

Profesor Borys W. Lwow jest wybitnym fizykochemikiem rosyjskim. Od wielu lat pracuje na Politechnice w St. Petersburgu (Rosja). Jego największym osiągnięciem w zakresie analizy spektralnej jest opracowanie teorii procesów atomizacji oraz zaproponowanie układu pomiarowego, w którym atomizacja nie zależy od składu próbki, co daje możliwość bezpośredniej kalibracji. Dzięki temu osiągnięciu możliwe stało się wprowadzenie spektrometrów absorpcji atomowej z atomizacją elektrotermiczną do laboratoriów zajmujących się pierwiastkową analizą śladową.



O platformie Lwowa i nie tylko

WYWIAD Z PROF. B. W. LWOWEM

■ **Analityka:** Szanowny Panie Profesorze, wśród polskiej młodzieży widać obecnie spadek zainteresowania naukami przyrodniczymi, w tym chemią. Czy podobne tendencje obserwuje się również na wyższych uczelniach Rosji? Jak można ocenić popularność studiowania chemii w porównaniu, na przykład, z psychologią lub socjologią?

■ **Borys W. Lwow:** *W stosunku 1/100 lub jeszcze gorszym.*

■ **A:** Jaką prognozę przewiduje Pan dla przyszłości metod spektralnych?

■ **B.W.L.:** *Bardzo pesymistyczną, przynajmniej dla uczelni rosyjskich. Jako przykład podam, że na politechnice liczba godzin nauczania chemii analitycznej (w tym metod spektralnych) została kilkakrotnie skrócona w porównaniu z poprzednimi latami, nawet w przypadku kierunków metalurgicznych. W programach nauczania innych wydziałów (budowy maszyn, inżynierii budowlanej, fizyki medycznej oraz bioinżynierii) w ogóle nie ma chemii analitycznej. Katedrze Chemii Analitycznej, którą kieruję od 35 lat, od jesieni 2010 roku grozi redukcja wykładowców do dwóch osób, czyli praktycznie jej zamknięcie.*

■ **A:** Czy istnieją perspektywy współpracy naukowej pomiędzy polskimi i rosyjskimi zespołami, zajmującymi się spektralnymi metodami analitycznymi? Jakie są możliwości wzajemnych staży dla młodych naukowców?

■ **B.W.L.:** *Niestety, bardzo ograniczone ze strony Rosji ze względu na brak środków na finansowanie podobnych projektów, nawet na Uniwersytecie Moskiewskim (MGU) oraz Petersburskim Uniwersytecie Państwowym. Mimo to mogę wymienić kilka laboratoriów spektralnych, kierowanych przez profesorów Michaiła Bolszo-*

wa w Moskwie (bolshov@isan.troitsk.ru), Alberta Gilmutdinowa w Kazaniu (albert.gilmutdinov@tatar.ru), Aleksandra Ganiejewa (ganeev@lumex.ru) i Walerija Niemca w Petersburgu (nemec_VM@mail.ru), które są zainteresowane taką współpracą.

■ **A:** W Polsce sytuacja finansowa instytucji naukowych nie jest zbyt dobra. W jakiej sytuacji znajdują się instytucje naukowe w Rosji?

■ **B.W.L.:** *W katastrofalnym. Potwierdzają to oficjalne statystyki wydatków na edukację (w procentach PKB) w różnych krajach: Polska – 5,5% (5 miejsce na świecie), Rosja – 3,9 % (17 miejsce).*

■ **A:** Jak pojawił się pomysł stworzenia platformy w atomizacji elektrotermicznej, obecnie znanej jako platforma Lwowa?

■ **B.W.L.:** *Decydujący wpływ na rozwiązanie problemu atomizacji elektrotermicznej i ogólnie rzecz biorąc na losy atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną (ETAAS) wywarły prace Hansa Massmanna, pracującego w Instytucie Spektrometrii i Spektroskopii Stosowanej (ISAS) w Dortmundzie (Niemcy). Zainteresowanie Massmanna piecami grafitowymi pojawiło się na początku lat sześćdziesiątych. Pewną rolę odegrały w tym tragiczne wydarzenia minionej wojny, w czasie której Massmann był jeńcem wojennym, i znajdując się przez pięć lat na terytorium ZSRR, nauczył się języka rosyjskiego. Po zaznajomieniu się z naszymi pierwszymi publikacjami jeszcze w języku rosyjskim [1], przed ich publikacją w „Spectrochimica Acta” [2], wcześniej od pozostałych rozpoczął badania z piecami grafitowymi. W 1965 roku przedstawił wyniki tych badań na konferencji na temat analizy materiałów o wysokiej czystości w Dreźnie. W opisaney*

przez niego konstrukcji pieca [3] zrezygnował z wprowadzenia próbki do wcześniej nagrzanego pieca na dodatkowej elektrodzie i wrócił do pomysłu, który ja odrzuciłem już po pierwszych doświadczeniach – odparowywania próbki bezpośrednio ze ściany pieca. Jak można było się spodziewać, uproszczenie konstrukcji i procedury analizy doprowadziło do utraty głównej zalety kuwety grafitowej – niezależności wyników analizy od składu matrycy próbki. Z tego właśnie powodu już w 1966 roku krytykowałem taki sposób uproszczenia [4].

Kluczowym momentem w historii pojawienia się urządzeń komercyjnych okazała się I Międzynarodowa Konferencja Spektroskopii Atomowej w Pradze w 1967 roku. Po raz pierwszy miałem szczęście wyjechać za granicę i spotkać się z Alkemadem, Fasselem, Massmannem, Menziesem, Rubeżką i innymi badaczami, wcześniej znanymi mi tylko z publikacji. Tam też spotkałem Waltera Slavina, który zainteresował się możliwością komercyjnej produkcji atomizerów z piecem grafitowym. Oczywiście, bardzo chciałem nawiązać stałe kontakty biznesowe ze słynną firmą PerkinElmer. Jednak jasno zdawałem sobie sprawę, że tego typu kontakty mogłyby oznaczać dla mnie nieprzyjemności po powrocie do instytutu, zamkniętego dla obcokrajowców (ze względu na jego utajniony charakter na konferencji reprezentowałem nie Instytut Chemii Stosowanej, ale Komisję Spektroskopii przy Akademii Nauk ZSRR). Ponadto obawiałem się, że stosunkowo skomplikowana procedura atomizacji w kuwecie grafitowej zmniejszy zainteresowanie analityków wykorzystaniem pieca. Z tego względu, niezależnie od wewnętrznych rozterek, sugerowałem Slavinowi wykorzystanie pieca Massmanna w charakterze prototypu komercyjnego wariantu atomizera. W końcu od czegoś trzeba zacząć. A pod względem czułości, pocieszałem się, piec Massmanna niewiele ustępował opracowanej przeze mnie kuwecie grafitowej. Ponadto, do pieca Massmanna można było wprowadzać duże objętości roztworów, w tym także organicznych, i przeprowadzać ich wstępną pirolizę.

Jak później wspominał Slavin, udał się on z Pragi do oddziału firmy na południu Niemiec (Bodenseewerk) i po tygodniowej dyskusji nad projektem przekonał współpracowników do wykorzystania modelu pieca Massmanna. Bernhard Welz, który właśnie zaczął pracować w firmie (i brał udział w konferencji w Pradze), został wysłany do Dortmundu. Przy jego bezpośrednim udziale, w kwietniu 1970 roku na rynku urządzeń do pomiarów absorpcji atomowej pojawił się pierwszy komercyjny atomizer (HGA-70), oferowany jako przystawka do spektrometru AA z atomizacją w płomieniu. Od moich pierwszych eksperymentów przeprowadzonych w 1956 roku minęło prawie 15 lat!

W czerwcu 1970 roku pojawiła się pierwsza publikacja bliskich współpracowników Slavina, Manninga i Fernandez [5] na temat zastosowania atomizera bezpłomieniowego (pieca grafitowego) do oznaczania

pierwiastków śladowych w materiałach biologicznych. W pracy potwierdzono jego ponad 100-krotnie wyższą czułość w porównaniu z atomizacją w płomieniu oraz możliwość analizy próbek o objętości na poziomie mikrolitrów, a przy tym procedura oznaczania była dość prosta. Rozpoczął się nowy etap rozwoju ETAAS – jako nowej techniki w konstrukcji aparatury analitycznej.

Jak można było oczekiwać, już pierwsze doświadczenia z komercyjnym atomizerem, zbudowanym według modelu pieca Massmanna, wykazały występowanie wielu interferencji oraz istotnych efektów wynikających z obecności matrycy, takich, które nie były obserwowane przy atomizacji w płomieniu [5]. W miarę coraz większego rozpowszechniania zastosowań analitycznych pieca grafitowego te ograniczenia stawały się coraz bardziej oczywiste. Mimo szeregu udoskonaleń konstrukcji atomizera (obejmujących zmniejszenie rozmiarów rurki grafitowej, przedmuchiwanie pieca gazem osłonowym oraz, w szczególności, automatyczne dozowanie roztworów do pieca), problemy z kalibracją oraz silne efekty matrycowe stały się głównymi przeszkodami na drodze do dalszego rozwoju metody ETAAS. Z tego powodu powszechne były opinie podobne do przytoczonej: „It has been apparent for some time that the greatest barrier to the acceptance of flameless atomization as a normal tool in AAS is its susceptibility to matrix interferences”. (Stało się więc oczywiste, że główną przyczyną ograniczającą wprowadzenie techniki atomizacji bezpłomieniowej w metodzie AAS są interferencje związane z obecnością matrycy). W efekcie zainteresowanie piecem zaczęło spadać, co w szczególności miało wpływ na liczbę publikacji w dziedzinie ETAAS. Sytuacja robiła się nieprzyjemna – przyszłość atomizacji elektrotermicznej znalazła się pod znakiem zapytania. Wprawdzie odnosiło się to do pieca Massmanna, czułem się nieswojo. W tym okresie mojego życia miało miejsce ważne wydarzenie. W marcu 1975 roku zostałem zaproszony do objęcia stanowiska profesora, kierownika Zakładu Chemii Analitycznej Leningradzkiej Politechniki (LPI). Jednym z atrakcyjnych aspektów tego przejścia było pojawienie się możliwości bliższych kontaktów z kolegami za granicą oraz udziału w konferencjach międzynarodowych. Po otrzymaniu zaproszenia latem 1975 roku na VI Międzynarodową Konferencję Spektroskopii Atomowej w Filadelfii zdecydowałem się poświęcić swoje wystąpienie analizie sytuacji zaistniałej w ETAAS. Jasno zdając sobie sprawę z tego, że przyczyną opisywanych problemów jest brak możliwości utrzymania warunków izotermicznych w czasie atomizacji w handlowo dostępnym atomizerze, sformułowałem problem w następujący sposób: „Are there any prospects for the improvement of the now popular atomizers preserving at the same time the inherent simplicity of their analytical procedure?” [6]. (Czy jest możliwa poprawa działania popularnych obecnie atomizerów, przy zachowaniu ich prostoty, dla celów pomiarów analitycznych?)

Aby rozwiązać ten problem, postanowiłem przetestować dwa podejścia: odparowanie próbek z platformy i impulsowe, oporowe ogrzewanie pieca. Do pomysłu wykorzystania platformy skłoniły mnie wcześniejsze doświadczenia, w których mierzyłem temperaturę wewnątrz pieca, w którym wstawiałem w poprzek rurki dysk wykonany z grafitu. Dysk ulegał ogrzaniu ze znacznym opóźnieniem w stosunku do nagrzewania się ścian pieca, co utrudniało pomiary pirometryczne. Jednak w tym przypadku o to właśnie chodziło. Odparowanie próbki z dysku, podgrzewanego dzięki promieniowaniu ścianek pieca, proporcjonalne do T^4 (prawo Stefana-Boltzmann), zaczynało się dopiero po osiągnięciu wysokiej temperatury pieca, czyli odbywało się w prawie izotermicznych warunkach.

Nie można powiedzieć, żeby podejście to od razu znalazło zrozumienie i wsparcie specjalistów, nawet moich kolegów. Oto przykład z pracy Gregoire'a i Chakrabartiego [7]: „...atomization from a platform has not brought the commercially available atomizers a great deal closer to the ideal case described by L'vov” (... wprowadzenie atomizacji z platformy w handlowo dostępnych atomizerach nie zapewni idealnych warunków opisywanych przez Lwowa). Prawdopodobnie jedyną osobą, która od razu dostrzegła wartość platformy w układzie ETAAS i, na marginesie, zaproponowała nazwę „platforma” w miejsce stosowanej pierwotnej „podstawki”, był Walter Slavin. Z jego inicjatywy już w 1978 roku firma PerkinElmer wprowadziła handlowo dostępną wersję platformy, a w 1979 roku Slavin i Manning stwierdzili [8]: „The addition to the graphite furnace of a thin pyrolytic graphite plate (L'vov Platform) on which the sample is deposited, makes it possible to atomize the sample at more nearly constant temperature conditions” [Wprowadzenie do pieca grafitowego cienkiej płytki grafitowej (platformy Lwowa), na której umieszczana jest próbka, umożliwia prowadzenie atomizacji w warunkach zapewniających prawie stałą temperaturę].

Dalszy rozwój wydarzeń przekroczył moje najśmielsze oczekiwania. Piec grafitowy z platformą stał się podstawą opracowania zestawu umożliwiającego optymalizację procesu atomizacji. Procedura STPF (ang. Stabilized Temperature Platform Furnace) została opracowana przez Slavina i współpracowników [9]. Prowadzenie atomizacji w układzie STPF zapewnia, że proces atomizacji nie zależy od składu matrycy próbki i umożliwia w większości przypadków przeprowadzenie kalibracji z użyciem czystych roztworów wzorcowych oznaczanych pierwiastków. Droga od kuwety grafitowej do nowoczesnej technologii STPF poprzez etapy pośrednie – piec Massmanna i piec z platformą – okazała się optymalna.

■ **A:** Wiele lat pracy naukowej poświęcił Pan badaniu reakcji zachodzących w wysokich temperaturach. Jakie jeszcze problemy naukowe były dla Pana najbardziej interesujące?

■ **B.W.L.:** Wspomniane badania dotyczą bardzo interesujących problemów, zarówno z praktycznego, jak i teoretycznego punktu widzenia. Przykładami takich zagadnień są: mechanizm tworzenia nanocząstek, niestabilność termiczna wielu związków (wybuchowych), wpływ struktury krystalicznej danego związku chemicznego w stanie stałym na skład i stechiometrię pierwotnych produktów jego rozkładu termicznego, mechanizm autokatalizy w reakcjach w fazie stałej, rola węglików w procesach redukcji termicznej w obecności grafitu (niestety, wieloletnia stagnacja w rozwoju teorii reakcji w fazie stałej oraz brak otwartej debaty publicznej utrudniają upowszechnienie proponowanych przez autora idei). Ostatnio coraz bardziej interesują mnie sprawy związane z przyrodą oraz historią odkryć naukowych.

■ **A:** Jakimi względami kieruje się Pan, przygotowując publikację?

■ **B.W.L.:** Aby skuteczniej upowszechnić wyniki badań, starałem się publikować swoje prace w prestiżowych, szeroko czytanych czasopismach (ale nie w pracach przeglądowych), próbowałem nawiązywać kontakty osobiste z innymi badaczami i szerzej przedstawiać idee lub odkrycia w ogólnodostępnych wydawnictwach, na konferencjach, w trakcie osobistych spotkań, nie obawiając się, że ktoś je sobie przywłaszczy. Praktycznie wszystkie swoje publikacje napisałem samodzielnie. Moje próby delegowania do napisania publikacji przez moich współpracowników kończyły się niepowodzeniem. Na późniejsze poprawianie i redagowanie przygotowanych tekstów musiałem poświęcać więcej czasu niż na ich samodzielne przygotowanie. Około jednej trzeciej prac zostało opublikowanych bez współautorstwa, mniej więcej 40% prac – w czasopismach anglojęzycznych. Wydaje mi się, że takie podejście się sprawdziło, chociaż, prawdopodobnie, ogólna liczba publikacji mogłaby być większa niż 260. Za to, z rzadkimi wyjątkami, nie musiałem się ich wstydić. Publikacje pojawiały się regularnie, ze średnią częstotliwością pięć prac rocznie. Ogólna liczba cytowań wszystkich prac okazała się w sumie dość wysoka – 5600. Najwięcej cytowań (ponad 500) uzyskał artykuł opublikowany w 1978 roku w czasopiśmie „Spectrochimica Acta”. Niektóre prace nie były jednak w ogóle cytowane.

Według bibliometrycznej oceny ISI, średnia liczba cytowań publikacji albo impact factor (IF) dla autora z Rosji wynosi 3,0 w dziedzinie fizyki, 1,3 w dziedzinie chemii fizycznej i 0,95 w dziedzinie chemii (ogółem). W moim przypadku stosunek ten wynosi $5600/260 \approx 22$. Wysoki indeks cytowań autorowi nic nie dał, może tylko z wyjątkiem dobrego grantu, przyznanego przez Fundację Sorosa, gdzie kierowano się cytawalnością autora. W trudnych latach dziewięćdziesiątych pozwoliło to na wsparcie i utrzymanie zespołu Katedry, a nawet na materialną pomoc uniwersytetowi. W Rosji wskaźnik IF nie jest popularny (głównie ze względu na nasze trady-

cyjne pozostawanie w tyle pod względem tego wskaźnika za krajami stanowiącymi światową czołówkę).

Częściowo z tego powodu wynika nieprzyzwoicie niska w rankingach międzynarodowych pozycja rosyjskich uczelni, nawet takich jak MGU (Uniwersytet Moskiewski) oraz SPbGU (Petersburski Uniwersytet Państwowy). O autorytecie naukowca i finansowaniu jego badań (w tym poprzez przyznawanie grantów) nie decyduje u nas liczba cytowań, lecz pozycja naukowca: stopień i tytuł naukowy, zajmowane stanowisko (rektor, dyrektor, prorektor), członkostwo w Rosyjskiej Akademii Nauk, udział w różnego rodzaju naukowych i administracyjnych radach, komisjach, komitetach itp. Dla mnie to wszystko, w tym przygotowanie rozprawy habilitacyjnej, co rozciągnęło się w sumie na prawie 20 lat, wydawało się tylko ciężarem, którego starałem się unikać, na ile to tylko było możliwe. Prawdopodobnie miało to wpływ na dość powściągliwą ocenę mojej pracy przez instytuty, w których ją wykonywałem (20 lat w Państwowym Instytucie Chemii Stosowanej i 35 lat w LPI) oraz naukową elitę kraju.

■ **A:** Jaka nagroda, wyróżnienie jest dla Pana najcenniejsza?

■ **B.W.L.:** Pierwsze naukowe wyróżnienie, złoty medal czasopisma „Talanta” w 1974 roku (Talanta Gold Medal).

■ **A:** Co, oprócz pracy naukowej, interesuje Pana w życiu?

■ **B.W.L.:** W przeszłości – sport (pływanie, chód sportowy, boks). Obecnie sprawia mi przyjemność klasyczna muzyka jazzowa, malarstwo oraz architektura, lubię podróżować (ale niestety już nie z namiotem i plecakiem). Dziękuję za zaproszenie do uczestnictwa w tym wywiadzie i interesujące pytania, które pozwoliły mi chociaż na chwilę wrócić do trudnej, ale pięknej przeszłości i trzeźwo ocenić teraźniejszość.

■ **A:** Dziękuję za wywiad.

Literatura

1. B. B. Львов, Инж.-физ. журнал 2 (1959) No 2, 44; No 11, 56.
2. B. V. L'vov, Spectrochim. Acta, 17 (1961) 761.
3. H. Massmann, Spurenanalyse mittels Atomabsorption in der Graphitcuvetten nach L'vov. 2-nd Int. Symp. „Reinstoffe in Wissenschaft und Technik” (Dresden, 1965), s. 297. Berlin: Akademie-Verlag, 1966.
4. B. B. Львов, Атомно-абсорбционный спектральный анализ, М.: Наука, 1966.
5. D. C. Manning, F. Fernandez, At. Absorpt. Newsl. 9 (1970) 65.
6. B. V. L'vov, Spectrochim. Acta. Part B 33 (1978) 153.
7. D. C. Gregoire, C. L. Chakrabarti, Anal. Chem. 49 (1977) 2018.
8. W. Slavin, D. C. Manning, Anal. Chem. 51 (1979) 261.
9. W. Slavin, D. C. Manning, G. R. Carnrick, Atom. Spectrosc. 2 (1981) 137.