



УДК 543

Распространение хроматографии по странам мира в двадцатом веке

Яшин Я.И., Яшин А.Я.

Компания «Интерлаб», Москва

Поступила в редакцию 23.04.2016 г.

В обзоре прослеживаются пути продвижения хроматографии по странам мира в двадцатом веке. Приводятся публикации, книги, ученые, разработки приборов в наибольшей степени, способствующие этому процессу. В первой трети двадцатого столетия хроматографией занимались только отдельные ученые, нужно признать, что современники не смогли в должной мере оценить значение этого метода. Во второй трети века начиная с 1931г рос процесс признания и применения хроматографии. В последние полвека распространение хроматографии носит уже лавинообразный характер. Были открыты разные методы хроматографии, позволяющие разделять и анализировать сложные смеси молекул, ионов и макромолекул. Хроматография стала применяться практически во всех отраслях науки, техники и промышленности, способствуя научному прогрессу в них. По последним данным 60 процентов всех химических анализов в мире в настоящее время выполняются хроматографическими методами. Рынок продаж хроматографического оборудования, расходных материалов, колонок и сервисных услуг в 2015г достиг около 14 миллиардов долларов.

Ключевые слова: методы хроматографии, детекторы, страны, приоритетные статьи и книги, применение.

Chromatography spreading on the world countries in the twentieth century

Yashin Ya.I., Yashin A.Ya.

Company "Interlab", Moscow

In the review ways of advancement of a chromatography on the world countries in the twentieth century are traced. Publications, books, scientists, workings out of devices to the greatest degree, promoting this process are resulted. In the first third twentieth century separate scientists were engaged in a chromatography only, it is necessary to recognize, that contemporaries could not estimate value of this method in a due measure. Process of a recognition and chromatography application grew in the second third of the century since 1931г. In the last half a century chromatography distribution has already avalanche character. Different methods of the chromatography have been opened, allowing separating and analyzing difficult mixes of molecules, ions and macromolecules. The chromatography began to be applied practically in all branches of a science, techniques and the industry, promoting scientific progress in them. According to all available data from 60 percent of all chemical analyses in the world now are carried out by chromatographic methods. The market of sales the chromatographic equipment, spare parts, columns and services in 2015г has reached about 14 billion dollars.

Keywords: chromatography methods, detectors, countries, priority articles and books, application.

М.С.Цвет открыл хроматографический метод в 1903 г и опубликовал первую статью на русском языке в этом же году [1]. В 2006 г он опубликовал две статьи в немецких журналах [2, 3]. В 1910 г М.С.Цвет опубликовал книгу «Хромофиллы в растительном и животном мире» [4]. По сведениям А.Эттре первым последователем

М.С. Цвета был американский исследователь G.Kranzlin (США). Он опубликовал тезисы докторской диссертации в 1907г в Берлине с использованием хроматографического метода [5]. Ч. Дьере в Швейцарии использовал хроматографический метод в 2011-2012 гг., его аспирант В. Роговский из Польши разделял пигменты хлорофилла на хроматографической колонке [6]. В это же время молодой ученый из Университета Миссури (США) Л.С. Пальмер начал проводить хроматографические опыты. В 1922 г он написал книгу [7], в которой он описал свои опыты и сослался на работы М.С.Цвета. В двадцатых годах Т.Липпма в Эстонии занимался хроматографией [8]. Примерно в 1915 г М.С.Цвет некоторое время работал в этом университете и, по-видимому, познакомил сотрудников с методом хроматографии. Наиболее знаменательной вехой в истории развития хроматографии считается публикация в 1931 г Р.Куна, А. Винтерштейна, и Е. Ледерера [9], которые буквально повторили хроматографические опыты М.С.Цвета и дали им высокую оценку. В 6 нобелевских работах по химии в течение 1930-1940 гг был использован метод хроматографии. В 1937 г вышла книга Л. Цехмейстера и Л. Чолноки (авторы из Венгрии) на немецком языке по хроматографии [10]. Эта книга в 1940 г была переведена на английский язык, после чего начинается развитие хроматографии в Англии и англоязычных странах. В 1941г Мартин Синдж [11] предложили метод жидкостно-жидкостной хроматографии, а в 1944г Мартин и Консенд предложили метод бумажной хроматографии [12]. В 1943-1944гг Тизелиус в Швеции разработал методы фронтальной и вытеснительной хроматографии[13]. Ранее в 1938 г Измайлов и Шрайбер (СССР) предложили метод тонкослойной хроматографии [14]. В конце тридцатых в начале сороковых годов в закрытом Манхэттенском проекте (США) широко использовалась ионообменная хроматография для выделения некоторых изотопов в чистом виде. Следующей знаковой работой была публикация Мартина и Джемса, которые предложили метод газо-жидкостной хроматографии в 1952 г [15]. Нужно отметить, что газовая хроматография в варианте газо-адсорбционной была известна и ранее. До 1952 г были публикации по газо-адсорбционной хроматографии для разделения постоянных и углеводородных газов. Это работы Н.М.Туркельтауба, Д.А.Вяхирева, А.А.Жуховицкого в СССР, Е.Кремер в Австрии, Филиппа в Англии. Однако этот метод имел узкое применение-разделение и анализ только газов. Газо-жидкостная хроматография позволила анализировать и смеси летучих жидкостей, что значительно расширило возможности газовой хроматографии. Познакомившись с этой публикацией, газовая хроматография привлекла внимание многих специалистов в разных странах. Специалисты из Голландии разработали теорию размывания в хроматографических колонках [16]. Кейлеманс опубликовал первую книгу по газовой хроматографии [17]. В 1957-1958 гг Голей предложил капиллярную хроматографию, которая в десятки-сотни раз увеличила эффективность колонок и позволила разделять смесь из сотен компонентов [18]. Это особенно важно для нефтехимии. В 1958 г был предложен уникальный пламенно-ионизационный детектор практически одновременно специалистами из Австралии [19] и специалистами из Южной Африки [20]. Этот детектор стал самым востребованным и широко распространенным. Эти страны показывают размах распространения хроматографии по странам мира. В 1958г Ловелок разработал один из самых чувствительных злектроно-захватный детектор [21]. Несколько позднее были разработаны селективные детекторы - пламенно-фотометрический для сера- и фосфор-содержащих соединений, термоионный для азот- и фосфор-содержащих соединений [22]. Быстрому распространению аналитической газовой хроматографии способствовала организация серийного производства газовых хроматографов в начале в США в 1955 г (Перкин-Эльмер), в 1957 г в Японии (фирмы Шимадзу и

Хитачи), в 1957-1958гг в СССР. В газовые хроматографы был введен режим программирования температуры, что расширило возможности разделения смесей соединений с разными температурами кипения. Все вышеперечисленное способствовало тому, что уже с 1960г выходило более 2000 публикаций в год по газовой хроматографии. С этого года газовая хроматография становится одним из основных методов анализа. Хроматографией в Китае стали заниматься после 1958 г. Этому способствовали специалисты из СССР. Десятки аспирантов и сотни студентов учились в вузах СССР. Особенно много в Москве. Аспиранты из Китая, учившиеся у известных ученых Жуховицкого, Яновского, Сакодынского были первыми хроматографистами в Китае. Аспирант Жуховицкого Лу Пей Чжан стал одним ведущих хроматографистов Китая, возглавив хроматографический центр. Также развитию хроматографии во Вьетнаме способствовали студенты и аспиранты, учившиеся в СССР, в частности многие аспиранты защитили кандидатские диссертации в лаборатории адсорбции и хроматографии проф.А.В.Киселева. До семидесятых годов преобладала газовая хроматография. В аналитическую практику методы жидкостной хроматографии стали внедряться только с начала семидесятых годов. Классическая жидкостная хроматография до 1970г практически не применялась для аналитических целей. Только после разработки серийных жидкостных хроматографов они стали активно применяться в аналитической практике. Это стало возможным после разработки насосов высокого давления, проточных детекторов и механически прочных сорбентов размером 5мкм. При таких условиях жидкостная хроматография стала экспрессной и эффективной. Дальнейшие темпы развития высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) превзошли темпы развития газовой хроматографии (ГХ). Это было связано с тем, что возможности ВЭЖХ превосходят ГХ. Методом ВЭЖХ можно анализировать смеси соединений с молекулярными массами с 50 до нескольких миллионов, в том числе и неустойчивых соединений. ГХ может разделять и анализировать смеси соединений с молекулярными массами до 500-700. Соединения с более высокими молекулярными массами либо нелетучи, либо неустойчивы. Введение реакционных вариантов ГХ и пиролизной ГХ лишь незначительно расширяют возможности ГХ. Применение методов ГХ, ВЭЖХ и ионной хроматографии позволило определять все виды соединений. В частности, в контроле загрязнений окружающей среды, пищевых продуктов - определение летучих, нелетучих и смесей ионов. Метод ВЭЖХ способствовал прогрессу в биохимии, биологии, медицине, фармацевтике. В химии высокомолекулярных соединений, как синтетических полимеров, так и биополимеров (белков). К концу двадцатого столетия хроматография применяется во всех цивилизованных странах мира в жизненноважных сферах деятельности человека от исследований в космосе (анализ атмосферы планет) до расшифровки генома человека, а в настоящее время проведение исследований в протеомике, метаболомике, липидомике, в контроле микробиологических производств. За вклад хроматографических методов в научные исследования и обеспечения безопасности жизнедеятельности человека - контроле загрязнений окружающей среды, пищевых продуктов и лекарств - хроматографию отнесли к двадцати выдающимся открытиям двадцатого века.

Хроматография в Китае. Из азиатских стран наибольшие успехи достигнуты в Китае. Хроматографию в Китае стали применять в пятидесятых годах. В 1985 г в Китайском обществе хроматографистов было 21 отделение. В 2000г в сфере хроматографии работало более 50000 специалистов. В последние годы Китай вышел на первое место по числу публикаций в год по хроматографии. Ежегодно публикуется более 700 статей по хроматографии, 18% из них в международных

журналах. До 2000 г было проведено 13 национальных конференций по хроматографии. 36 китайских организаций на разных выставках демонстрировали приборные разработки по хроматографии. Пекинская выставка и конференция по инструментальным методам анализа - аналог PITTCON (США) собирается один раз в два года с 1985г. При Дальнянском институте химии функционирует Национальный хроматографический исследовательский центр. Более 200 китайских специалистов по хроматографии ежегодно участвуют в международных конференциях. Правительство Китая выделило более 1млрд долларов для оснащения хроматографических центров (более 20). До 2000г установлено более 10000 жидкостных хроматографов, находилось в эксплуатации 50000-70000 газовых хроматографов. Потребность в хроматографах в Китае более 3000 в год. Более 10 фирм серийно производят хроматографы, самые большие - Пекинский и Шанхайский приборостроительные заводы выпускают десятки моделей газовых и жидкостных хроматографов (данные Y.Zhang, G.Xu).

Растет число публикаций по хроматографии из Индии и Ирана, в частности, в российском журнале (Журнал аналитической химии). Из Индии это, в основном, статьи по анализу лекарств. Есть статьи из Пакистана и некоторых стран Африки (Египет, Алжир, Южная Африка и др.). В последние годы хроматография завоевывает Южную Америку, регулярно проходят южноамериканские симпозиумы по хроматографии. Интенсивно развивается хромато-масс-спектрометрия в Бразилии, газовая и жидкостная хроматографии в Колумбийском университете, благодаря нашему специалисту Сташенко, Аргентине, Мексике, Чили. Нужно отметить, что первый аспирант из Мексики защитил кандидатскую диссертацию по хроматографии в МГУ в лаборатории проф. А.В.Киселева. К настоящему времени хроматография распространилась по всем континентам и странам мира. Из европейских стран в числе Германии, Италии, Франции, Испании нужно выделить Польшу. Она сохраняет в течение многих лет высокий уровень работ по хроматографии, в ней много первоклассных специалистов по хроматографии. В Польше регулярно проводятся национальные конференции по хроматографии, длительное время выходил специализированный журнал по хроматографии. Много публикаций выходит из Венгрии и Чехии, несмотря на то, что много ведущих специалистов из этих стран уехало в США, Канаду. В бывшей Чехословакии всемирно известный центр по хроматографии в Брно возглавлял один из пионеров газовой хроматографии Я.Янак. Успеху быстрому продвижению хроматографии по странам мира способствовали международные специализированные журналы по хроматографии, особенно *Journal of Chromatography*, который издается с 1958г. В качестве приложения к этому журналу выходило четыре номера в год с библиографическим указанием всех собранных статей по хроматографии, публикуемых в тысячах разных химических журналах. Сбор названий статей и подготовка к печати осуществлялась группой чешских специалистов под руководством Мацека и Янака. Наукометрическое исследование этих публикаций за 20 лет приведено в обзоре [39]. В лучшие годы по хроматографии в год выходило более 10 тыс. публикаций из них 5-6 тыс. по ВЭЖХ и 2тыс. по ГХ, остальные по другим методам, включая тонкослойную хроматографию и капиллярный электрофорез. Можно ориентировочно оценить, что по хроматографии уже опубликовано около 500тыс. статей, обзоров и книг. Успеху хроматографии способствовали международные конференции и симпозиумы по хроматографии, регулярно проходящие в разных странах. Можно выделить международные симпозиумы по ВЭЖХ, ионной и капиллярной хроматографии. В нашей стране также состоялись десятки симпозиумов и конференций ГХ и ВЭЖХ, а также

конференции по применениям хроматографии в отдельных областях. Популяризации хроматографии способствовали институты по хроматографии, проводящие обучение методам хроматографии. Из международных институтов следует выделить институт Р.Кайзера в Германии, институт П.Сандра в Бельгии. В нашей стране больше всего подготовили специалистов по хроматографии Институты повышения квалификации Минхимпрома и Миннефтехимпрома. В этих институтах было подготовлено десятки тысяч специалистов. В настоящее время в нашей стране есть специализации по хроматографии во многих университетах - МГУ, СпГУ, Самарский, Воронежский, Нижегородский университеты. Важную роль имеют национальные и международные хроматографические общества. В нашей стране большую роль в развитие хроматографии вносил в течение десятилетий Научный совет по хроматографии АН СССР, а в настоящее время Совет по аналитической химии РАН. Распространению хроматографии способствовали многие книги [10, 17, 22-38, 40-66]. Сотни - тысячи методик по хроматографии аттестованы в разных странах. Хроматография входит в различные государственные программы. В СССР было несколько Постановлений ЦК КПСС и Совета Министров по развитию хроматографии.

В заключение необходимо указать, что в хроматографии работает много квалифицированных специалистов. В СССР и РФ более 150 ученых защитили докторские диссертации по хроматографии и более 2000 специалистов защитили кандидатские диссертации по разным методам хроматографии.

Список литературы

1. Цвет М.С. Труды Варшавского общества естествоиспытателей. Отд. биологии. 1903. Т. 14. С. 1.
2. Tswett M. // *Ber. Dtsch. Botan. Ges.* 1906. Vol. 24. pp. 316-323.
3. Tswett M. // *Ber. Dtsch. Botan. Ges.* 1906. Vol. 24. pp. 384-393.
4. Цвет М.С. Хромофиллы в растительном и животном мире. Варшава. 1910. 380 с.
5. Bussemas H.H., Ettre L.S., Kranzin G. // *Chromatographia*. 1994. Vol. 39. pp. 369-374.
6. Meyer V.R., Ettre L. // *J. Chromatogr.* 1992. Vol. 600. pp. 3-15.
7. Palmer L.S. Carotinoids and related pigments. The chromolipids. Chemical Catalog Co. New York. 1922. 316p.
8. Lippmaa T.-A forgotten chromatographer. In L.S. Ettre Milestones in the evolution of chromatography. 2002. pp. 87-91.
9. Kuhn R., Winterstein A., Lederer E. // *Z. Physiol. Chem.* 1931. Bd. 197. pp. 141.
10. Zechmeister L, Cholnoky I. Die chromatographische Adsorption method, Grundlagen, Methodik Anwendungen. Wien. Springer Verlag, 1937. 321 с.
11. Martin A., Synge R. // *Biochem. J.* 1941. Vol. 35. pp. 1358.
12. Consden R., Gordon A., Martin A. // *Biochem. J.* 1944. Vol. 38. pp. 224.
13. Tiselius A. // *Kolloid. Z.* 1943. Vol. 105. pp. 101.
14. Измайлов Н.А., Шрайбер М.С. *Фармация*. 1938. Т. 38. С. 1.
15. James A.T., Martin A.J.P. // *Biochem. J.* 1952. Vol. 50. С. 679-690.
16. Van Deemter J.J., Zuiderweg F.J., Klinkenberg A. // *Chem. Eng. Sci.* 1956. Vol. 5. p. 271.
17. Keulemans A.I.M. Gas Chromatography Reinhold. New York. 1957. 320 с.
18. Golay M.J.E. in D.H. Desty ed Gas Chromatography (1958. Amsterdam Symposium) Butterworth, London. 1958. pp. 36-55.
19. McWilliam I.G., Dewar R.A. // *Nature*. 1958. Vol. 181. pp. 760.
20. Harley J., Pretorius V. // *Nature*. 1958. Vol. 181. pp. 117.
21. Lovelock J.E. A // *J. Chromatogr.* 1958. Vol. 1. pp. 35-46.
22. Бражников В.В. Детекторы для хроматографии. Москва. Машиностроение. 1992. 318 с.

23. Kaiser R. Chromatography in gas phase. Mannheim. Bibliographisches Institut. 1961. 345 p.
24. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. Гостоптехиздат. Москва. 1962. 442 с.
25. Даванков В.А., Навратил Д. Уолтон Х. Лигандообменная хроматография. М. Мир. 1989. 294с.
26. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. М. Наука. 1967. 256 с.
27. Kiselev A.V., Yashin Ya.I. Gas Adsorption Chromatography. Plenum Press. New York. 1969. 254 p.
28. Small L.S. Ion chromatography. Plenum Press. New York. 1989.
29. Бельский Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М. Химия. 1978. 343 с.
30. Бельский Б.Г., Ганкина Э.С., Мальцев В.Г. Капиллярная жидкостная хроматография. Л. Наука. 1987. 208 с.
31. Стыскин Е.А., Ицксон Л.Б., Брауде Е.В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М. Химия. 1986. 288 с.
32. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. М. Изд-во МГУ. 1990. 198 с.
33. Хроматография в тонких слоях. Под ред. И.М. Шталя, пер с нем. подред. К.В. Чмутова. М. Мир. 1965. 508 с.
34. Киселев А.В., Яшин Я.И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М. Химия. 1979. 288 с.
35. Snyder L.R. Principles of Adsorption Chromatography. Marcel Dekker. New York. 1968. 390 с.
36. Giddings J.C. Dynamics of Chromatography. Principles and Theory. Chrom. Sci. Ser. 1965. 380 p.
37. Meyer V. Practical high performance chromatography. New York. 1988. 280 p.
38. Pawliszyn J. Solid Phase Microextraction. Theory and Practice. Wiley-VCH. New York 1997. 247 p.
39. 75 years of Chromatography – a Historical Dialogue / Ed. by Ettre L.S. and Zlatkis A. Amsterdam: Elsevier, 1979. 502 p.
40. Сенченкова Е.М. Рождение идеи и метода адсорбционной хроматографии. М. Наука, 1991. 227 с.
41. Сенченкова Е.М. М.С. Цвет – создатель хроматографии. М. Янус-К. 1997. 439 с.
42. Хроматография газовая. Термины и определения. ГОСТ 17567-72, введен 1.07.73 г.
43. Хроматография. Основные понятия. Терминология / Под ред. В. А. Даванкова М.: РАН, 1997. 48 с.
44. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Курс газовой хроматографии. М. Химия. 1974. 376 с.
45. Deyl Z., Janak J., Schwarz V. and Macek K.M.(eds). Bibliography Section of the Journal of Chromatography. Elsevier. Amsterdam. \
46. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М. Химия. 1986. 272 с.
47. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М. Химия. 1976. 216 с.
48. Сакодынский К.И., Волков С.А. Препаративная газовая хроматография. М. Химия, 1972. 208 с.
49. Киселев А.В. и др. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М. Химия. 1973. 255 с.
50. Березкин В.Г., Пахомов В.П., Сакодынский К.И. Твердые носители в газовой хроматографии. М. Химия. 1975. 200 с.
51. Король А.Н. Неподвижные фазы в газо-жидкостной хроматографии: Справочник. М. Химия. 1985. 220 с.
52. Ротин В.А. Радиоионизационное детектирование в газовой хроматографии. М. Атомиздат. 1974. 189 с.
53. Бражников Б.В. Детекторы для хроматографии. М. Машиностроение. 1992. 318 с.
54. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. М. Высшая школа. 1975. 301 с.
55. Столяров Б.В. и др. Практическая газовая и жидкостная хроматография: Учеб. пособие. СПб. СПбГУ. 1998. 610 с.
56. Туркова Я. Аффинная хроматография. М. Мир. 1980. 472 с.
57. Тимербаев А.Р., Петрухин О.М. Жидкостная адсорбционная хроматография хелатов. М. Наука. 1989. 284 с.
58. Руденко Б.А. Капиллярная хроматография. М. Наука. 1978. 221 с.
59. Березкин В.Г. Аналитическая

реакционная хроматография. М. Наука. 1966. 184 с.

60. Литвинов Л.Д., Руденко Б.А. Газовая хроматография в биологии и медицине. Москва. Медицина. 1971. 270 с.

61. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. С.-Петербург. ТкЗА. 1999. 640 с.

62. 100 лет хроматографии. Ред. Б.А.Руденко. М. Наука. 2003. 739 с.

63. Chromatography a century of discovery

Яшин Яков Иванович – д.х.н., профессор, руководитель отдела исследований и разработок компании «Интерлаб», Москва

Яшин Александр Яковлевич – к.х.н., зам.руководителя отдела исследований и разработок компании «Интерлаб», Москва

1900-2000 the bridge to the sciences/technology. Ed. by C.W. Gehrke, R.L. Wixom, E. Bayer. Elsevier. Amsterdam. 2001. 709 p.

64. Хроматография на благо России. К 70летию проф. В.А. Даванкова, Под ред. А.А. Курганова. «Граница». М. 2007. 688 с.

65. Encyclopedia of chromatography Ed. J. Cazes. Fourth Edition. CRC Press. 2016. 3600 p.

66. Яшин Я.И., Яшин А.Я. «100 лет хроматографии». М. Наука. 2003. С. 898-936.

Yashin Yakov I. – Dr.Sci. (chemistry) professor, company “Interlab”. Research and Development group manager, Moscow

Yashin Alexander Ya. – Dr.Sci. (chemistry), company “Interlab”. Research and Development group vice manager, Moscow