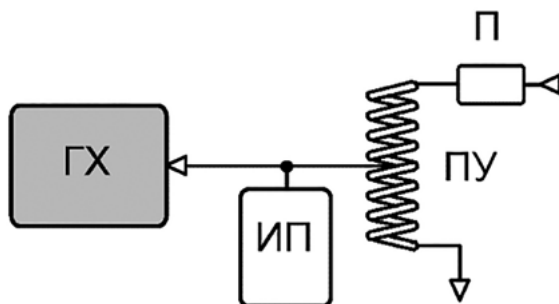
Температура колонки 40 °С, устройства ввода с концентратора 200 °С, шприцевого устройства ввода (для анализа среды насыщения концентратора) 150 °С

Портативный комплекс геохимического поиска используется в полевых условиях на территориях Западной и Восточной Сибири с 2008 г.

Портативный комплекс для анализа выдыхаемого воздуха в реальном времени на базе ГХ ЭХО-В-ФИД с оригинальным пробоотборным устройством (ОПУ). ОПУ обеспечивает удаление крупных капель воды из проб, автоматизированный отбор нескольких проб из одного выдоха, автоматизированную градуировку измерительного тракта [51].

Принципиальная схема портативного комплекса с ОПУ приведена на рис. 5.8.15.

Рис. 5.8.15. Принципиальная схема комплекса анализа выдыхаемого воздуха с ОПУ, где П – патрубок с индивидуальным мундштуком для выдоха воздуха, ПУ – ёмкость пробоотборного устройства, ИП – паровый источник градуировочной концентрации ацетона, ГХ – газовый хроматограф.



Идея ОПУ: выдох делается в ёмкость ПУ, из ПУ последовательно отбирается и анализируется на ГХ 3 пробы воздуха; а градуировка измерений делается с учётом влияния ОПУ на измерения путём заполнения ПУ градуировочной пробой паров ацетона с последующим анализом этой пробы так же, как выдыхаемого воздуха.

Комплекс используется в исследованиях метаболических нарушений в организме человека, в том числе, для выявления признаков риска заболевания сахарным диабетом. На рис. 5.8.16 показан пример определение ацетона в выдыхаемом воздухе.

Параметры хроматографирования:

ПКК с НФ OV-215. Температура колонки 35 °С. Скорость потока газа-носителя 25 см³/мин. Пороговая чувствительность на уровне 10 мкг/м³.

Сверхвысокая чувствительность (СВЧ) обнаружения ВВ и эффект очень быстрого выявления скрытых ВВ. СВЧ – 7 пг тринитротолуола (ТНТ) в пробе, что соответствует понижению порога на два порядка (от уровня 10-14 г/см³) достигнута авторами настоящей главы в 2014 г. применением в ГХ ЭХО-СПИП селективного спектрометра приращения ионной подвижности (СПИП) [47, 48].

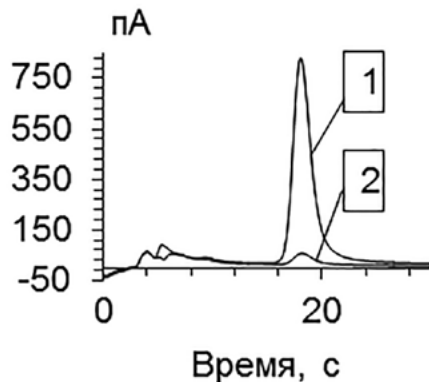


Рис. 5.8.16. Хроматограммы выдыхаемого воздуха. Пики ацетона: 1 – студент, у которого отец болен сахарным диабетом; 2 – студент без родственников с сахарным диабетом.

Применение СВЧ выявило чрезвычайно полезную закономерность (эффект) для экспрессного антитеррористического контроля, а именно: понижение порога обнаружения паров ВВ в n раз, сокращает в n и более раз время появления около объекта с ВВ обнаруживаемой концентрации пара ВВ [43, 52]. Этот эффект демонстрируется на рис. 5.8.17 графиком экспериментальной зависимости концентрации паров ТНТ от времени нахождения ручной клади с 200 г ТНТ в ячейке автоматической камеры хранения, из которой постоянно откачивается воздух для регистрации паров. Из графика следует, что при пороге 10^{-16} г/см³ уже через 5 мин регистрируется концентрация, превышающая порог в 2 раза. Если же порог 10^{-15} г/см³, то обнаружение может наступить через несколько суток.

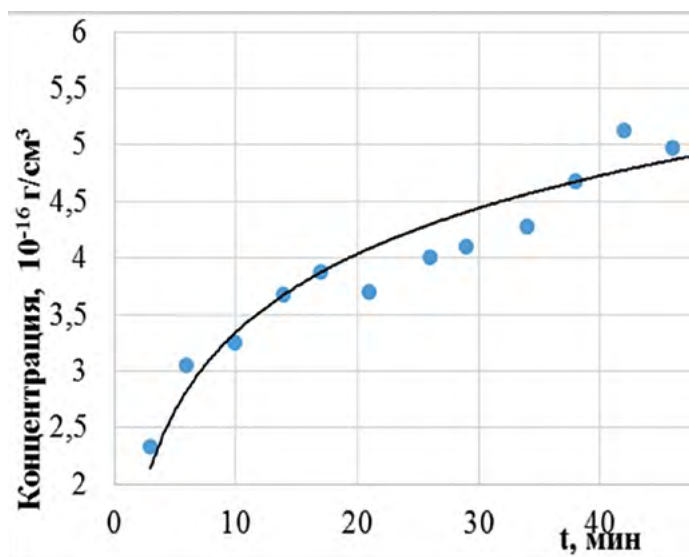


Рис. 5.8.17. Динамика насыщения парами ТНТ системы отбора проб из ячейки автоматической камеры хранения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие отечественной газовой хроматографии, начиная с середины 1970-х годов, сначала в интересах специальных приложений, внесло существенный вклад в создание портативных газоаналитических средств определения следовых количеств широкого круга органических веществ: взрывчатых (ВВ), а затем экотоксикантов, углеводородов и ряда специальных соединений. Основные изобретения, определившие новый уровень ГХ: экспрессные поликапиллярные колонки (ПКК) с 1000-ю капилляров для разделения смеси веществ за 10–30 с, экспрессное концентрирование паров ВВ на концентраторах с высоким проскоком, вихревой дистанционный отбор проб; способ спектрометрии приращения ионной подвижности (СПИП), ионизационного детектирования с перестраиваемой селективностью (ИДПС).

По приготовлению ПКК – существенную роль сыграло изобретение коррелированной загрузки неподвижной жидкой фазы в капилляры и последующая отработка технологических процессов изготовления ПКК различных типов и размеров с различными НФ. В результате в нашей стране создан и доведен до коммерческого внедрения новый вид хроматографических колонок – ПКК, которые позволяют достаточно просто проводить быстрый и высокочувствительный газохроматографический анализ. В настоящее время продолжается развитие ПКК и расширяется их применение.

Существенным продвижением портативной газовой хроматографии в полевые технологии анализа техногенных объектов с ВВ и окружающей среды является создание её варианта с атмосферным воздухом в качестве газа-носителя, включая ПКК, детекторы ИДПС, СПИП.

В результате создана серия портативных, с порогом определения на мировом уровне 10^{-14} г/см³ и меньше, быстродействующих (до 30 с) обнаружителей ВВ ЭХО и их гражданских модификаций с порогом определения органических веществ до ppt.

В заключение отметим, что наряду с авторами настоящей главы существенный вклад в создание портативной поликапиллярной газовой хроматографии внесли В.П. Солдатов, А.Т. Шишмарёв, В.Г. Филоненко, А.П. Ефименко, В.В. Кузнецов. В создание ПКК – В.В. Малахов, В.Н. Сидельников.

Отмечаем с благодарностью, что своеобразный старт в интенсивное развитие поликапиллярной газовой хроматографии дали вдохновляющие лекции профессора Я.И. Яшина в 1975 г.



Рис. 5.8.18. Разработчики ГХ ЭХО

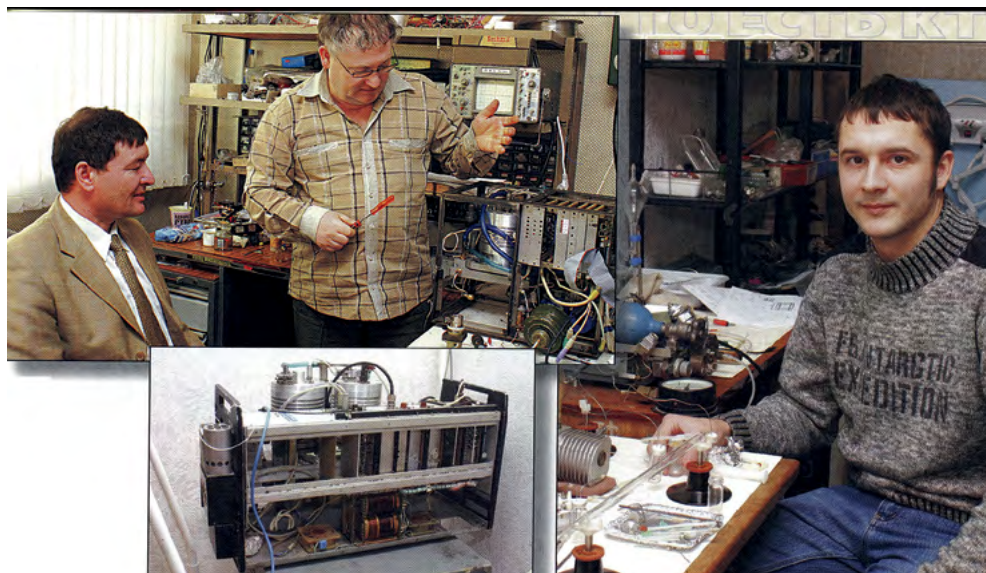


Рис. 5.8.19. Создатели мобильного хромато-масс-спектрометра НАВАЛ. Справа А.Л.Макась, М.Л.Трошков, А.С.Кудрявцев

ЛИТЕРАТУРА

1. Golay M.J.E. Optimising gas chromatographic separations // J. High. Resolut. Chromatogr. & Chromatogr. Commun. – 1988. – Vol. 11. – P. 7.
2. История развития Института геологии и геофизики СО (АН СССР и РАН). Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2010. – С. 720.
3. Солдатов В.П., Овечкин А.И., Сидельников В.Н., Малахов В.В. и др. Хроматографическая колонка: А.с. № 968181 (СССР) // Б.И. 1991, № 30.
4. Солдатов В.П., Малахов В.В., Сидельников В.Н. и др. Способ изготовления поликапиллярной хроматографической колонки. // А.с. 1561680 (СССР).
5. Солдатов В.П., Наumenко И.И., Ефименко А.П., Чертилина Л.Н., Ваганов В.С. Поликапиллярная хроматографическая колонка. // А.с. 1651200 (СССР) Б.И. 1991, № 19. Приоритет от 04.12.1986.
6. Ефименко А.П., Наumenко И.И., Соболева В.К. Эффективность поликапиллярных колонок // Журн. Физ. Хим. – 2007. – Т. 81, № 3. – С. 1-5.
7. Солдатов В.П., Ефименко А.П., Наumenко И.И., Чертилина Л.Н. Способ нанесения неподвижной фазы на внутреннюю поверхность капиллярной колонки // А.с. 1659838 (СССР).
8. Наumenко И.И., Ефименко А.П. Использование золь-гель метода при нанесении полиэтиленгликоля на поликапиллярные колонки // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т.19, № 6. – С.663–672.
9. Солдатов В.П., Наumenко И.И., Ефименко А.П. и др. // А.с. 1415060 (СССР). Оpubл. 07.08.88 г. Бюл. N 29.

10. Науменко И.И., Ефименко А.П. Измерение относительной дисперсии диаметров капилляров многоканальных трубок хроматографическим методом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – Т.82, № 4. – С.73.
11. Науменко И.И., Соболева В.К. Приготовление поликапиллярных колонок с полиметилфенилсилоксановыми неподвижными фазами // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т.16, №5. – С. 591.
12. Науменко И.И., Соболева В.К. Использование золь-гель метода при нанесении полиэтиленгликоля на поликапиллярные колонки // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т.17, № 4. – С.640–647.
13. Науменко И. И., Ефименко А. П., Грузнов В. М. Аналитические особенности поликапиллярных газохроматографических колонок с капиллярами 25 мкм // Журн. аналит. химии. – 2022. – Т. 77, № 12. – С. 1112–1119.
14. Cook W.S. Bringing Speed to Gas Chromatography // Report on PITTCON. – 1996.
15. Baumbach J. I., Eiceman G. A., Klockow D., Sielemann S., & Irmer A. V. Exploration of a Multicapillary Column for Use in Elevated Speed Gas Chromatography // Analytical Chemistry. – 1997. – Vol. 66:4. – P. 225–239.
16. van Lieshout M., van Deursen M., Derks R., Janssen H.-G., Cramers C. // J. Microcolumn Separations. – 1999. – Vol. 11, No 2. – P. 155–162.
17. Rosenkranz B., Bettmer J. Rapid separation of elemental species by multicapillary GC // Anal. Bioanal. Chem. – 2002. – Vol. 373. – P. 461–465.
18. Ефименко А.П., Науменко И.И., Соболева В.К. Спринтеры в газовой хроматографии – поликапиллярные хроматографические колонки / Хроматография на благо России: сб. статей. – М., 2007. – С. 634–648.
19. Sidelnikov V. N., Patrushev Yu. V., Nikolaeva O. A Express Gas Chromatography on Multicapillary Columns and Its Potential // Catalysis in Industry, 2010, Vol. 2, No. 3, pp. 206–216
20. Сидельников В. Н., Патрушев Ю. В. Поликапиллярная хроматография // Рос. хим. ж. – 2003. – Т. XLVH, № 1. – С. 23–34.
21. Ефименко А.П., Науменко И.И. Поликапиллярная хроматографическая колонка // Пат. 2114427 (Россия), Опубликовано 27.06.98. Бюл. N 10.
22. Ефименко А.П., Науменко И.И., Соболева В.К. Спиральные поликапиллярные колонки // ЖФХ. – 2008. – Т. 82, № 8. – С. 1–6.
23. Multichrom, LLC Range of Products [Электронный ресурс] – 2009. URL: <http://mcc-chrom.com/catalogue> (дата обращения: 18.02.2022 г.).
24. Buryakov I.A. Express analysis of explosives, chemical warfare agents and drugs with multicapillary column gas chromatography and ion mobility increment spectrometry // Journal of Chromatography B. – 2004. – Vol. 800. – P. 75–82
25. Малышева А.О., Балдин М.Н., Грузнов В.М., Блинова Л.В. Внелабораторный экспрессный газохроматографический способ анализа выдыхаемого человеком воздуха с автоматизированной градуировкой // Аналитика и контроль. – 2018. – Т. 22. – № 2. – С. 177–185.
26. Малышева А.О., Балдин М.Н., Грузнов В.М. Экспрессный on-line анализ выдыхаемого воздуха на газовом хроматографе "ЭХО-В-ФИД" // Разделение

и концентрирование в аналитической химии и радиохимии: V Всероссийский симпозиум с международным участием (г. Краснодар, 07-13 октября 2018 г.): Тезисы. – 2018. – С. 155–155.

27. Sielemann St., Baumbach J.I., Schmidt H. IMS with non-radioactive ionization sources suitable to detect chemical warfare agent simulation substances // *IJIMS*. – 2000. – Vol. 5, No 3. – P. 143–148.

28. Aguilera-Herradora E., Cardenas S., Ruzsanyi V., Sielemann St., Valcarcel M. Evaluation of a new miniaturized ion mobility spectrometer and its coupling to fast gas chromatography multicapillary columns // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – Vol. 1214. – P. 143–150

29. Jünger M., Bödeker B., Baumbach J. I. Peak assignment in multicapillary column-ion mobility spectrometry using comparative studies with gas chromatography-mass spectrometry for VOC analysis // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – Vol. 396. – P. 471–482.

30. Perl T., Bödeker B. Jünger M., Nolte J., Vautz W. Alignment of retention time obtained from multicapillary column gas chromatography used for VOC analysis with ion mobility spectrometry // *Anal Bioanal. Chem.* – 2010. – Vol.397. – P. 2385–2394.

31. Baumbach J. I., Eiceman G. A., Klockow D., Sielemann St., Irmer A. V. Exploration of a Multicapillary Column for Use in Elevated Speed Gas chromatography// *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 1997. – Vol. 66, No 4. – P. 225-239.

32. Hauschild A.-C., Schneider T., Pauling J., Rupp K., Jang M., Baumbach J. I., Baumbach J. Computational Methods for Metabolomic Data Analysis of Ion Mobility Spectrometry Data // *Reviewing the State of the Art Metabolites*. – 2012. – Vol. 2. – P. 733–755.

33. Garrido-Delgado R., Dobao-Prieto M. del Mar, Arce L., Valcarcel M. Determination of volatile compounds by GC-IMS to assign the quality of virgin olive oil // *Food Chemistry*. – 2015. – Vol. 187. – P. 572–579.

34. Márquez-Sillero I., Cárdenas S., Sielemann St., Valcárcela M. On-line headspace-multicapillary column-ion mobility spectrometry hyphenation as a tool for the determination of off-flavours in foods // *Journal of Chromatography A*. – 2014. – Vol. 1333. – P. 99–105

35. Xie Z., Sielemann St., Schmidt H., Baumbach J.I. Ion Mobility Spectrometry coupled to Multi Capillary Column // *IJIMS*. – 2000. – Vol. 4, No 1. – P. 77–83.

36. Baumbach J. I., Sielemann St., Xie Z., Schmidt H. Detection of the Gasoline Components Methyl tert-Butyl Ether, Benzene, Toluene, and m-Xylene Using Ion Mobility Spectrometers with a Radioactive and UV Ionization Source // *Anal. Chem.* – 2003. – Vol. 75. – P. 1483–1490

37. Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Шишмарев А.Т. Отбор и ввод проб при скоростном газохроматографическом обнаружении паров органических веществ // *Журнал аналитической химии*. – 1999. – Т. 54, № 11. – С. 1134–1139.

38. Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Шишмарёв А.Т. Экспрессное улавливание паров веществ из воздуха // *Теплофизика и Аэромеханика*. – 2000. – Т.7, № 4. – С.617–620.

39. Жданов В.П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. – Новосибирск.: Наука, 1988. – 319 с.

40. Грузнов В.М., Филоненко В.Г. Скоростное концентрирование и вихревой отбор проб воздуха при обнаружении следовых количеств органических веществ / Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А.Трофимука. – Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2011. – 174 с.

41. Балдин М.Н., Грузнов В.М. Портативный газовый хроматограф с воздухом в качестве газа-носителя для определения следов взрывчатых веществ // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т. 68, № 11. – С. 1117–1122.

42. Gruznov V.M., Vorozhtsov A.B. Gas-dynamic kinetics of vapor sampling in the detection of explosives // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24. – P. 4409.

43. Грузнов В.М., Балдин М.Н., Прямов М.В., Максимов Е.М. Определение концентрации паров взрывчатых веществ с дистанционным автоматизированным отбором проб при контроле объектов // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72, № 11. – С. 1000–1005.

44. Солдатов В.П., Кузнецов В.В., Морозов А.А. и др. // А.С. № 969089 СССР. – 1981.

45. Балдин М.Н. Разработка портативного экспрессного хроматографа с воздухом в качестве газа-носителя для определения следовых количеств органических веществ на месте взятия пробы: дис. канд. техн. наук. – Томск–Новосибирск, 2014. – С. 26-48.

46. Балдин М.Н., Горохов А.Ф., Киле А.Н., Рыболовлев В.Г. Фильтр для очистки газа // Патент РФ № 2207563. Опубликовано: 27.06.2003 г. Бюл. № 18.

47. Горшков М.П. Способ анализа примесей в газах. // Пат. СССР № 966583. Опубликовано: 15.10.82 г. Бюл. № 38.

48. Buryakov I.A Ion current amplitude and resolution of ion mobility increment spectrometer (IMIS) // *Int. J. For Ion Mobil. Spect.*, 2001, V.4, No.2, pp.112-116.

49. Грузнов В.М., Балдин М.Н., Науменко И.И., Карташов Е.В., Прямов М.В. Портативная газовая хроматография с пассивными концентраторами для экспрессной геохимической съемки по ароматическим углеводородам // Химический анализ в геологии и геохимии / науч. ред. Г.Н. Аношин; рецензенты: В.И. Старостин, В.И. Буданов. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2016. – С. 555–564.

50. Грузнов В.М., Балдин М.Н., Малышева А.О. Ввод пробы ароматических соединений с концентраторов в поликапиллярную колонку методом термической десорбции // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23, № 3. – С. 370-376.

51. Балдин М.Н., Грузнов В.М., Малышева А.О. Пробоотборник для анализа воздуха с калибровкой // Пат. на полезную модель 178679 RU. Опубликовано: 17.04.2018 г. Бюл. № 11.

52. Грузнов В.М. Аналитические методы и приборы для обнаружения взрывчатых веществ // Тезисы докладов Третьего съезда аналитиков России / г. Москва, (8-13 октября 2017 г.). – М.: ГЕОХИ РАН, 2017. – С. 180.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

(к монографии по истории хроматографии)

ДЭЗ – детектор электронного захвата,

ДТП – детектор по теплопроводности,

ИДПС – ионизационный детектор перестраиваемой селективности,

ПВД – пламенно-ионизационный детектор,

ПФД – пламенно-фотометрический детектор,

ФИД – фотоионизационный детектор

АВТОРЫ

Грузнов Владимир Матвеевич, д.т.н., главный научный сотрудник Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А.Трофимука (ИНГГ) СО РАН,

Балдин Михаил Николаевич, к.т.н., старший научный сотрудник ИНГГ СО РАН,

Науменко Иван Иванович, к.х.н., старший научный сотрудник ИНГГ СО РАН,

Коденев Геннадий Георгиевич, директор ООО «Мультихром».

5.9. Жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой в неорганическом анализе (памяти д.х.н., чл.-корр. РАН Бориса Яковлевича Спивакова)

Т.А. Марютина, Е.Ю. Савонина

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

Жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой (ЖХСНФ), в англоязычной литературе известная как противоточная хроматография (countercurrent chromatography (CCC)), успешно применяется для разделения и концентрирования веществ с близкими свойствами. Метод был предложен в конце 1960-х гг. американским ученым Ито [1] для разделения органических и биоорганических веществ в препаративных и полупрепаративных целях.

Отличительная особенность метода ЖХСНФ от других хроматографических методов заключается в отсутствии твердого носителя или сорбента, традиционно используемого для удерживания неподвижной фазы в разделительной колонке. Разделительная колонка в ЖХСНФ представляет собой тефлоновый или стальной капилляр с внутренним диаметром до 10.0 мм, спирально намотанный на жесткий цилиндрический сердечник, вращающийся вокруг своей оси при одновременном обращении вокруг центральной оси устройства

(планетарной центрифуги). Одна из фаз двухфазной жидкостной системы (неподвижная фаза) может удерживаться во вращающейся спиральной колонке (ВСК) за счет воздействия поля массовых сил, возникающего в ней при вращении, при непрерывном прокачивании через нее второй (подвижной) фазы [2]. Количество неподвижной фазы, удерживаемой в разделительной колонке, характеризуется фактором её удерживания (отношение объема неподвижной фазы в ВСК к ее общему объему), который зависит от параметров работы планетарной центрифуги (скорость и направление как прокачивания подвижной фазы, так и вращения колонки) и от физико-химических свойств используемых двухфазных жидкостных систем (плотность, вязкость и межфазное натяжение). Следует особо подчеркнуть, что термин «фактор удерживания неподвижной фазы» подразумевает не удерживание одного из разделяемых веществ, как это принято в хроматографической практике, а удерживание одной из фаз двухфазной жидкостной системы в колонке в рабочих условиях.

В нашей стране метод ЖХСНФ начал активно развиваться с 1986 г. в лаборатории концентрирования Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН) как способ разделения и концентрирования неорганических веществ. Академик Ю.А. Золотов (в то время заведующий лабораторией) предложил исследовать принципиальную возможность использования метода для разделения неорганических веществ в рамках кандидатской диссертации Т.А. Марютиной под руководством Б.Я. Спивакова. Тогда же и появилось более корректное, с нашей точки зрения, название метода — ЖХСНФ, которое используется в русскоязычной литературе. При этом термин ССС употребляется во всех зарубежных изданиях, хотя он и не совсем точен, так как в большинстве схем организации процесса ССС две несмешивающиеся жидкости не движутся навстречу друг другу [3, 4].

Таким образом, под руководством Б.Я. Спивакова было положено начало многолетних пионерских исследований в области применения метода ЖХСНФ для разделения неорганических веществ с близкими свойствами с применением двухфазных жидкостных систем сложного состава (экстрагент в органическом растворителе — водный раствор соли, кислоты или комплексообразующего реагента) [5, 6]. Результаты совместных работ лабораторий концентрирования (Б.Я. Спиваков и Т.А. Марютина) и радиохимии ГЕОХИ (Б.Ф. Мясоедов, М.К. Чмутова) позволили впервые в мировой практике предложить использование метод ЖХСНФ для решения радиохимических задач [7].

В 2009 г. по инициативе отделения аналитической химии ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии, англ. International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) нами при участии коллег из Франции (Berthod A.) и Великобрита-



Рис. 5.9.1.
д.х.н., чл.-корр. РАН
Борис Яковлевич
Спиваков
(1941–2022)

нии (Sutherland I.A.) впервые была разработана и опубликована номенклатура и терминология метода ССС [8], позднее переработанная и включенная в главу по методам разделения Оранжевой книги ИЮПАК (Orange Book, сборник аналитической номенклатуры) [9].

В период 1986—2022 гг. в лаборатории концентрирования ГЕОХИ РАН были разработаны теоретические основы и апробированы варианты практического приложения ЖХСНФ в неорганическом анализе, защищено 8 кандидатских и 2 докторских (Т.А. Марютина и П.С. Федотов) диссертаций.

Следует отметить, что метод ЖХСНФ удачно сочетает в себе достоинства двух наиболее часто используемых для неорганического анализа способов концентрирования и разделения веществ - жидкость-жидкостной экстракции и жидкостной хроматографии. Именно это и определяет его особенность и позволяет добиться следующих результатов:

- 1) исключение потерь разделяемых веществ за счет взаимодействия с сорбентами;
- 2) разнообразие используемых двухфазных жидкостных систем (в том числе и водно-полимерных);
- 3) возможность динамического перемешивания двух фаз внутри колонки, облегчающего массообмен;
- 4) легкость перехода от одной двухфазной системы к другой;
- 5) отсутствие проблем заполнения и регенерации колонок;
- 6) возможность организации различных вариантов элюирования веществ из неподвижной фазы (ступенчатое и/или градиентное);
- 7) возможность создания градиента концентрации реагента в неподвижной фазе при вращении колонки;
- 8) возможность изменения объема разделяемых проб от 0,1 до 1000 мл и более.

Следует отметить, что по эффективности разделения неорганических веществ ЖХСНФ значительно уступает методу ВЭЖХ, но при этом имеет ряд неоспоримых достоинств, в частности, необычайно широкий спектр исследуемых образцов – от таких сложных и вязких матриц, как сырая нефть, до особо чистых веществ. Кроме того, проведение процесса многоступенчатой экстракции в закрытой системе (тефлоновой колонке) при использовании дополнительно очищенных реагентов дает возможность выделять ультраследовые количества примесных элементов при анализе особо чистых веществ.

Следует отметить, что в начале двухтысячных годов Б.Я. Спиваковым было предложено, а П.С. Федотовым развито новое нетрадиционное направление применения ВСК для работы с двухфазными системами: суспензия твердых частиц – водные растворы, которое активно используется для определения в динамическом режиме различных форм элементов, содержащихся в твердых объектах окружающей среды (почвы, пепел и др.) [10—13]. Кроме того, применение ВСК позволяет проводить разделение частиц по размерам и плотностям [14—19]. При этом исследования являются самостоятельной областью применения ВСК и не относятся к реализации метода ЖХСНФ.

АППАРАТУРА

Существует несколько схем организации процесса ЖХСНФ [20], подразделяющихся на гидростатические и гидродинамические. Для разделения неорганических веществ наибольшее распространение получила схема организации процесса, основанная на планетарном движении вращающейся спиральной колонки (ВСК), которое обеспечивает стабильное удерживание в ней неподвижной фазы и достаточно интенсивное перемешивание двух фаз, ускоряющее процесс распределения [1].

Наиболее удачным из предложенных устройств, обеспечивающих стабильное удерживание неподвижной фазы в колонке в поле гравитационных и центробежных сил, является планетарная центрифуга, особенности которой подробно описаны ранее [20].

Институт аналитического приборостроения РАН (ИАП РАН, С-Петербург) стал основной площадкой в РФ, на которой было сконструировано несколько поколений аналитических планетарных центрифуг с различной организацией планетарного вращения ВСК [21]. Совместно с научной группой Б.Я. Спивакова и Т.А. Марютиной в начале двухтысячных годов в ИАП РАН был разработан проточный хроматограф с вращающейся спиральной колонкой и спектрофотометрическим детектором.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЖХСНФ

Ни один другой метод жидкостной хроматографии не может обеспечивать такой высокой емкости разделительной колонки, как ЖХСНФ – объем неподвижной фазы, удерживаемой в колонке, может значительно меняться и достигать более 90% от общего объема колонки. Высокие факторы удерживания неподвижной фазы в колонке позволяют организовывать процесс концентрирования определяемых элементов из анализируемого раствора в неподвижную фазу. Извлечение сконцентрированных веществ из органической фазы проводят путем пропускания через колонку растворов элюентов, обеспечивая различные режимы элюирования (ступенчатый и/или градиентный).

ЖХСНФ должна рассматриваться как метод, дополняющий классические варианты жидкостной хроматографии и занимающий свою нишу применения в неорганическом анализе. С нашей точки зрения, существует несколько основных областей использования метода ЖХСНФ.

Прежде всего, метод должен быть востребован при определении следовых количеств элементов в сложных многокомпонентных растворах. Подбор состава подвижной и неподвижной фаз позволяет варьировать значения коэффициентов распределения компонентов пробы, что, в свою очередь, делает возможным концентрирование анализируемых элементов в неподвижной фазе и сброс матричных элементов с потоком подвижной фазы. Метод ЖХСНФ в этом случае может быть использован как эффективный и надежный способ подготовки пробы перед инструментальным определением элементов. В случае концентрирования для определения микропримесей используемая двухфазная си-

стема должна обеспечивать количественную реэкстракцию элементов для их последующего определения в водной фазе. Объем анализируемого раствора при этом может меняться от долей миллилитра до литров и более. Возможны разнообразные комбинации этой хроматографической техники с различными методами детектирования, в том числе с масс-спектрометрией.

Перспективно использование обсуждаемого метода для очистки растворов реагентов и препаративного получения высокочистых веществ. При этом может быть сведена к минимуму возможность загрязнения анализируемого раствора из внешних источников. Как правило, основными источниками загрязнения в сорбционных, хроматографических и мембранных методах являются сорбент или неподвижные жидкие фазы, материал мембраны, материалы колонки и подводящих путей, а также растворы применяемых реагентов. Вследствие особенностей метода ЖХСНФ, в том числе конструкции планетарных центрифуг и спиральных колонок, очищаемый или анализируемый раствор контактирует только с фторопластом - одним из наиболее инертных из известных материалов. Таким образом, в методе ЖХСНФ загрязнение пробы и величина контрольного опыта определяются, в основном, лишь чистотой используемых реагентов, которые, соответственно, могут быть дополнительно очищены тем же методом и в той же колонке.

Данный метод также может быть использован для разделения и концентрирования веществ с близкими свойствами, в том числе при достаточно низких значениях коэффициентов разделения веществ. Перспективно применение ЖХСНФ в области радиохимии, для которой применение этого метода становится альтернативой использования многоступенчатого экстракционного процесса разделения в лабораторных условиях. Процесс разделения может быть полностью автоматизированным.

Особенно интересно использование ЖХСНФ для выделения и концентрирования элементов (в том числе редкоземельных) из нефти и нефтепродуктов. Пожалуй, ЖХСНФ является единственным хроматографическим методом, позволяющим концентрировать элементы из нефтяной фракции (подвижной фазы) в объем водной фазы (неподвижной), удерживаемой в колонке.

В отличие от традиционных хроматографических методов, метод ЖХСНФ позволяет организовать градиент концентрации экстрагента в неподвижной фазе за счет перемешивания внутри ВСК порций растворителя и раствора экстрагента в растворителе. Данная особенность метода открывает новые горизонты его использования.

Ниже будут приведены некоторые примеры использования ЖХСНФ.

Анализ особо чистых веществ

Метод ЖХСНФ успешно зарекомендовал себя в анализе высокочистых веществ. Так, было показано [22], что применение смесей групповых реагентов гексаметилендитиокарбамината гексаметиленаммония (ГМДТК ГМА), 8 оксихинолина и краун-эфиров, позволяет очищать растворы высокочистых неорганических солей (NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4F , NH_4Cl) от примесей K, Fe, Cu, Zn,

Co, Cd, Ni, Al, Mn и других элементов. Для компании Merck (Германия) была разработана методика группового выделения микропримесей редкоземельных элементов (РЗЭ) и показана возможность группового выделения и концентрирования переходных и послепереходных элементов в высокочистом хлориде кальция методом ЖХСНФ.

В качестве экстракционной системы при выделении группы РЗЭ использована система 0.5 М раствор дифенил-(диалкилкарбамоил)фосфин оксид (КМФО) в хлороформе-смесь 3 М HNO_3 и 0.1 М HClO_4 [23]. С применением системы $5 \cdot 10^{-2}$ М ДГДТФ ТБА-хлороформ-3 М HNO_3 удается количественно извлекать Zn, Cd, Cu, Pb, Ni, In, Tl из 5%-ного раствора CaCl_2 [24].

Показана возможность концентрирования и извлечения урана и тория из раствора античного (сверхчистого) свинца методом ЖХСНФ в системе 0.01 М раствор ДФО в хлороформе – 1 М HNO_3 . Для реэкстракции элементов использовали 0.01 М раствор этидроновой кислоты [25]. Концентрирование урана и тория для последующего МС-ИСП определения позволило на 2-3 порядка снизить пределы обнаружения (по сравнению с прямым инструментальным определением) и достичь уровня 10–10% масс. при определении этих элементов в образце античного свинца.

Анализ нефти и нефтепродуктов

В 2009 г. впервые было предложено использовать метод ЖХСНФ в качестве способа пробоподготовки для анализа нефти с целью определения ее элементного состава, включая микроэлементы [26]. Была показана возможность концентрирования и выделения ряда металлов (Al, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb) из легких нефтей и дизельного топлива [27]. В данном случае нефть выступает в качестве подвижной фазы, в то время как разбавленные растворы неорганических кислот – неподвижной. Концентрирование элементов достигается за счет возможности прокачивания неограниченного объема нефти через фиксированный объем экстрагента (неподвижной фазы). Проведенное сравнение результатов содержания элементов в подготовленной Тенгизской нефти (табл. 1), полученных с применением различных способов пробоподготовки (автоклавное разложение, озоление и концентрирование с применением ВСК), показало, что при использовании концентрирования микропримесей в ВСК во многих случаях было получено более высокое содержание определяемых элементов, что важно при определении «каталитических ядов» (Ni, W, Sn, Co и др.). В качестве неподвижной фазы использовали 0,5 М HNO_3 [28].

Известно, что основная часть микроэлементов в нефти присутствует в виде комплексов в ее смолисто-асфальтеновой части. При этом определение микроэлементов, содержащихся в значительных концентрациях (до 10^{-3} % масс.), не составляет труда, в то время как для определения микроэлементов (в том числе РЗЭ), содержащихся в нефти в концентрациях до 10^{-9} % масс., необходимо предварительное концентрирование. Так, в ряде работ по определению РЗЭ в нефти проводили анализ лишь их смолисто-асфальтеновой части как концентрата РЗЭ, предварительно выделенной из исследуемой нефти [29].

Табл. 1. Сравнительные результаты определения элементов (мкг/т) в Тенгизской нефти с использованием различных способов пробоподготовки [28].

Изотоп/элемент	Автоклавное разложение*	Озеление (пробоподготовка по 391-91)**	ВСК**
27Al	< ПО	0.08	3.2 ± 0.6
51V	0.06 ± 0.01	0.03	0.04 ± 0.01
53Cr	0.69 ± 0.14	0.003	0.06 ± 0.01
58Fe	< ПО	0.007	0.017 ± 0.003
59Co	0.006 ± 0.01	0.004	0.014 ± 0.003
60Ni	< ПО	0.004	0.014 ± 0.003
63Cu	< ПО	0.007	1.3 ± 0.3
66Zn	0.14 ± 0.03	0.09	7.5 ± 1.5
208Pb	0.08 ± 0.02	0.04	2.4 ± 0.5
Время анализа	~6 ч	6-20 ч	~30 мин
* масса пробы нефти 0.5 г			
** объем пробы нефти 52 мл			

РЗЭ могут находиться в нефти как в виде водорастворимых солей, так и в составе солей органических кислот (нафтеновых, жирных, асфальтогеновых) и комплексных соединений (чаще всего порфирины). Вытяжку растворами разбавленных кислот обычно используют для выделения подвижных форм элементов, к которым, в частности, относятся водорастворимые соли. Авторы [30] предполагают, что с помощью водного раствора 0.5 М HNO_3 из нефти происходит выделение элементов, находящихся в виде кислоторастворимых солей.

В лаборатории концентрирования РАН предложен новый комбинированный способ пробоподготовки сырой нефти, в том числе тяжелой, для определения содержания металлов [30–31]. Способ заключается в сочетании двух вариантов пробоподготовки:

1. автоклавном разложении (160–200 °С, 10 мл конц. HNO_3 , 4 х) образца нефти перед инструментальным анализом методом МС-ИСП или АЭС-ИСП для определения содержания элементов, содержащихся в нефти в значительных количествах (до 10⁻³%) – V, Ni, Fe, Ca, Al и др.

2. концентрирование микроэлементов (в т.ч. РЗЭ) методом ЖХСНФ перед определением методом МС-ИСП.

Возможность концентрирования микроэлементов из нефти методом ЖХСНФ позволяет снять ограничение по чувствительности современных методов анализа при определении РЗЭ. Объем анализируемого раствора нефти, прокачиваемого через ВСК, зависит от концентрации присутствующих в ней микроэлементов и от значений коэффициентов распределения элементов в системе нефть–водный раствор кислоты. Чем больше объем нефти, прокачиваемый через колонку, тем больше

значение фактора концентрирования элементов в водном растворе кислоты. В отличие от пробоподготовки с применением автоклавного разложения, использование приема концентрирования делает возможным определение элементов, присутствующих в нефти в концентрациях ниже предела обнаружения метода анализа.

Метод был апробирован при анализе проб нефти и нефтепродуктов, отличающихся по своим физико-химическим свойствам [30—32].



Рис.5.9.2. Лаборатория концентрирования 2007 г.: Данилова Т.В., Фотеева Л.С., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А., Тимербаев А.Р., Спиваков Б.Я., Ванифатова Н.Г., Волобуева И.В., Федотов П.С., Малофеева Г.И., Джераян Т.Г., Руднев А.В., Петрухин О.М., Трофимов Д.А., Шкинев В.М., Катасонова О.Н.

Разделение и определение металлов платиновой группы в различных матрицах

Разделение и определение металлов платиновой группы является довольно сложной задачей в связи с близкими коэффициентами распределения металлов. Для улучшения эффективности разделения соединений с близкими значениями D используют градиентное элюирование. Впервые было показано [33], что специфика реализации метода ЖХСНФ позволяет изменять значения D разделяемых компонентов во время процесса разделения за счет создания градиента концентрации реагента в неподвижной фазе, который достигается в результате возможности удерживания внутри ВСК отдельных порций растворителя (неподвижной фазы) и реагента, с их последующим перемешиванием. Например, колонку последовательно заполняют порциями растворителя/раствора реагента в растворителе определенной концентрации/растворителя/раствора реагента другой концентрации (или другого реагента)/растворителя. При вращении колонки и прокачивания через нее подвижной фазы органические сегменты в колонке перемешиваются. При этом скорость перемешивания сегментов зависит от типа растворителя и рабочих параметров вращения колонки. При подборе оптимальных параметров градиент концентрации реагента в неподвижной фазе сохраняется в течение нескольких часов работы ВСК.

Следует отметить, что ни один другой динамический метод разделения не позволяет формировать градиент концентрации реагента в растворителе (неподвижной фазе) в ходе процесса разделения.

На примере модельных растворов палладия (II) и родия (III) в 6 М НСl впервые был продемонстрирован эффективный способ разделения данных металлов методом ЖХСНФ за счет создания градиента концентрации реагента в неподвижной фазе. [32]. Рис. 5.9.2 иллюстрирует возможность полного разделения родия и палладия в ВСК с применением градиента реагента в неподвижной фазе в системе 0.7 М метилтриалкиламмоний хлорид (MTAA) в толуоле – 6 М НСl-толуол.

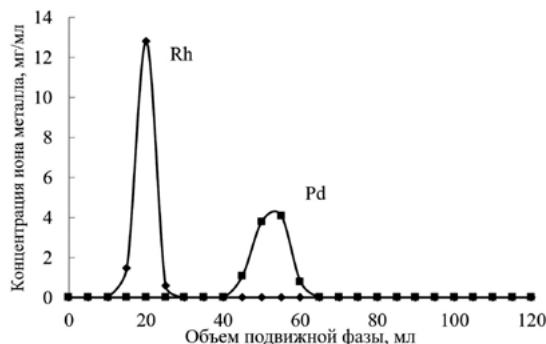


Рис. 5.9.3. Разделение Rh и Pd при создании градиента концентрации МТАА в неподвижной фазе системы 0.07 МТАА в толуоле – 6 М НСl – толуол – 1 М НСl. Объем вводимой пробы 10 мл, ω 600 об/мин, F – 0.5 мл/мин [33].

Экспериментальные исследования позволили предложить два принципиально разных способа экстракционного разделения платины (IV) и палладия (II) из технологических хлоридных растворов [34]:

1. за счет изменения состава подвижной фазы (элюента); за счет создания градиента концентрации экстрагента в неподвижной фазе.

При использовании второго способа можно добиться извлечения платины и палладия из колонки отдельными хорошо разрешенными пиками без взаимных примесей в индивидуальных фракциях. Уменьшение концентрации МТАА в органической фазе приводит к изменению коэффициентов распределения палладия от 110 до 0.014 при практически неизменных коэффициентах распределения платины в процессе экстракции, что делает возможным реэкстрагировать палладий (II) без использования комплексообразующих реагентов – он вымывается из колонки на стадии концентрирования платины. Платина элюируется из колонки при пропускании через нее раствора тиомочевины (рис. 5.9.3)

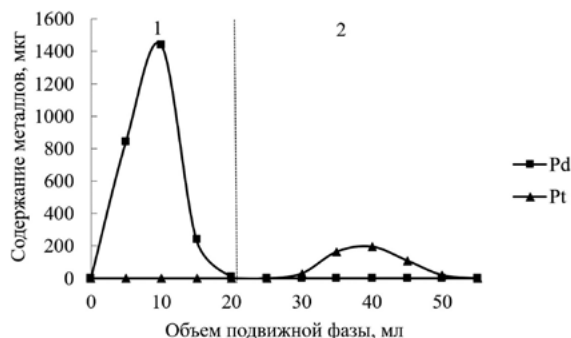


Рис. 5.9.4. Разделение Pt (IV) и Pd (II) в ВСК при ступенчатом элюировании [34].

Исходный раствор: 10 мл 1 М НСl + 30 г/л Cl⁻, [Pd]_{исх} = 250 мкг/мл, [Pt]_{исх} = 50 мкг/мл. Состав неподвижной фазы: 0.05 М МТАА в толуоле. Состав подвижной фазы: 1 – 20 мл 1 М НСl + 30 г/л Cl⁻, 2 – 25 мл 1 М NH₂CSNH₂ в 0.5 М НСl.

Для разделения и извлечения платины и палладия из технологических хлоридных растворов методом ЖХСНФ впервые было предложено также использовать водные двухфазные системы на основе водорастворимых полимеров, относящиеся к так называемой «зеленой химии». По сравнению с системами экстракции растворителем водные двухфазные системы более привлекательны с точки зрения охраны окружающей среды и устойчивого развития. Фазообразующие компоненты этих систем являются водорастворимыми, биосовместимыми, нетоксичными, негорючими и практически не имеют запаха. Предложен простой и эффективный способ извлечения и разделения палладия и платины из технологических растворов с использованием водно-полимерных систем на основе ПЭГ-1500 и (NH₄)₂SO₄ в отсутствие каких-либо вспомогательных компонентов [35].

Содержание металлов до и после экстракции определяли методом МС-ИСП (рис. 5.9.4).

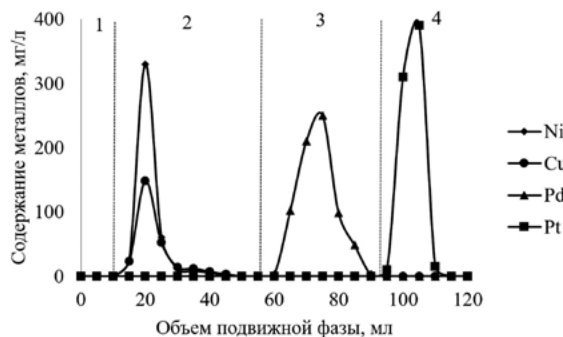


Рис. 5.9.5. Отделение Pt (IV) и Pd (II) от Cu (II) и Ni (II) во вращающейся спиральной колонке [35].

Водная двухфазная система: (20% масс ПЭГ-1500 – 20% масс (NH₄)₂SO₄ в (0.1 М НСl + 50 г/л NaCl)

1 – Модельный раствор в (0.1 М НСl + 50 г/л NaCl), Металлы (мг/л): 738 Pd (II), 720 Pt(IV) 507 Cu (II), 342 Ni (II);

2 – 20% масс (NH₄)₂SO₄ в (0.1 М НСl + 50 г/л NaCl);

3 – 28% масс (NH₄)₂SO₄, pH=5;

4 – 20% масс (NH₄)₂SO₄, pH = 9.

Рис. 5.9.4 наглядно показывает, что сопутствующие элементы (Cu и Ni) не переходят в полимерную фазу и могут быть вымыты из колонки вместе с фазообразующим раствором соли, в то время как Pt (IV) и Pd (II) полностью удаляются в обогащенную полимером фазу, удерживаемую в ВСК в качестве неподвижной фазы. Разделение экстрагированных платины и палладия может быть достигнуто путем последовательного пропускания через ВСК соответствующих экстрагирующих растворов: 28 мас. % (NH₄)₂SO₄ при

pH = 5 для Pd и 20 мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при pH = 9 для Pt. Степень извлечения для Pd (II) составила 100%, для Pt (IV) - 97,2%. Чистота полученных фракций целевых металлов составила $\geq 99,9\%$.

Таким образом, ЖХСНФ является уникальным методом разделения, выделения и концентрирования элементов, в том числе с близкими свойствами, из разнообразных объектов от природных образцов до технологических растворов и сверхчистых веществ благодаря сочетанию характерных особенностей экстракционной хроматографии и многоступенчатой экстракции при проведении процессов разделения и концентрирования в закрытой системе (тефлоновой спиральной колонке).



Рис. 5.9.6. Зав. лабораторией концентрирования д.х.н.
Марютина Татьяна Анатольевна



Рис. 5.9.7. Елена Савонина, Йоичиро Ито (Yoichiro Ito, США, основоположник CCC),
Татьяна Марютина. Международная конференция по противоточной хроматографии CCC-2008,
Бразилия, Рио-де-Жанейро, 2008 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ito Y., Bowman R.L. // *Science*. 1970. Vol. 167. p. 281-283.
2. Conway W.D. // *J. Chromatogr.* 1991. Vol. 538. N 1. P. 3.
3. Ito Y. // *Ibid.* P. 3-25.
4. Павленко И.В., Башлов В.Л., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. // *Журн. аналит. химии*. 1989. Т. 44. №5. С. 827-833.
5. Zolotov Yu.A., Spivakov B.Ya., Maryutina T.A. et al. // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1989. Vol. 335. N 8. P. 938.
6. Maryutina T.A., Fedotov P.S., Spivakov B.Ya. / *Countercurrent chromatography. Chromatographic Science Series* / Eds. Menet J.-M., Thiebaut D. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1999. Vol. 82. Ch. 6. P. 171.
7. ЧмUTOва М.К., Марютина Т.А., Спиваков Б.Я., Мясоeдов Б.Ф. // *Радиохи-мия*. 1992. № 6. С. 56.
8. Berthod A., Maryutina T., Spivakov B. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2009. Vol. 81. N 2. P. 355-387.
9. Maryutina T.A., Savonina E.Y., Fedotov P.S. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2018. 90. P. 181–231.
10. Шатрова Ю.Н., Дженлода Р.Х., Федюнина Н.Н. и др. // *Журн. аналит. химии*. 2021. Т. 76. № 10. С. 906-915.
11. Савонина Е.Ю., Федотов П.С., Веннрих Р. // *Журн. аналит. химии*. 2006. Т. 61. № 7. С. 759-766.
12. Федотов П.С. // *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67. № 5. С. 453.
13. Fedotov P.S., Ermolin M.S., Ivaneev A.I. et al. // *Chemosphere*. 2016. Vol. 146. P. 371-378.
14. Ермолин М.С., Иванеев А.И., Федотов П.С. // *Журн. аналит. химии*. 2021. Т. 76. № 9. С. 850-858.
15. Ермолин М.С., Федотов П.С., Карандашев В.К., Шкинев В.М. // *Журн. аналит. химии*. 2017. Т. 72. № 5. С. 462-471.
16. Ермолин М.С., Федотов П.С., Иванеев А.И. и др. // *Журн. аналит. химии*. 2017. Т. 72. № 5. С. 448-461.
17. Ermolin M.S., Fedotov P.S., Levashov E.A. et al. // *Mend.Comm.* 2016. Vol. 26. N 4. P. 358-359.
18. Fedotov P.S., Ermolin M.S., Katasonova O.N. // *J. Chromatogr. A*. 2015. Vol. 1381. P. 202-209.
19. Fedotov P.S., Ermolin M.S., Karandashev V.K., Ladonin D.V. // *Talanta*. 2014. Vol. 130. P. 1-7.
20. 100 лет хроматографии / Отв.ред. Б.А. Руденко. М.: Наука, 2003. 739 с.
21. Князьков Н.Н., Марютина Т.А. // *Научное приборостроение*. 2003. Т. 13. № 3. С. 52-55.
22. Maryutina T.A., Spivakov B.Ya., Tschopel P. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. Vol. 356. P. 430-434.
23. Ignatova S.N., Maryutina T.A., Spivakov B.Ya., Karandashev V.K. // *Ibid.* 2001. Vol. 370. P. 1109-1113.

24. Спиваков Б.Я., Марютина Т.А., Федотов П.С. и др. // Журн. аналит. химии. 2002. Т.57. № 10. С. 1096-1103.
25. Федюнина Н.Н., Федотов П.С., Философов Д.В., Якушев Е.А. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т.84. № 4. С.12-15.
26. Maryutina T.A., Soin A.V., Katasonova O.N. // J. Chromatogr. A. 2009. Vol. 1216. P. 4232-4236.
27. Maryutina T.A., Soin A.V. // Anal. Chem. 2009. Vol. 81. N 14. P. 5896-5901.
28. Соин А.В., Марютина Т.А., Арбузова Т.В., Спиваков Б.Я. // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 6. С. 585-590.
29. Готтих Р.П., Винокуров С.Ф., Писоцкий Б.И. // Докл. академии наук. 2009. Т. 425. № 2. С. 1.
30. Марютина Т.А., Савонина Е.Ю., Катасонова О.Н. //Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 11. С. 1126-1130.
31. Савонина Е.Ю., Марютина Т.А., Катасонова О.Н. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 10. С. 17-21.
32. Савонина Е.Ю., Катасонова О.Н., Марютина Т.А. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 12. С. 5-10.
33. Марютина Т.А. // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 3. С. 309-312.
34. Рудик И.С., Катасонова О.Н., Марютина Т.А., Спиваков Б.Я. // Аналитика. 2020. Т. 10. № 3. С. 196-203.
35. Mokhodoeva O., Rudik I., Shkinev V., Maryutina T. // J. Chromatogr. A. 2021. Vol. 1657. 462581.

5.10. Промышленный газоаналитический контроль. От периодического отбора проб – к непрерывному мониторингу

З.Л. Баскин

Вятский Государственный университет

Сегодня вопросы экологии волнуют многих. Необходимость системного подхода к решению актуальных проблем производственной и экологической безопасности очевидна. Измерение количества загрязняющих веществ в выбросных технологических газах и концентрации их в воздухе рабочих, жилых и природных зон – одна из самых актуальных областей эколого-аналитического (ЭАК), технолого-аналитического (ТеАК) и токсиколого-аналитического контроля (ТоАК). Вопросами контроля содержания химических загрязнителей в окружающей среде в СССР начали заниматься в середине 20 века, когда активно развивалось промышленное производство. Более 45 лет назад была разработана и реализована на Кирово-Чепецком химическом комбинате концепция непрерывного промышленного контроля загрязнения динамических объектов воздушной среды. В ней применены методы, в которых предусмотре-

ны непрерывный сорбционный пробоотбор и периодический хроматографический анализ контролируемых примесей, а также метрологическое обеспечение измерений в условиях, соответствующих рабочим.

СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД К АНАЛИЗУ МИКРОПРИМЕСЕЙ В ВОЗДУХЕ

В системах аналитического контроля для всех объектов окружающей среды необходимо использовать методы системного анализа. Системный подход к контролю загрязняющих веществ (ЗВ) в воздухе предусматривает изучение характеристик и особенностей функционирования объектов; применение промышленных автоматических и автоматизированных методов и технических средств, специализированных в соответствии с требованиями к промышленной и экологической безопасности. Общий алгоритм решения различных аналитических задач ЭАК, ТеАК и ТоАК предусматривает: представительный пробоотбор, достоверный анализ отбираемых проб, оперативную обработку результатов анализа и информацию, достаточную для принятия правильных технических и управленческих решений, а также динамические методы метрологического обеспечения измерительных комплексов в условиях, соответствующих рабочим. Основные задачи ЭАК, ТеАК и ТоАК с производственной точки зрения, следующие:

- технолого-аналитический контроль источников загрязнения. К ним относятся экологически значимые параметры технологических процессов, прежде всего организованные выбросы, прошедшие скрубберную очистку, и неорганизованные выбросы: утечки из технологического оборудования, а также случайные выбросы;
- эколого-аналитический контроль загрязняющих веществ (ЗВ) в воздухе рабочих и жилых зон; индивидуальный химический дозиметрический контроль;
- токсикологический контроль веществ, материалов и изделий производственного назначения, пищевых продуктов, одежды, обуви, детских игрушек и других бытовых товаров. Одним из наиболее информативных видов ЭАК, ТеАК и ТоАК является экологический мониторинг – наблюдение за изменением состава, свойств и других параметров контролируемого объекта в течение длительного времени, превышающего цикл анализа. Все объекты ЭАК, ТеАК и ТоАК делятся на статические и динамические. Статические объекты стабильны во времени, в то время как динамические изменяют свои параметры случайным образом в течение цикла анализа. Большинство объектов ЭАК, ТеАК и ТоАК – динамические [1, 2], поэтому их мониторинг должен быть непрерывным.

ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУХА

Газоаналитическое приборостроение началось с лабораторных объемно-манометрических газоанализаторов. Первый такой прибор, предназначенный для определения примесей CO₂ в газовой смеси, появился в Швеции в 1897 г. В 1904 г. в Германии запатентован второй газоанализатор, основанный на измере-

нии теплопроводности анализируемых газов в воздухе [3, 4]. В Советском Союзе первые автоматические газоанализаторы появились в 20-х годах прошлого века. В 1936 г. А.А. Эйкен опубликовал монографию «Физико-химический анализ в производстве» [5]. Основы теории автоматических тепловых газоанализаторов и первые отечественные автоматические термокондуктометрические и термохимические анализаторы воздуха разработал М.М. Файнберг [6–7]. В 60–80-х гг. 20 века ведущими центрами газоаналитического приборостроения в СССР были ГСКБ АП АН СССР (Ленинград) и ОКБА НПО «Химвтоматика» (Москва), руководимые В.А. Павленко, Н.Я. Феста и Ю.М. Лужковым [3, 8, 9]. Большую работу по организации и методическому обеспечению санитарно-химического контроля воздушной среды выполнили ученые ленинградского и московского институтов гигиены труда и главной геофизической обсерватории им. А.И. Воейкова Е.А. Перегуд, С.И. Муравьева, Э.Ю. Безуглая, В.И. Красов, Н.С. Вольберг [10–13]. Советские приборостроительные заводы выпускали ряд универсальных и специализированных автоматических термокондуктометрических, термохимических, электрокондуктометрических, фотоколориметрических и оптико-акустических газоанализаторов, стационарных и передвижных постов. С их помощью определяли примеси вредных веществ, загрязнявших воздух жилых зон и выбросные газы. Но приборов и систем не хватало, поэтому под контролем было менее 10% подверженных загрязнению объектов. Среди отечественных автоматических газоанализаторов, используемых для анализа воздуха, следует отметить газоанализаторы по теплопроводности типов ТП 1116 и ТП 2220, фотоколориметрические ленточные газоанализаторы типа ФЛ 5501, комплектные лаборатории «Пост-1», «Пост-2», «Пост-3» и автоматические станции контроля загрязнения атмосферы (АСКЗА).

ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУХА в СССР и РОССИИ

Н.М. Туркельтауб впервые предложил газохроматографический метод определения примесей углеводородов в воздухе над поверхностью земли при разведке месторождений нефти и газа (1949–1950) [14, 15]. Он применил периодическое концентрирование анализируемых веществ на твердом сорбенте при отборе проб и использовал воздух в качестве газа-носителя. А.А. Жуховицкий и Н.М. Туркельтауб разработали теплодинамический метод концентрирования и хроматографического разделения анализируемых веществ на твердых селективных сорбентах (1957, 1962) [16, 17]. Е.В. Вагин разработал и внедрил способы определения микропримесей углеводородов в криогенных газах путем предварительного низкотемпературного концентрирования анализируемых компонентов и теплодинамического обогащения и разделения их (1966–1972) [18]. З.Л. Баскин и А.Н. Голубев разработали и внедрили в химических производствах способы и устройства для непрерывного хроматографического определения примесей ЗВ в технологических выбросных газах и в воздухе рабочих зон с использованием его в качестве газа-носителя (1965–1971) [19–21]. К.А. Гольберг и М.С. Вигдергауз в

первом отечественном учебнике по газовой хроматографии рассмотрели особенности определения микропримесей в газовых смесях: многократное обогащение методом хромотермографии, низкотемпературное концентрирование, удаление основного компонента, высокочувствительные детекторы, двухступенчатые схемы разделения (1967) [22].

Р. Кайзер создал реверсионную газовую хроматографию с непрерывным концентрированием микропримесей анализируемых газов при отборе проб на основе теплодинамического метода. Он обосновал необходимость предварительного концентрирования определяемых примесей, когда их концентрация в газах меньше 10^{-2} % (1968–1972) [23, 24]. А.П. Альтшуллер подготовил первый обзор по газовой хроматографии, содержащий 102 статьи, опубликованные до 1966 г. (1968) [25]. В.Г. Березкин и В.С. Татаринский исследовали газохроматографические методы анализа примесей газов в газовых смесях, в том числе в воздухе (1970) [26]. С.Ф. Яворовская разработала ряд методик лабораторного газохроматографического определения примесей ЗВ в атмосферном воздухе. Они получили применение в санитарной химии (1972) [27].

З.Л. Баскин на основе личного производственного опыта написал аналитический обзор «Методы промышленного анализа примесей фторсодержащих газов в воздухе». В нем сообщалось о разработке и применении специализированных промышленных газовых хроматографов для непрерывного определения примесей токсичных органических и неорганических соединений фтора и хлора в воздухе рабочих зон химических производств. В 1975 и 1980 гг. были опубликованы статьи о непрерывном газохроматографическом контроле вредных веществ в воздухе [28, 29]. М.Д. Манита, Р.М.-Ф. Салихджанова и С.Ф. Яворовская выпустили монографию "Современные методы определения атмосферных загрязнений населенных мест", предназначенную для санитарных врачей, гигиенистов и химиков лабораторий санитарно-эпидемиологических станций. Наряду с общими вопросами, характеризующими атмосферные загрязнения, были рассмотрены способы периодического разового мгновенного, абсорбционного и адсорбционного пробоотбора и лабораторные физико-химические, в том числе газохроматографические, методы определения наиболее распространенных ЗВ в атмосфере (1980) [30].

В.Н. Липавский и В.Г. Березкин опубликовали одну из первых монографий, посвященных универсальным промышленным автоматическим (поточным) газовым хроматографам, разработанным в СССР в СКБ АНН для контроля процессов в нефтехимии и нефтепереработке (1982) [31]. После доработки конструкции они могли применяться для контроля агрессивных сред в технологических процессах и определения примесей ЗВ в выбросных газах.

Ю.С. Другов издал наибольшее число работ, посвященных газохроматографическим методам анализа загрязненного воздуха. В соавторстве с В.Г. Березкиным в 1981 г. он опубликовал первую монографию по газохроматографическому анализу ЗВ в воздухе. В ней были рассмотрены основные операции лабораторного периодического контроля загрязнения атмосферы: отбора, подготовки и дозирования в хроматограф отобранных проб, хроматографическо-

го разделения анализируемых примесей, качественного и количественного их определения. Приведены примеры анализа примесей ряда неорганических и органических ЗВ в атмосферном воздухе [32]. Через три года с коллективом авторов Ю.С. Другов издал вторую монографию «Методы анализа загрязнений воздуха», в которой были приведены примеры применения хроматографических, хромато-масс-спектрометрических, спектроскопических и электрохимических методов определения токсичных микропримесей в атмосфере [33].

З.Л. Баскин совместно с В.И. Калмановским, Я.И. Яшиным, В.И. Орловым и А.А. Аратсковой разработали и применили на практике способ непрерывного ионохроматографического анализа примесей неорганических анионов и катионов во влажном воздухе (1986) [34].

О.А. Шпигун и Ю.А. Золотов выпустили первую отечественную монографию «Ионная хроматография и ее применение в анализе вод», в которой был обобщен опыт развития ионной хроматографии в России и в мире (1990) [35].

З.Л. Баскин, А.Л. Лаптев и А.А. Лавринов опубликовали статью о применении специализированных промышленных анализаторов фторорганических соединений в воздухе «Пафос» на Кирово-Чепецком химическом комбинате (2001) [36].

Ю.С. Другов, И.Г. Зенкевич и А.А. Родин выпустили 2-е издание практического руководства «Газохроматографическая идентификация загрязнения воздуха, воды, почвы и биосред» (2005) [37]. Ю.С. Другов и А.А. Родин опубликовали 3-е издание практического руководства «Пробоподготовка в экологическом анализе» (2009) [38].

Я.И. Яшин, Е.Я. Яшин и А.А. Яшин издали обобщающую монографию «Газовая хроматография», в которой уделили внимание применению газовой хроматографии для контроля загрязнения окружающей среды (2009) [39].

И.Г. Зенкевич и Ю.С. Другов опубликовали в «Журнале аналитической химии» обстоятельный обзор методов газохроматографической идентификации органических загрязнителей природной среды (2013) [40].

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУХА

Хроматографические методы анализа воздуха получили широкое применение в СССР. По данным Дзержинского ОКБА НПО «Химавтоматика», – бывшего ведущего предприятия в области хроматографического приборостроения – в эколого-аналитическом контроле ЗВ в воздухе еще в начале 70-х годов 20 века хроматографическими методами выполняли более 50% анализов атмосферного воздуха и получали более 90% информации.

Заслуживают внимания выполненные на Кирово-Чепецком химическом комбинате (КЧХК) в 1963–1997 гг. работы по непрерывному промышленному хроматографическому определению примесей фтор- и хлорсодержащих газов в воздухе [1, 2, 19–21, 28, 29, 41]. На КЧХК была разработана концепция и технология непрерывных хроматографических методов анализа (НХМА). Она

была основана на способах непрерывного сорбционного пробоотбора (НСП), хроматографического анализа сконцентрированных примесей и динамических методах метрологического обеспечения измерений. Технология промышленного ЭАК была основана на применении специализированных автоматических хроматографов «Пафос», «Токсигаз», «Микрофтор», «Цвет-эко». Корректное метрологическое обеспечение газоаналитических измерений было достигнуто с помощью впервые разработанных на КЧХК фторопластовых стабильных источников микропотоков газов, паров и аэрозолей «Микрогаз» и динамических установок «Микрогаз», «Микрогаз-Ф», «Микрогаз-ФМ». С их помощью во время работы хроматографов непрерывно готовились поверочные газовые смеси в диапазоне микроконцентраций анализируемых веществ параллельно с применением внутренних и внешних стандартов. Эту концепцию применяли на КЧХК в эколого-аналитическом контроле воздуха рабочих и жилых зон, организованных и неорганизованных выбросов, выделений газов из химических веществ, материалов и изделий. Ее можно использовать в индивидуальном химическом дозиметрическом контроле. Все известные способы отбора проб воздуха на анализ были классифицированы по времени на разовый мгновенный пробоотбор (РМП), разовый сорбционный пробоотбор (РСП), непрерывный пробоотбор (НП) и непрерывный сорбционный пробоотбор (НСП). В результате исследования предпочтение было отдано НСП на твердых селективных сорбентах при температуре окружающей среды. НСП позволяет использовать контролируемый воздух в качестве газа-носителя в хроматографе, автоматизировать анализ и сделать его непрерывным. Промышленный ЭАК с НСП обеспечил правильный статистический учет динамики загрязнения воздушной среды в контролируемых зонах. Были разработаны способы выбора режимов сорбции и десорбции и параметров пробоотборных сорбционных трубок (ПСТ) и других устройств для отбора проб, конструкции автоматизированных пробоотборников воздуха (АПВ) и автоматизированных пробоотборных устройств (АПУ). АПВ впервые обеспечили непрерывный сорбционный отбор среднесменных и среднесуточных проб примесей неорганических фтор- и хлорсодержащих веществ в воздухе рабочих зон и выбросных газах и их автоматизированный хроматографический анализ. Хроматографы отличались высокой коррозионной стойкостью и низкой сорбционной емкостью фторопластовых элементов газовой схемы. В конструкциях приборов наряду с непрерывным мониторингом состава исследуемой газовой смеси предусматривалась автоматическая диагностика работы с помощью внутренних стандартов.

Разработанные на КЧХК средства метрологического обеспечения измерений позволяли непрерывно получать многокомпонентные поверочные газовые смеси с микропримесями анализируемых веществ, имеющих разные предельно допустимые концентрации в воздухе рабочих зон. Накопленный опыт показал, что при концентрациях определяемых веществ $\leq 10\text{--}2\%$ можно эффективно производить динамическое наблюдение состава газовой смеси. Практическая полезность концепции и технологии непрерывных хроматографических методов анализа очевидна. От периодического пробоотбора и анализа не представительных случайных разовых проб она позволила перейти к непрерывному контролю.

В 1997 г. члены Научного совета по хроматографии РАН и Диссертационного совета Института физической химии РАН квалифицировали разработанные и внедренные на КЧХК хроматографические методы и метрологическое обеспечение измерений в непрерывном эколого-аналитическом и технологическом контроле как научно обоснованное перспективное направление развития хроматографии, обеспечивающее решение крупной научно-технической проблемы повышения экологической безопасности [41].

Заключение. Службы ЭАК загрязнения атмосферного воздуха работают во всех регионах РФ, в разных отраслях народного хозяйства, на многих промышленных предприятиях. До сегодняшнего дня в соответствии с действующими государственными стандартами безопасности труда, охраны атмосферы и другими нормативными документами [42–46] производится, как правило, периодический анализ атмосферного воздуха и выбросных газов. Допускается и непрерывный анализ. Он регламентирован для токсичных веществ 1-го и 2-го классов опасности. Но атмосферный воздух и выбросные технологические газы, как и воздух рабочих зон – это динамические природные и техногенные объекты с неизвестным характером появления и изменения концентрации и количества анализируемых ЗВ. Поэтому их определение с РМП или РСП в заданные или случайные моменты времени, не связанные с особенностями функционирования и техническими характеристиками контролируемых объектов, может привести к ошибкам, поскольку остаются неизвестными появление ЗВ и динамика изменения их концентрации в контролируемом объекте в периоды между отбором проб [1]. От периодического пробоотбора и анализа не представительных случайных разовых проб следует переходить к непрерывному контролю, а нормативные документы нуждаются в совершенствовании и переработке в соответствии с требованиями времени. Современные автоматизированные системы экологического контроля и мониторинга для особо опасных производственных объектов в химии, нефтепереработке, хранении, утилизации и ликвидации твердых бытовых и производственных отходов проектируют и производят многие отечественные и зарубежные компании. В зависимости от группы определяемых примесей принципы действия приборов основаны на разных физико-химических процессах (термохимические, электрохимические, фотоионизационные, фотоколориметрические, хроматографические и др.) или физических методах анализа (термокондуктометрические, денсиметрические, магнитные, термомагнитные, оптико-акустические, оптические и др.). Они могут быть стационарные или портативные, способы отбора проб – диффузионный или принудительный, с использованием средств пассивного и активного пробоотбора. Перспективным методом дистанционного непрерывного автоматического контроля загрязнения атмосферного воздуха без отбора и подготовки проб стал лазерный оптико-акустический количественный анализ многокомпонентных газовых смесей. Такой подход особенно важен для удаленного контроля производственных процессов в агрессивных средах. Лазерные оптико-акустические методы анализа разработаны учеными МГТУ им. Н.Э. Баумана и НИЦ «Курчатовский институт» [47–49]. В соответствии с Федеральным законом от 21 июля 2014 г. № 219-ФЗ (п. 9 ст. 67) «О внесении изменений

в Федеральный закон "Об охране окружающей среды" и отдельные законодательные акты Российской Федерации» на объектах I категории стационарные источники промышленных выбросов должны быть оснащены автоматическими средствами измерения и учета объема или массы выбросов вредных (загрязняющих) веществ. Контроль промышленных выбросов стал обязательным с 1 января 2018 г. В ФЗ-219 определено понятие НДТ – наилучшая доступная технология или наилучшая существующая технология – «технология производства продукции (товаров), выполнения работ, оказания услуг, определяемая на основе современных достижений науки и техники и наилучшего сочетания критериев достижения целей охраны окружающей среды при условии наличия технической возможности ее применения». Согласно Распоряжению Правительства РФ от 24 декабря 2014 г. № 2674-р утверждены перечни областей применения наилучших доступных технологий. Применение НДТ направлено на комплексное предотвращение и минимизацию негативного воздействия отходов и выбросов на экологию. По вступившему в силу закону на промышленных производствах должен быть предусмотрен непрерывный автоматический контроль выбросов взвешенных веществ, диоксида серы, аммиака, оксида азота, сероводорода, оксида углерода, фторидов, хлористого водорода, углеводородов, метилмеркаптана, этилмеркаптана, а также мышьяка и его соединений средствами измерений утвержденных типов. Богатый опыт предыдущих поколений разработчиков и исследователей, дополненный современными знаниями, в том числе в области информационных технологий, позволяет создавать отвечающие запросам сегодняшнего дня системы непрерывного экологического мониторинга воздушной среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баскин З.Л. Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений. М.: Энергоатомиздат, 2008. 224 с.
2. Баскин З.Л. Системный подход к решению задач промышленного экоаналитического контроля. СПб: Теза, 1996, Т. 5. № 4. С. 270–274.
3. Павленко В.А. Газоанализаторы. М.-Л.: Машиностроение, 1965. 296 с.
4. Иовенко Э.Н. Автоматические анализаторы и сигнализаторы токсичных и взрывоопасных веществ в воздухе. М.: Химия, 1972. 192 с. 5. Эйкен А.А. Физико-химический анализ в производстве / ОНТИ Химтеорет. / пер. с нем. Л., 1936. 348 с.
6. Файнберг М.М. Автоматические газоанализаторы. Свердловск – Москва: Металлургиздат, 1941. 128 с.
7. Файнберг М.М. Современные методы автоматического анализа газов в промышленности // Заводская лаборатория. 1949. Т. 15. С. 631.
8. Павленко В.А. Газоаналитическое приборостроение в СССР. Автоматические газоанализаторы (Сборник статей) / Ред. колл., гл. ред. В.А. Павленко. М.: ЦИНТИ Электропром, 1961.

9. Феста Н.Я., Павленко В.А. Новые разработки анализаторов газов и жидкостей, выполненные в ОКБА и ГСКБ АП. Автоматизация химических производств (сборник статей). Вып. 1–2 М.: ГК Сов. Мин. СССР по химии. 1960. С. 15.
10. Перегуд Е.А., Быховская М.С., Гернет Е.В. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. М.: Химия, 1970. 358 с.
11. Перегуд Е.А. Химический анализ воздуха (новые и усовершенствованные методы). Л.: Химия, 1976. 326 с.
12. Перегуд Е.А. Санитарно-химический контроль воздушной среды. Справочник. Л.: Химия, 1978. 323 с.
13. Муравьева С.И., Бабина М.Д., Атласов А.Г., Новикова И.С. Санитарно-химический контроль воздуха промышленных предприятий. М.: Медицина, 1982. 352 с.
14. Туркельтауб Н.М. Хроматографический газоанализатор // Ж. Заводск. Лаб. 1949. Т. 15. № 6. С. 653.
15. Туркельтауб Н.М. Хроматографический метод раздельного определения микроконцентраций углеводов в воздухе // ЖАХ. 1950. Т. 5. № 4. С. 200–210.
16. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Докл. АН СССР. Т. 116. 1957. 986 с.
17. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. М.: Гостоп-техиздат, 1962. 442 с.
18. Вагин Е.В. Определение микропримесей углеводов в низкикипящих газах. В сб. Газовая хроматография. Труды III Всесоюзной конференц. по газовой хроматогр. Дзержинск. 1966. 467 с.
19. Баскин З.Л., Голубев А.Н. Способ анализа примесей в газовом потоке. А.С. СССР, Кл. 42I, 4/16, № 231203. Заявлено 26.09.67. Оpubл. 5.11.68. Б.и № 35.
20. Баскин З.Л., Голубев А.Н. Способ хроматографического анализа газов. А.С. СССР, Кл. 42I 4/16 № 240326. Заявлено 08.02.68. Оpubл. 21.03.69. Б.и. № 12.
21. Баскин З.Л., Голубев А.Н. и др. Хроматограф. А.С. СССР, Кл. G01n 31/08 № 348940. Заявлено 10.11.71. Оpubл. 23.08. 72. Б.и. № 25.
22. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Курс газовой хроматографии. М.: Химия. 1967. 400 с.
23. Кайзер Р. Фундаментальные проблемы окружающей среды. Тез. доклада на Международном симпозиуме Хроматография и масс-спектрометрия в анализе объектов окружающей среды. СПб.: РНЦ Прикладная химия, 1994. С. 5–6.
24. Кайзер Р. Определение следовых количеств и микропримесей методом газовой хроматографии. В сб. ст. Успехи хроматографии. М.: Наука, 1972. С. 193–214.
25. Altshuller A.P Advances in Chromatogr., V. 5. New York. M.Dekker. 1968. P. 229.
26. Березкин В.Г., Татаринский В.С. Газохроматографические методы анализа примесей. М.: Наука, 1970. 213 с.
27. Яворовская С.Ф. Газовая хроматография – метод определения вредных веществ в воздухе и биологических средах. М.: Медицина, 1972. 207 с.
28. Баскин З.Л. Методы промышленного анализа примесей фторсодержащих газов в воздухе. Аналитический обзор. М.: ЦНИАтоминформ, 1975. 53 с.

29. Баскин З.Л. Непрерывный газохроматографический контроль вредных веществ в воздухе // НТРС Автоматизация химических производств. М.: НИИТЭХИМ, 1980. № 4. С. 24–27.

30. Манита М.Д., Салихджанова Р.М.-Ф., Яворовская С.Ф. Современные методы определения атмосферных загрязнений населенных мест. М.: Медицина, 1980. 255 с.

31. Липавский В.Н., Березкин В.Г. Автоматические газовые потоковые хроматографы. М.: Химия, 1982. 224 с.

32. Другов Ю.С., Березкин В.Г. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. М.: Химия, 1981. 256 с.

33. Другов Ю.С., Беликов А.Б., Дьякова Г.А., Тульчинский В.М. Методы анализа загрязнения воздуха. М.: Химия, 1984. 384 с.

34. Баскин З.Л., Аратскова А.А., Орлов В.И. Способ анализа неорганических примесей в газах. А.С. СССР. Заявл. 28.01.86 G 01n 30/ 48, №1347006. Оpubл. 23.10.1987. Б.и. № 39

35. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. М.: Изд-во МГУ, 1990. 199 с.

36. Баскин З.Л., Лаптев А.Л., Лавринов А.А. Промышленные анализаторы фторорганических соединений в воздухе "ПАФОС" // Приборы. 2001. №8(14). С. 20–23.

37. Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред. Практическое руководство / 2-е изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. 752 с.

38. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. Практическое руководство / 3-е изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 855 с.

39. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: Транслит, 2009. 528 с.

40. Зенкевич И.Г., Другов Ю.С. Основы газохроматографической идентификации органических загрязнителей природной среды // Журнал аналитической химии. 2013 Т. 68. № 10. С. 940–956.

41. Баскин З.Л. Хроматографические методы и метрологическое обеспечение измерений в непрерывном эколого-аналитическом и технологическом контроле. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Кирово-Чепецк, 1997. 187 с.

42. ГОСТ 12.1.005.-88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-технические требования к воздуху рабочей зоны. М.: Изд. стандартов, 1988. 75 с.

43. ГОСТ 17.2.3.01-86. Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов. М.: Изд. стандартов, 1987. 5 с. 44. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. М.: Госкомгидромет СССР, 1991. 693 с.

44. Соловьева Т.В., Хрусталева В.А. Руководство по методам определения вредных веществ в атмосферном воздухе. М.: Медицина, 1974. 294 с.

45. Ежегодники состояния загрязнения атмосферы в городах на территории России. ГО ГГО Роскомгидромет / Под ред. Э.Ю.Безуглой. СПб, 2001–2015.

46. Набиев Ш.Ш., Григорьев Г.Ю. Надеждинский А.И. и др. Дистанционное детектирование молекул HF в открытой атмосфере с помощью перестраиваемых диодных лазеров. В сб. Перспективные материалы. М., 2010. С. 75–80.

47. Козинцев В.И., Белов М.Л., Городничев В.А., Федотов Ю.В. Лазерный оптико-акустический анализ многокомпонентных газовых смесей. М.: Изд. МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2003. 352 с.

48. Городничев В.А., Белов М.Л., Федотов Ю.В., Еременко Л.Н. Лазерный оптико-акустический анализ сложных газовых смесей. Вестник МГТУ им. Н.Э.Баумана. Серия: Приборостроение. 2015. № 4. С. 34–45.

5.11. Из истории развития промышленной хроматографии в СССР и России

Лунавский В.Н.

У истоков создания отечественных промышленных хроматографов стояли три научно-исследовательские и опытно-конструкторские организации:

ВНИИКАНЕФТЕГАЗ (из него позднее выделился ВНИИХРОМ),

ОКБА г. Дзержинск (позднее НПО «Химавтоматика»),

СКБ-АНН (позднее НПО «Нефтехимавтоматика»).

Работа проводилась по трем направлениям:

Промышленные хроматографы средней чувствительности (СКБ-АНН), Промышленные хроматографы высокой чувствительности (ОКБА), Промышленные хроматографы с программированием температуры (ВНИИКАНЕФТЕГАЗ).

Первый отечественный взрывозащищенный промышленный хроматограф, доведенный до практического применения - ХПА-2, прошел испытания в 1959 г. С тех пор были созданы и выпускались опытными производствами около двадцати моделей промышленных хроматографов.

Серийный выпуск промышленных хроматографов производился на двух заводах Минприбора:

— в период 1963-1978 гг. - на заводе МОСНЕФТЕКИП (новое наименование - завод «Хроматограф») выпускались промышленные хроматографы ХПА-4, ХПА-3-150 и ХП 499;

— с 1978 г. и по настоящее время промышленные хроматографы выпускаются заводом СЕВКАВЭЛЕКТРОПРИБОР, г. Нальчик. На этом заводе последовательно производились хроматографы «НЕФТЕХИМ-200», «НЕФТЕХИМ-СКЭП», в настоящее время выпускаются хроматографы «МИКРОХРОМ 1121».

Все серийно выпускавшиеся в СССР и России промышленные хроматографы были разработаны НПО «Нефтехимавтоматика» и представляли собой приборы средней чувствительности.

Максимальный выпуск промышленных хроматографов в год в течение нескольких лет составлял 650 шт.

Необходимо отметить разработанные НПО «Химавтоматика» промышленные хроматографы высокой чувствительности типа РХ и ХПУ. Они выпускались

отдельными партиями опытно-промышленным заводом НПО «Химавтоматика».

Научные исследования в промышленной хроматографии развивались как прикладные на основе фундаментальных хроматографических исследований, выполнявшихся в академических и отраслевых НИИ.

Координацию работ и научное руководство осуществлял Научный Совет по хроматографии АН СССР, в котором на правах подразделения была создана комиссия по промышленной хроматографии.

За рубежом производство промышленных хроматографов имеется в ряде промышленно развитых стран. Общее количество фирм - производителей промышленных хроматографов достигает десяти.

Производятся приборы двух типов: достаточно сложные универсальные хроматографы и простые более специализированные приборы.

В универсальных хроматографах применяются детекторы по теплопроводности, пламенно-ионизационные, пламенно-фотометрические. Имеется возможность применения в одном приборе двух систем детектирования и до шести разделительных колонок.

В простых приборах применяется одна система детектирования, как правило - по теплопроводности. Эти приборы, в основном, ориентированы на контроль состава и свойств природного газа.

Необходимо отметить, что фирмы-производители промышленных хроматографов не занимаются лабораторными хроматографами, но производят, кроме промышленных хроматографов, промышленные анализаторы других типов.

В настоящее время [по состоянию на 2003г.] наиболее мощными производителями промышленных хроматографов являются следующие фирмы: ABB Process Analytics, Inc. (США). В настоящее время производят хроматографы серии WISTA. Годовой выпуск примерно 700 ед.; Applied Automation, Inc. (США). Производство хроматографов серии OPTICROM. Годовой выпуск примерно 1000 ед.

Хроматографы указанных выше компаний имеют модификации, предназначенные для работы в изотермическом режиме и в режиме программирования температуры колонок.

Приборы с программированием температуры, в основном, предназначены для определения фракционного состава топлив.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хаскинс Д. Газовые хроматографы - анализаторы технологических процессов. М.: Атомиздат, 1979. 158 с.
2. Липавский В.Н., Березкин В.Г. Автоматические потоковые хроматографы. М.: Химия, 224 с.
3. Липавский В.Н. Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, С. 669.
4. Гишон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля. М.: Мир, 1991. Ч. II. 375 с.

О СОСТАВИТЕЛЯХ

Буряк Алексей Константинович

Коломиец Л.Н., Рыбакова Е.В.



Буряк Алексей Константинович родился 03 июня 1960 года в г. Москве, в семье химиков. Отец – Контантин Архипович, научный сотрудник НИИ удобрений и инсектов фунгицидов (НИИУИФ), мать Нинель Измайловна – преподаватель химии в Московской ветеринарной академии им. К.И. Скрябина. В 1977 г. окончил специальную химическую школу и поступил на Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. В 1982 году, после окончания уни-

верситета, где получил диплом с отличием, поступил в аспирантуру Института физической химии (в наст. время Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина) РАН. В 1986 году успешно защитил кандидатскую диссертацию, в 2000 году – докторскую диссертацию на тему «Идентификация изомеров хромато-масс-спектрометрическим и молекулярно-статистическим методами»; профессор по специальности «физическая химия» с 2010 г., а с 2019 г. чл.-корр. РАН.

В ИФХЭ РАН А.К. Буряк прошел путь от аспиранта до директора института. С 2012 г. заведующий Лабораторией физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, с 2015 года заместитель директора по научной работе ИФХЭ РАН, с 2016 г. директор Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Основные научные интересы Буряка А.К. связаны с исследованием физикохимии поверхностных явлений и технологии неорганических материалов с использованием хромато-масс-спектрометрического, термодесорбционного и лазерно-десорбционного масс-спектрометрических методов.

Буряк А.К. разработал новые подходы к исследованию кластеров на поверхности неорганических материалов на основе комплекса лазерно-десорбционных масс-спектрометрических методов.

Выполнено систематическое исследование поведения галогенидов элементов первой группы периодической системы в условиях лазерно-десорбционной ионизации, что позволило выбрать галогениды серебра в качестве веществ-маркеров для исследования поверхностей разного типа.

Выявлены физико-химические закономерности поведения неорганических кластеров и наночастиц на поверхностях металлов, сплавов и неорганических оксидов, позволяющие прогнозировать их реакционную способность.

Буряк А.К. предложил новый метод контроля процессов, протекающих в поверхностных и приповерхностных слоях конструкционных материалов, подвергавшихся экстремальным воздействиям компонентов ракетного топлива (КРТ). Определены глубины проникновения КРТ и продуктов их трансформации в поверхность материалов, свойства окисных и углеродных пленок на поверхности. Выяснено влияние примесей металлов, находящихся в приповерхностных слоях в виде кластеров на стойкость поверхности к экстремальным воздействиям.

Буряком А.К. разработан новый метод анализа поверхности сложных неорганических материалов, таких как грунты, строительные конструкции, поверхности конструкционных материалов. Предложенный метод основан на комплексном анализе результатов хромато-масс-спектрометрического, термодесорбционного и лазерно-десорбционного масс-спектрометрических методов, результатов расчета энергий активации процессов, протекающих на поверхности при термодесорбции.

Опираясь на предложенный им новый метод идентификации отдельных изомеров в сложных смесях, Буряк А.К. оценил влияние химии поверхности конструкционных материалов разного типа на состав, в том числе на соотношение изомеров, в ракетных и реактивных топливах.

А.К. Буряком изучены поверхности неорганических сорбентов с нанесенными катализаторами и масс-спектрометрическими методами идентифицированы кластеры, обуславливающие их активность в процессах нефтепереработки. Полученные данные использованы при создании катализаторов десульфирования углеводородных топлив и переработки тяжелых нефтяных остатков.

Под руководством Буряка А.К. защищены 11 кандидатских диссертаций, он ведет преподавательскую деятельность в ИФХЭ РАН и на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова.

Буряк А.К. зам. главного редактора журналов «Физическая химия» и «Сорбционные и хроматографические процессы».

Буряк А.К. - председатель диссертационного Совета по специальности «физическая химия», зам. председателя Ученого совета ИФХЭ РАН, председатель секции «Физикохимия поверхности, кинетика и динамика обменных процессов» Научного совета РАН по физической химии, зам. председателя Объединенной Комиссии по хроматографии Научных советов РАН по аналитической и физической химии, сопредседатель Конкурса публикаций по хроматографии среди научной молодежи имени М.С. Цвета.

Буряк А.К. выступал сопредседателем ряда ведущих российских конференций: «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях» 2007 г. «Хроматография и хромато-масс-спектрометрия», 2008 г., «Хроматография - народному хозяйству», 2010 г., «Кинетика и динамика обменных процессов» с 2012 по наст. вр., Всероссийского симпозиума «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» с 2021г. по наст. вр.

Основные научные результаты Буряка А. К.:

— создан комплекс физико-химических методов и выполнен цикл исследований поверхностей неорганических материалов, позволяющих прогнозировать их реакционную способность, что дало возможность разработать, за-

патентовать и внедрить в практику технологии очистки, модифицирования и защиты от коррозии конструкционных материалов, применяемых в экологии, нефтехимии и ракетостроении;

— разработан и внедрен новый материал – шунгитовый сорбент-катализатор, на его основе создана и реализована экологически безопасная, энергосберегающая технология нейтрализации от компонентов ракетного топлива (КРТ) оборудования, строительных конструкций и грунтов на объектах космической инфраструктуры и космодрома «Восточный», что позволило в десятки раз снизить уровень загрязнений;

— создана и практически реализована технология защиты поверхностей при сливе КРТ из ракетоносителей после их длительного хранения в заправленном состоянии, обеспечивающая их повторное использование (экономический эффект для каждого пуска до 80 млн. руб.), выполнен цикл работ по Госбронзаказу по продлению сроков эксплуатации изделий до 40 лет.

Буряк А.К. - автор 342 научных работ и 30 патентов, в том числе, после избрания членом-корреспондентом РАН в 2019 г. - 53 научных работ и 7 патентов.

Даванков Вадим Александрович

см. главу: Они были первыми в отечественной хроматографии.

Паренаго Олег Павлович



Олег Павлович Паренаго - д.х.н, лауреат премии имени Н. Д. Зелинского.

В 1963 году окончил химический факультет МГУ. В 1970 году защитил кандидатскую диссертацию, тема: «Изучение некоторых реакций π -аллильных комплексов никеля в связи с процессом полимеризации диенов». В 1989 году защитил докторскую диссертацию, тема: «Селективное гидрирование сопряжённых диенов и алкинов в олефины в присутствии палладий-комплексных катализаторов с азот- и серосодержащими лигандами».

С 1963 года и по настоящее время работает в ИНХС РАН, пройдя путь от стажера-исследователя до заместителя директора по науке. В 2007 году присвоено учёное звание профессора кафедры органической химии и химии нефти.

Область научных интересов: Химический состав нефти и газа. Синтетические добавки к смазочным материалам. Неорганические композиционные мембраны для разделения жидкостей и газов. Адсорбенты и катализаторы нефтехимии и нефтепереработки.

Автор 196 научных публикаций. Председатель диссертационного совета ИНХС РАН, член диссертационных советов МГУ (химический факультет) и РГУНГ имени И. М. Губкина.

Ответственный секретарь журнала «Нефтехимия», заместитель председателя Научного совета РАН по нефтехимии, член Межведомственного совета по трибологии.

Под его руководством защищено 11 кандидатских и 1 докторская диссертация.

Награды: Медаль ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени (2005), Медаль «Ветеран труда» (1989), Медаль «В память 850-летия Москвы» (1997). Премия имени Н.Д. Зелинского (за 1999 год, совместно с М.Б. Смирновым, Е.Б. Фроловым) - за работу «Обнаружение и идентификация непредельных углеводородов в российских нефтях».

Коломиец Людмила Николаевна

Бурак А.К., Рыбакова Е.В.

Людмила Николаевна Коломиец (в девичестве Упатова) родилась в 13 июня 1943 г. в г. Иркутске в семье военного строителя Николая Николаевича и врача Марии Федосеевны Упатовых. И.В. Сталин любил перемещать войска из Сибири на Кавказ, таким образом в 1944 г. семья была переброслена в г. Сухуми, а в 1949 – в г. Краснодар, где отец ушел в отставку. Людмила Николаевна окончила школу в г. Краснодаре в 1960 г. с золотой медалью.

В 1962 г. поступила в Краснодарский Политехнический институт на химико-технологический факультет, но по совету преподавателя физики Василия Александровича Крылова на следующий год перевелась в МХТИ им. Д.И. Менделеева на физико-химический факультет. Людмила Николаевна окончила институт в 1968 г. по специальности «инженер-технолог по химической технологии разделения и применения изотопов». Одним из выдающихся педагогов был физикохимик академик Игорь Васильевич Петрянов-Соколов, который параллельно работал в Карповском институте (НИФХИ им. Л.Я. Карпова), был соратником по атомному проекту И.В. Курчатова, Ю.Б. Харитона и Г.Н. Флёрова. Во время обучения в институте она выбрала хроматографию в качестве факультативного курса, преподавателем которого был Карл Иванович Сакодынский. Дипломную работу по хроматографии выполняла в ИНХС РАН под руководством другого известного отечественного хроматографиста – Виктора Григорьевича Березкина. С тех пор также запомнился ст. н.с. «микрочешф» Владимир Сергеевич Татаринский, в то же время Л.Н. Коломиец познакомилась с будущими хроматографистами Ларисой Афанасьевной Паренаго (первая студентка А.В. Киселева по хроматографии) и Ириной Борисовной Немировской (которая в то время готовила кандидатскую диссертацию в лаборатории В.Г. Березкина), с которыми дружит по сегодняшний день. С 1968 по 1971 г. работала в СКБ Института органического синтеза им. Н.Д. Зелинского, которое было



ведущим в АН СССР по хроматографическому приборостроению. Непосредственным руководителем был Виталий Павлович Чижков, а научным руководителем – Евгений Федорович Литвин.

В 1971 г. Коломиец вернулась в ИНХС в лабораторию В.Г. Березкина для подготовки кандидатской диссертации, которую защитила в 1981 г.

С её участием разработан первый компаунд-хроматограф, ряд детекторов для газовой и жидкостной хроматографии, а также осмотический насос, запатентованный в ряде зарубежных стран.

Фактически с 1976 г. Л.Н. Коломиец начала научно-организационную деятельность в Научном совете по хроматографии, а с 1980 г. стала бессменным Ученым секретарем Научного совета АН СССР, а затем РАН по хроматографии. А в настоящее время Людмила Николаевна является учёным секретарем секции «Физикохимия поверхности, кинетика и динамика обменных процессов» Научного совета по физической химии РАН.

Благодаря искренности и открытости, она легко устанавливала международные связи с ведущими хроматографистами мира – Джозефом Хубер (Австрия), Джоржем Гюшоном (Франция-США), Билом Пиркл, Фредом Ренье, Милашем Новотный (США), Эвальдом Энгевальд, Рудольфом Кайзер (Германия), Вольфгангом Линднер (Австрия), Владиславом Сояк, Карлом Мацек, Ярославом Янак (Чехословакия) и др.

В 1986 г. Людмила Николаевна познакомилась с проф. Хайнцем Энгельгардом (Германия) во время его визита в СССР в качестве почетного гостя международного симпозиума. На основании деловых отношений установились теплые дружеские отношения с его семьей, которые продолжаются до сегодняшнего дня.

Людмила Николаевна внесла огромный вклад в организацию исследований в области хроматографии в нашей стране. С 1976г. она принимала непосредственное участие в организации большого числа Международных и национальных симпозиумов и конференций по хроматографии, которые всегда проходили с большим успехом, привлекая множество участников и способствуя развитию отечественной хроматографии и укреплению международных связей. Особенно следует отметить организацию V Дунайского симпозиума (1985 г.), который был признан лучшим в этой серии симпозиумов. Успешно прошли Международные симпозиумы IUPAC «Химия поверхности, адсорбция и хроматография» в 1988 и 1992гг., а также Всероссийский симпозиум этой серии, посвященный памяти А.В. Киселева. Огромный успех имел также Международный симпозиум, посвященный 100-летию открытия хроматографии М.С. Цветом (2003 г.). На всех этих симпозиумах Л.Н. Коломиец была членом и секретарем оргкомитетов.

С 2012 г. по инициативе Л.Н. Коломиец началась серия научных симпозиумов и школ молодых ученых «Кинетика и динамика обменных процессов», которые проводятся ежегодно в конце октября – начале ноября на черноморском побережье, а в последние годы – в г. Сочи.

По её инициативе были переведены на русский язык и изданы книги по хроматографии, пользующиеся большим спросом среди отечественных специалистов и в странах СНГ. Кроме того, она в течение пяти лет была членом редколлегии известного журнала «Analyst», а в настоящее время входит в редак-

ционную коллегию журнала «Сорбционные и хроматографические процессы».

Трудно переоценить вклад Людмилы Николаевны в формирование кадров высшей квалификации по хроматографии в нашей стране. На протяжении 20 лет она являлась учёным секретарём диссертационного совета по специальностям «Хроматография» и «Хроматография и хроматографические приборы». За этот период защищено около ста докторских и кандидатских диссертаций.

Большую организационную работу Людмила Николаевна успешно сочетает с научной работой. С 1984 г. и по сегодняшний день Людмила Николаевна работает в лаборатории хроматографии, в настоящее время лаборатории физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН. Она участвует в научных исследованиях по изучению методами хроматографии физико-химических свойств поверхностей новых перспективных адсорбентов, наноалмазов и кремнезёмов, модифицированных наночастицами металлов.

Людмила Николаевна - соавтор монографии, 19 авторских свидетельств и патентов и более 50 статей и тезисов в научных изданиях.

За добросовестный многолетний труд Людмила Николаевна награждена юбилейной медалью в честь 850-летия Москвы и Грамотой Президиума РАН. Все, кто работает в области хроматографии, хорошо знают и любят Людмилу Николаевну как человека в высшей степени доброжелательного, отзывчивого, деятельного, неутомимого в своем стремлении делать добро людям, преданного своему делу. Она и сегодня на боевом посту, приглашает всех на очередную конференцию: «Кинетика и динамика обменных процессов».

Рыбакова Елена Вениаминовна

Окончила Химический факультет МГУ в 1993г. Научную работу начала с 1989г. под руководством О.Н. Обрезкова и О.А. Шпигуна в лаборатории хроматографии. Окончила аспирантуру МГУ (2000г.). Второе высшее образование – педагог высшей школы (2018г.) Автор и соавтор трех методических указаний по хроматографическим методам анализа различных объектов. Более 20 научных публикаций и научно-популярных статей по хроматографии и истории науки, соавтор 2 монографий по ионному обмену и ионной хроматографии, а также книги о В.А. Даванкове. Автор двух учебных курсов дополнительного профобразования (Центр ДПО МИСИС): Физико-химические методы анализа. Метод ионной хроматографии: теория и практика и Физико-химические методы анализа. Метод ВЭЖХ: теория и практика. Ученый секретарь Всероссийской конференции и школы молодых ученых «Физико-химические методы в экологических исследованиях», г. Севастополь, ученый секретарь Объединенной комиссии по хроматографии НСАХ и НСФХ РАН. По инициативе Е.В. Рыбаковой с 2022г. ежегодно проводится Конкурс публикаций по хроматографии среди научной молодежи имени М.С. Цвета, ученый секретарь Конкурса.



Шпигун Олег Алексеевич

*Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф.,
Яшин Я.И.⁴⁰*



Шпигун О.А. – видный ученый в области аналитической химии, специализирующийся на хроматографических методах химического анализа, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН. Олег Алексеевич родился в Москве в 16.11.1946 г. В 1964 г. поступил в Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, который закончил в 1969 г. и с которым связал свою профессиональную деятельность, выбрав аналитическую химию в качестве специальности. В 1974 г. он защитил кандидатскую диссертацию, в 1988 г. возглавил лабораторию хроматографии. В ноябре 1989 г. защитил докторскую диссертацию по ионной хроматографии. В 1993 г. стал профессором кафедры аналитической химии, затем заместителем заведующего кафедрой. Член Бюро НСАХ РАН, член бюро НСФХ и зам. председателя секции «Кинетика и динамика сорбционных процессов», председатель Объединенной Комиссии по хроматографии Научных советов РАН по аналитической и физической химии, сопредседатель Конкурса публикаций по хроматографии среди научной молодежи имени М.С. Цвета. Лауреат Государственной премии РСФСР за 1991 г. Вице-президент Всероссийской ассоциации «Экоаналитика». Руководитель секции журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». Член редколлегии журналов: «Журнал аналитической химии», «Вестник Московского университета. Серия 2. Химия», «Сорбционные и хроматографические процессы».

В область научных интересов О.А. Шпигуна входят развитие теоретических основ и аналитическое применение высокоэффективной жидкостной хроматографии, ионной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии и капиллярного электрофореза. Им предложены новые подвижные фазы на основе аминокислот, полиэлектролитные и цвиттер-ионные сорбенты для ионной хроматографии; разработаны оригинальные критерии оптимизации условий хроматографического разделения; предложены новые хиральные селекторы на основе хитозана и антибиотиков для разделения оптических изомеров; разработана система каталитического детектирования для жидкостной хроматографии; внедрены новые псевдонеподвижные фазы для капиллярного электрофореза на основе алифатических поликатионов.

⁴⁰ Статья «К 70-летию Шпигуна Олега Алексеевича» опубликована в журнале «Сорбционные и хроматографические процессы». 2017. Т. 17. № 1, С.8-9, печатается с дополнениями

Шпигун О.А. создал целую научную школу, под его руководством защищено два десятка кандидатских диссертаций, он консультирует молодых докторантов в области аналитической хроматографии, является ценным экспертом и строгим оппонентом в этой области химической науки.

Шпигун О.А. активно публикуется в англоязычной и отечественной научной периодике. Он является автором и соавтором около 500 научных работ, в том числе 20 патентов, 14 книг, а также 17 статей в журнале «Сорбционные и хроматографические процессы».

Из личных качеств Олега Алексеевича хотелось бы отметить его отзывчивость, доброжелательность, позитивное и целеустремленное отношение к жизни, высокую мобильность. Его стремление ко всему новому объясняет его страсть к путешествиям.

Яков Иванович Яшин

см. главу: Они были первыми в отечественной хроматографии.

ФОТОАЛЬБОМ



Фото 1. Жуховицкий А.А., Вяхирев Д.А.,
неизв, крайний справа Вагин Е.В. 1960 гг.



Фото 2. Семинар в Свердловске. 1970 гг. На переднем плане Бескова Г.С.,
Жуховицкий А.А., Мошинская М.Б, неиз. 2-й ряд сверху Калмановский



Фото 3. 1970-е. М.М. Синявин, неиз, неиз, В.В. Рачинский, К.М.Альшанова,
неизв, К.В. Чмутов, неизв, неизв, К.М. Салдадзе, Т.Г.Андроникашвили, К.И. Сакодынский



Фото 4. Всесоюзный семинар по промышленной хроматографии, Москва, 1975г.



Фото 5. Международный симпозиум в Самарканде, 1976г. акад. Дубинин, неиз., стоит К.И. Сакодынский, А.В. Киселев, Талипов, неизв



Фото 6. Участники конференции в Тбилиси, март 1976 г. На фото: Первый ряд, слева направо: Ройз Б.А., Юдович В.Б., Ротин В.А., Головня Р.В., академик Грузии, Жуховицкий А.А., Вагин Е.В., Коломиец Л.Н., неизвестный; второй ряд: неизвестный, Иогансен А.В., Юсфин В.С., Березкин В.Г., Андроникашвили Т.Г., неизвестный, Яновский С.М., Гугля В.Г., Иоонсон В.Э.



Фото 7. Симпозиум по хроматографии. Сакодынский К.И.
Киселев А.В, Рачинский В., Чмутов К.В. 1978г.?



Фото 8. Международный симпозиум ,1980-81гг.



Фото 9. Советско-итальянский симпозиум в Милане, Италия. Ноябрь 1980г.



Фото 10. Международный симпозиум, Таллин, 1982. Б.Г. Беленький, Т.Сыммер, И.А. Ревельский, Арнольдovich. Ионсон, Туулик Велло, Милле Вяйну, Вейсерик Юрий



Фото 11. Делегация советских ученых в 1982г. в Лондоне. Третьяков В., Пронин А.Я., Березкин В.Г., Арчер Мартин, К.И. Сакодыский, Яшин, Велло Туулик, Гусева Л. (первый план), Калининчев, Сымер Томас, Коель М., В.Н. Хохлов (первый план)

Фото 12. Международный семинар с участием проф. Джозефа Хубера, Тбилиси, Грузия, 1986г.? Т.Г. Андроникашвили, О.Г. Ларионов, Н. Андроникашвили, проф Хубер, Коломиец, И.Ш. Шатиришвили, неизв.





Фото 13. IX конференция «Теория и практика хроматографии»,
Куйбышев, 25-29 мая 1987 г.
Слева направо: Есин М., Буланова А.В., Ларионов О.Г.,
Курбатова С.В., Сидельников В.Н.



Фото 14. Алма-Ата. 4 всесоюзный симпозиум по жидкостной хроматографии. 06.1988г.
Яшин, Гладышев П.П., Коломиец Л.Н., Ларионов О.Г., мест. уч. секр. симпозиума,
Б.Г. Беленький, Якушина Л.М., Даванков В.А., Кузаев А.?, Березкин В.Г.



Фото 15. Международный симпозиум по химии поверхности, адсорбции и хроматографии, Москва, 1988. Групповое фото приглашённых лекторов и членов организационного комитета:

М.А. Членов (СССР), Ф. Родригес-Рейносо (Испания), Д.П. Пошкус (СССР), К. Видал-Мадьяр (Франция), В. Энгевальд (ГДР), В.А. Даванков (СССР), В. Стил (США), Д. Вестерлунд (Швеция), Д.Х. Эверет (Англия), Ф. Брунер (Италия), Л.Н. Коломиец (СССР), Н.В. Чураев (СССР), Ю.А. Эльтеков (СССР), человек в очках, Б.В. Дерягин (СССР), Р.А. Пьеротти (США), Л.Д. Белякова (СССР), К.С.В. Синг (Англия), Ю.С. Никитин (СССР), С. Кондо (Япония), В.А. Бакаев (СССР), К. Унгер (ФРГ), О.Г. Ларионов (СССР).



Фото 16. Годичная сессия Научного совета. 13-18 марта 1989 г., г. Сочи (гостиница «Дагомыс»).
На фото: Худяков В., неизв, Клмановский В.И., неизв, Немец В.М., Савинов С.Б.



Фото 17. На о. Байкал. О.Г. Ларионов, Рудольф Кайзер по дороге на о. Ольхон, 1991 г.



Фото 18. На о. Байкал 1991. С.М. Староверов, О.Г. Ларионов, И.А. Платонов



Фото 19. Российская делегация на международной конференции по жидкостной хроматографии. Стоит: Буланова А.В., Даванков В.А., Белякова Л.Д. Клаус Унгер. Сидят: Литвинова Л., Фред Рынье, США, Коломиец Л.Н., неиз. 2000 г, Штутгарт, Германия



Фото 20. Ю.М. Лужков и Я.И. Яшин на выставке 100лет хроматографии. МЭРИЯ. май 2003 г.



Фото 21. Неизв, Памазанов В.В., Леонтьева С.А., Лапин В.А., Астахов А.В. Выставка Аналитика-Экспо, 2003.



Фото 22. Всероссийский симпозиум «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях» (к юбилею проф. О.Г. Ларионова). (23-27.04.2007). Москва, пансионат «Клязьма». Б.Д. Кабулов дарит О.Г. Ларионову халат на 75-летие. Сидит О. Ворошилова-Кайзер, А.К. Буряк.



Фото 23. Всероссийский симпозиум «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях» (к юбилею проф. О.Г. Ларионова). (23-27.04.2007). Москва, панс. «Клязьма». Я.И. Яшин, В.Г. Березкин, Коган Ю.Д.



Фото 24. Всероссийский симпозиум «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях» (к юбилею проф. О.Г. Ларионова). (23-27.04.2007). Москва, пансионат «Клязьма». Ревельские А.И.и И.А., Селеменов В.Ф.



Фото 25. Бражников В.В., Яшин Я.И., Курцман М.А., Астахов А.В., Глазырин Е.М. Выставка «Аналитика», г. Москва, апрель 2009 год.



Фото 26. 75 лет Даванкову. г. Геленжик, ноябрь 2012 г.
Хамизов Р.Х, Паренаго Л.А., Долгоносов А.М., Яшин Я.И., Ревельский И.А.,
Ревельский А.И., Коломиец Л.П., Платонова Н.П., Ревина А.А., Даванков В.А.



Фото 27. Хроматографическая конференция, Геленджик, 2013г.



Фото 28. КДОП Сочи, 2015г. Яшин Я.И. и Даванков В.А.



Фото 29. КДОП, 2016г. Сочи. Онучак Л.А., Коломиец Л.Н., Тимонина О.К., Буланова А.И.



Фото 30. V Симпозиум КДОП, г. Сочи, 2016 г. На фото: Даванков В.А., Коломиец Л.А., Буряк А.К.



Фото 31. V Симпозиум КДОМ, г. Сочи, 2016 г. На фото: Коломиец Л.Н., Даванков В.А., Шпигун О.А., Ланин С.Н.



Фото 32. Акад. Ю.А. Золотов, Астахов А.В.
Выставка «Аналитика», г. Москва, апрель 2022 год.

ОТЕЧЕСТВЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ОТ ОТКРЫТИЯ ДО НАШИХ ДНЕЙ

Д.х.н. В.А. Даванков

чл.-корр. РАН А.К. Буряк

чл.-корр. РАН О.А. Шпигун

Формат 70х100 1/16

Гарнитура Times

Усл.-п. л. 46,8 Уч.-изд. л. 34,87

Тираж 300 экз.

Издатель – Российская академия наук

Верстка – УНИД РАН

Издается по решению Научно-издательского совета
Российской академии наук (НИСО РАН) от 13.02.2025 № 19
и распространяется бесплатно