

ИСТОРИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.544.14(091)

РАЗВИТИЕ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ КАК МЕТОДА АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

© 2019 г. Е. В. Рыбакова*

МПО “Абакус”

127106 Россия, Москва, Гостиничный проезд, 4Б

*e-mail: rybakova_elena@list.ru

Поступила в редакцию 18.10.2018 г.

После доработки 04.02.2019 г.

Принята к публикации 21.03.2019 г.

Рассмотрена история развития ионообменной хроматографии в период с 1940-х гг. до середины 1970-х гг. Оценен вклад в развитие ионообменной хроматографии разработок Манхэттенского проекта, а также их влияние на развитие метода в СССР. Проанализированы условия и предпосылки появления в 1975 г. ионной хроматографии. Уделено внимание развитию техники хроматографического анализа. Развитие теории ионообменной хроматографии практически не рассмотрено.

Ключевые слова: история хроматографии, ионообменная хроматография, история техники хроматографического анализа.

DOI: 10.1134/S0044450219090214

Несмотря на обширную литературу по истории хроматографии, истории ионообменной хроматографии не уделялось достаточного внимания. Возможно, потому, что факты, связанные с ее развитием, рассеяны по нескольким отраслям научного знания; к тому же в истории хроматографии был большой разрыв по времени между появлением идеи, созданием метода и разработкой приборов [1]. Автор взял на себя задачу собрать разрозненные факты для воссоздания истории этого метода хроматографии. Данная работа – продолжение рассказа о долгом пути развития ионообменной хроматографии, занявшем практически 40 лет, прежде чем произошел качественный скачок, и появилась ионная хроматография. Это был путь кропотливого накопления знаний, совершенствования материалов, проникновения решений из смежных областей, осознания места метода в аналитической химии, влияния масштабных государственных проектов на поиски ученых. В предыдущей публикации [2] мы показали, что в период с 1936 по 1940-е гг. немецкий химик Георг-Мария Шваб с сотрудниками провел первые систематические исследования по разделению неорганических веществ методом ионообменной хроматографии и применению этого метода в неорганическом анализе. Отмечалось, что до конца 1940-х гг. для разделения ионов химикаты чаще всего использовали неорганические сорбенты. Однако, начиная с 1935 г., стали появляться ионообменники на полимер-

ной основе (синтетические ионообменные смолы) [3], которые применялись для водоочистки и в других технологических процессах. Систематически применять синтетические ионообменные смолы в хроматографии первыми стали американские химики во время Второй мировой войны в рамках Манхэттенского проекта¹, и это стало началом нового этапа ее развития.

ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В МАНХЭТТЕНСКОМ ПРОЕКТЕ

Химики, вовлеченные в Манхэттенский проект, в некотором смысле могут считаться последователями работ пионеров неорганической хроматографии, хотя в своих работах они никогда не ссылались на предшественников. Этот проект сыграл огромную роль в дальнейшем развитии хроматографии как метода аналитической химии. По мнению Френка Сеттля, “хотя история первой атомной бомбы обычно излагается с точки зрения физиков, химики не только внесли огромный вклад в успех [Манхэттенского] проекта, но и способствовали послевоенному развитию аналитической химии” [4]. Известно, что к концу 1942 г. физики разработали теорию ядерного оружия на основе расщепления ядра и выполнили некоторые эксперименты, но без большого коли-

¹ В научных публикациях конца 1940 гг. использовалось название “Плутониевый проект”.

чества ядерного топлива было бы невозможно произвести бомбу. Решая задачу получения топлива, химики проводили широкомасштабные научные исследования, делали открытия и создавали новую технику, способствующую, в числе прочего, развитию аналитической химии.

По воспоминаниям участников этого проекта, первые попытки применить хроматографический метод для разделения продуктов деления урана были неудачными. Вспоминая события начала 1940-х гг., Гленн Сиборг² пишет: “Во время войны я работал в металлургической лаборатории Чикагского университета. Передо мной стояла задача разработать промышленный метод выделения тогда еще нового элемента плутония³, присутствовавшего в незначительных количествах в смеси урана и высокорadioактивных продуктов его распада ... Вспомнив свои беседы с Цехмейстером⁴, я включил колоночную хроматографию на неорганических сорбентах в число различных методов разделения, которые предстояло исследовать работавшей со мной группе химиков. Однако этот подход не выдержал конкуренции со стороны более понятного в то время метода соосаждения” [5]. Существенный сдвиг произошел с первой попытки применения нового синтетического ионообменника “Амберлит”, производимого компанией “The Resinous Products & Chemical Company”, США [6]. Его применение в сочетании с комплексообразующими элюентами в 1943 г. в лаборатории в Ок-Ридже позволило разделить ряд редкоземельных металлов. Об этом Сиборг пишет: “Тем не менее всего лишь через несколько лет мы вновь обратились к методу хроматографии, и на этот раз нас ожидал потрясающий успех. Для разделения трансплутониевых элементов, катионы которых преимущественно

трехзарядны, и для их отделения от редкоземельных элементов мы использовали колоночную хроматографию на органических ионообменных смолах” [5]. Для детектирования разделяемых элементов чаще всего использовался метод радиоактивных индикаторов. Индикаторы готовили специально — бомбардировкой нейтронами стабильных изотопов.

Впервые в технике хроматографических работ использовали проточный детектор и непрерывную регистрацию сигнала. Выбор детектора — счетчика Гейгера-Мюллера — определялся спецификой задачи: разделение изотопов, извлеченных из “ядерного котла”. Использовали также и другие методы; например, отбирали фракции и идентифицировали элементы с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии. Для определения атомных масс был сконструирован и использован масс-спектрометр.

Группу в Ок-Ридже возглавляли Дж.Э. Бойд и Р.Т. Оверман (G.E. Boyd, R.T. Overman), та же группа включала двух молодых химиков Дэвида Юма⁵ и Локхарта Роджерса⁶, которые позже стали ведущими химиками-аналитиками. Параллельные усилия были предприняты в Государственном университете Айовы под руководством Харли Вильгельма (H. Wilhelm) и Фрэнка Спеддинга (F. Spedding). Основной, но не исключительный вклад в ранние работы, начиная с 1942 г., был сделан Джорджем Бойдом и рядом его соратников, а также Р. Битоном (R.H. Beaton) и его коллегами, работавшими в металлургической лаборатории Чикагского университета до октября 1943 г., а затем в Клинтоновских лабораториях Ок-Риджа, штат Теннесси. Принципы хроматографического разделения редкоземельных элементов, разработанные Бойдом и его сотрудниками, послужили основой промышленной технологии дифференцированной адсорбции и элюирования этих элементов. Методология ионного обмена, разработанная для Манхэттенского проекта, безусловно, продвинула хроматографический метод и для промышленного применения, и для аналитических целей. А самое главное — эти исследования

² Гленн Теодор Сиборг (Glenn Theodore Seaborg, 19.04.1912–25.02.1999) — американский химик-ядерщик. Благодаря его работам окончательно сформировалась новая наука — ядерная химия. Лауреат Нобелевской премии по химии (1951) “За открытия в области химии трансурановых элементов” совместно с Эдвином М. Макмилланом. Элемент Seaborgium (106) назван в его честь.

³ В начале 1941 г. сотрудники радиационной лаборатории в Беркли, Калифорния, возглавляемой Эрнестом Лоуренсом (Ernest Lawrence), Эдвином МакМилланом (Edwin McMillan) и Филипом Абельсоном (Philip Abelson) вели работы по поиску трансурановых элементов. В феврале сотрудничавшему с ними Гленну Сиборгу удалось открыть первый трансурановый элемент, плутоний-239, который имеет в 1.7 раза большую вероятность расщепления ядра, чем уран-235. Кроме того, для получения плутония-239 используется уран-238 и специальный ядерный реактор. В 1951 г. Сиборг и МакМиллан были удостоены Нобелевской премии по химии “За открытия в области химии трансурановых элементов”.

⁴ Лазло Цехмейстер (венг. László Zechmeister 14.05.1889–28.02.1972) — венгерский химик, один из выдающихся основоположников и популяризаторов метода хроматографии.

⁵ Дэвид Юм (David Hume, 1918–1998) работал в Манхэттенском проекте в Чикагском университете и в Клинтоновских лабораториях в Ок-Ридже, Теннесси. В конце войны возглавлял аналитические исследования на заводе по производству плутония в Ок-Ридже. С 1947 г. профессор в МИТ (Массачусетский технологический институт) [7].

⁶ Локхарт Роджерс (Lockhart Rogers, 16.07.1917–31.03.1992) — американский химик-аналитик. Был вовлечен в Манхэттенский проект, с 1946 по 1948 гг. руководил научной группой в Ок-Ридже. Из Ок-Риджа переехал в МИТ, где проработал профессором в течение 13 лет. Известен как один из первых аналитиков, применивших самописцы в аналитических приборах и активно внедрявших применение компьютеров в аналитической химии. Завершил научную карьеру в Университете Пердью (Purdue University), где с 1961 г. возглавлял кафедру аналитической химии химического факультета [8].

показали широкие возможности синтетических ионообменных смол — основу всей последующей ионообменной хроматографии. По соображениям секретности результаты исследований не публиковались до 1947 г.

В 1947 г. вышел специальный выпуск (№ 11) журнала Американского химического общества (JACS), полностью посвященный хроматографическим работам по Манхэттенскому проекту. Эти публикации вызвали большой интерес в нашей стране и послужили толчком к интенсификации работ в этой области. Ключевые статьи были переведены на русский язык и изданы двумя сборниками [9, 10]. Большая часть опубликованных работ посвящена теоретическим и практическим подходам к крупномасштабным разделениям, однако некоторые представляют интерес для нашего исследования.

Во-первых, это работа Вильяма Баумана и Джона Эйхорна “Основные свойства катионообменной синтетической смолы” [11], в которой авторами впервые был отмечен эффект “доннановской мембраны” вокруг частицы катионообменника Dowex-50. Данный катионообменник в то время представлял собой перекрестно сшитый полистирольный сополимер с 12% дивинилбензола. В публикации 1947 г. состав этого ионообменника не был раскрыт, о его составе Бауман написал в 1953 г. в совместной с Уитонем статье, с которой начинается история ион-эксклюзионной хроматографии [12]. Впоследствии, в 1975 г. Бауман был в числе авторов нового аналитического метода — ионной хроматографии, о краткой истории которого мы уже писали [13].

Во введении к публикации Томкинса, Кима и Кона “Ионный обмен как метод разделения” [14] авторы пишут: “Адамсон, Рассель, Шуберт и др., работавшие вместе с Бойдом для Плутониевого проекта, уже показали ценные особенности применения ионного обмена для адсорбции следов продуктов расщепления. В качестве ионообменника применялся Амберлит IR-1, представляющий собой фенол-формальдегидный полимер, содержащий свободную метилсульфоновую кислоту, карбоксильные и фенольные группы — т.е. анионы, нерастворимые, но удерживающие (способные к обмену) катионы”. Процесс ионного обмена был представлен в виде равновесия: $nRH + M^{+n} \rightleftharpoons R_nM + nH^+$, где R — анион смолы, а H^+ — ее первоначальный катион. “Конечные равновесные концентрации M^{+n} и H^+ зависят в основном от активности двух катионов и от относительного сродства каждого из них к смоле. Вообще прочность связи катион—смола увеличивается с зарядом катиона и уменьшается с радиусом гидратированного иона. Типичным является следующий ряд: $Th > La > Ce > \text{редкие земли} > Y > Ba > Cs > Sr > K > NH_4 > Na > H^+$ ”. Поначалу использовали

кислотные элюенты, “но избирательность оказалась очень незначительной. Однако элюирование путем комплексообразования привело к открытию новой техники разделения”. Так, Томпкинс с сотрудниками, следуя предварительным рекомендациям Рассела и коллег, разделили перечисленные катионы на Амберлите IR-1 и IR-100 (главным образом фракции 40–60 меш или 0.422–0.251 мм) с использованием комплексообразующих агентов, таких как тартрат аммония и цитрат аммония, под контролем pH. Условия хроматографирования выбирали эмпирически, о чем пишут все авторы практических работ. На начальной стадии работ разделение продуктов деления было ограничено небольшими количествами, а затем было увеличено до нескольких миллиграммов. Кривые элюирования строили индивидуально для каждого элемента: нанесение и элюирование проводили в отдельных колоннах. Затем переходили на смеси. Было отмечено, что “степень разделения отдельных редкоземельных элементов ... зависит от выбранной скорости и pH”. Практиковали элюирование группы элементов, затем группу хроматографировали повторно, разделяя на отдельные элементы. В описании происходящих на колонке процессов применяли принципы тарелочной теории без попыток вывести какие-либо математические зависимости для наблюдаемых явлений, которые помогли бы в поиске оптимальных условий разделения. Отечественные химики именно в этом усматривали слабую сторону американских работ, сосредоточив усилия на разработке теории ионообменных процессов. Авторам статьи очевидно, “что можно разработать систему анализа с помощью ионного обмена, способную конкурировать с классическим методом осаждения”. И в заключении: “Охарактеризованные в статье методы могут быть использованы для определения физико-химических констант и для разработки новых методов анализа”. Работа выполнялась с октября 1943 г. по июнь 1945 г.

Промежуточные результаты работы Томкинса, Кима и Кона в виде кривых элюирования были представлены совету “Плутониевого проекта” на совещании 19 декабря 1944 г. в Чикаго. В процессе обсуждения этих результатов вместе с предыдущей работой Рассела и коллег доктору Френку Х. Спеддингу из Колледжа штата Айова в Эймсе, который долгое время работал в области редких земель еще до начала Манхэттенского проекта, пришло в голову, что эти синтетические катионообменники могут быть пригодны для разделения редкоземельных элементов в макроколичествах. И уже в декабре 1944 г. была начата интенсивная работа, и в течение четырех месяцев группа Спеддинга смогла продемонстрировать, что некоторые из редкоземельных элементов могут быть отделены друг от друга в граммовых количествах, если использовать растворы цитрата

аммония с контролируемым рН. При этом была достигнута чрезвычайно высокая степень чистоты [15]. С того времени обе группы — Клинтонская лаборатория и группа в Эймсе — продолжили свои программы и расширили область применения хроматографической технологии на разделение других редкоземельных элементов и на использование других сорбентов.

Статья Спеддинга и его коллег “Церий и иттрий” представляет собой отчет об этих работах [16]. Во введении авторы отмечают, что именно с появлением амберлитовых смол и технологии элюирования комплексообразующими элюентами стало практически возможным осуществлять крупномасштабные разделения продуктов расщепления урана. “Результаты показывают, что церий и иттрий относительно быстро можно выделить с помощью вышеуказанных методов в любых количествах”. “Хотя константы равновесия цитратных комплексных соединений редких земель ... отличаются незначительно, скорости передвижения этих соединений в колонне все же достаточно различаются, чтобы обеспечить их разделение. ... Процесс весьма эффективен и схож с использованием перегонных колонн”.

Отметим, что в этой публикации, видимо, впервые за почти 40 лет истории существования хроматографии была построена привычная для всех сейчас хроматограмма как зависимость сигнала детектора (радиоактивности) от объема вытекающего раствора. При разделении микроколичеств измеряли активность отобранных фракций по 1 мл, “затем составляли диаграмму, иллюстрирующую активность на 1 мл как функцию объема” (рис. 1). При разделении макроколичеств фракции большого объема упаривали и строили диаграмму: масса фракции в мг (10 или 100 мл) как функция объема вытекающего раствора. Также, видимо, впервые рассчитали содержание элемента в смеси по хроматограмме: “простое интегрирование площади под кривой позволило вычислить процент различных ионов...”. При описании аппаратуры экспериментов важно отметить, что авторы применяли цилиндрический счетчик Гейгера—Мюллера, который, перемещаясь по длине колонны, мог измерять радиоактивность и тем самым местонахождение определенного изотопа в слое сорбента. Позднее, при возобновлении работ в области хроматографии в нашей стране группой под руководством совет-

ского физико-химика Е.Н. Гапона⁷ был применен тот же подход.

Все прочие статьи данной серии публикаций описывают технологии промышленного выделения или очистки металлов, а также подходы к их теоретическому обоснованию. Влияние данных исследований на последующее развитие метода будет отмечено и далее. Самое важное достижение химиков Манхэттенского проекта — доказательство пригодности промышленно выпускаемых синтетических ионообменных смол для хроматографического разделения, как аналитического, так и препаративного.

Статьи участников Манхэттенского проекта, опубликованные в 1947 г., активно цитировали. Статья Адамсона, Бойда и Майерса [17] в американском рейтинге публикаций по химии находилась в “Top 10000 in category Chemistry” и вошла в список 100 лучших в 1947 г. [18]. Статья Кеттеле и Бойда [19] вошла в список 1000 лучших в 1947 г. [20]. Публикации 1947 г. привели к лавинообразному росту числа статей по применению ионообменной хроматографии в аналитической химии. В апреле 1953 г. Г. Осборн констатировал наличие тысячи статей по применению ионообменной хроматографии, а годом позже уже двух тысяч (цит. по [21]). Значение теоретических и прикладных хроматографических исследований, осуществленных в рамках этого проекта, было столь велико, что с 1947 г. и вплоть до середины 70-х годов литература по применению ионообменной хроматографии в анализе изобиловала ссылками на них.

В 1949 г. в Великобритании состоялось заседание Фарадеевского общества, посвященное применению хроматографии в аналитической химии. Это событие объединило химиков разных стран мира, работающих в области ионного обмена и анализа. Форум собрал практически всех ведущих химиков Манхэттенского проекта. Там выступили Ф. Спеддинг, Е. Томпкинс, Р. Кунин, Р. Майерс, а также Е. Глюкауф, А. Тизелиус, Л. Цехмейстер, Р. Синж, Г.-М. Шваб и другие. Четвертая часть представленных докладов была посвящена ионообменной хроматографии [22]. Таким образом, публикация работ Манхэттенского проекта не только послужила толчком к бурному развитию ионообменной хроматографии, но способствовала возрождению интереса к аналитической хроматографии в целом.

⁷ Евгений Никитич Гапон (1903–1950) — выдающийся отечественный физико-химик, автор большого количества научных работ на разнообразные темы: термодинамика, строение атома (модель Гапона—Иваненко), ионный обмен, хроматография и др. В 1945 г. был инициатором работ по хроматографии, создал первую научную школу хроматографистов. Его учениками были: В.В. Рачинский, Т.Б. Гапон, Ф.М. Шемякин, А.Т. Давыдов и др.

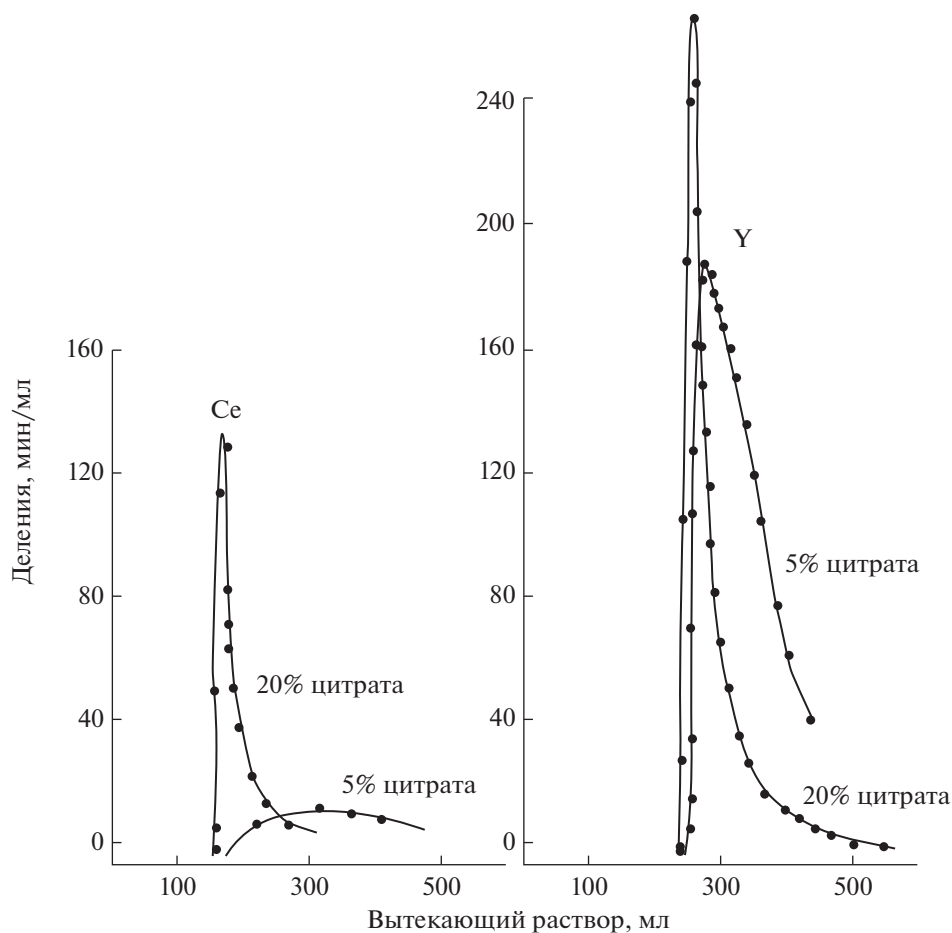


Рис. 1. Первая хроматограмма в виде функции: сигнал (радиоактивность (деления электроскопа в мин) на 1 мл элюата)—объем элюата. Элюирование индикаторных количеств радиоизотопов Ce и Y [16] цитратным элюентом (цит. по [9]). Условия: pH 2.75, скорость раствора 3 см/мин, колонка 1 × 60 см, сорбент Амберлит.

Многие химики, вовлеченные в Манхэттенский проект, — Томпкинс, Кон, Спеддинг, Айерс, Марински, Бауман, Кунин и Майерс — продолжили работу в области применения ионообменной хроматографии в аналитической химии.

Кроме В. Баумана, внесшего ряд инноваций в метод, следует отметить Роберта Кунина и Роберта Дж. Майерса, работы которых внесли большой вклад в популяризацию и развитие ионообменной хроматографии. В серии публикаций 1947 г. они разместили результаты исследований ионообменных равновесий на анионообменной смоле Амберлит IR-4В [23]. Авторы пришли к выводу, что анионы удерживаются на данной смоле по ионообменному механизму; "... равновесие различных анионов зависит от их структуры и валентности, а также от константы ионизации соответствующей кислоты". Уже в 1949 г. Кунин опубликовал статью "Ion exchange" в журнале *Analytical Chemistry*, где отметил, что "использование ионного обмена в аналитической химии не панацея, но упрощает много аналитических опе-

раций. Поскольку химики становятся более знакомыми с принципами ионного обмена и свойствами ионообменников, мы можем ожидать применения ионного обмена в аналитической химии ..." [24]. А годом позже, в 1950 г., вышла первая монография Кунина и Майерса "Ионообменные смолы", содержащая не только обширный материал по теории, синтезу и свойствам сорбентов и их промышленному применению, но также примеры использования ионообменников в аналитической химии [25]. Это была первая монография, где освещалась данная тема. По мнению авторов, ионный обмен служит в аналитической химии для целей концентрирования, разделения ионов, близких по аналитическим признакам, удаления мешающих ионов и т.д. Эта книга интересна еще тем, что содержит, по-видимому, первый краткий исторический обзор по исследованию явления ионного обмена и применению первых ионообменников в промышленности в контексте истории ионообменной хроматографии. Текст обзора как своеобразное клише со-

проводил все последующие монографии по ионному обмену и хроматографии как отечественных, так и зарубежных авторов. Книга была переведена на русский язык и выпущена в 1952 г. [26]. В 1958 г. вышло второе издание монографии, существенно дополненное, в том числе применением в аналитической химии [27]. Бауман в своей рецензии отмечает: “Во втором издании доктор Кунин подчеркивает быстрый прогресс использования новых обменных смол во всем мире ... Представлено широкое применение ионного обмена в хроматографическом разделении и выделении аминокислот, сахаров, антибиотиков, гидролизатов белка, редких земель и т.д. Доктор Кунин сделал монументальную работу, пересмотрев и расширив прикладной раздел, где процитировано большинство из 1170 ссылок” [28].

18 июня 1956 г. в Атлантик Сити в рамках ежегодной конференции Американского общества тестирования материалов (ASTM) состоялся симпозиум “Ion Exchange and Chromatography in Analytical Chemistry”, на котором выступил Кунин (как сотрудник компании “Rohm and Haas Co.”) с докладом “Ионный обмен в аналитической химии”. Он, в частности, отметил рост числа публикаций по применению ионного обмена в анализе и начало производства ионообменников специально для аналитических целей. Однако он подчеркнул, что выбор ионообменников для аналитических целей ограничен, и для нужд аналитика желательно иметь ионообменники малого зернения — “от 100 до 200 и от 200 до 400 меш” (0.147–0.074, 0.074–0.037 мм) [29].

ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В СССР

В конце Великой Отечественной войны, в 1945 г. произошло одно на первый взгляд незначительное событие. Разбирая библиотечные фонды разрушенного Кенигсберга, Евгений Никитич Гапон обнаружил книгу Л. Цехмейстера и Л. Челноки “Хроматографический анализ”. Оценив возможности метода, Е.Н. Гапон развернул систематические хроматографические исследования в области ионообменной хроматографии, очевидно, потому, что ранее занимался изучением и теоретическим обоснованием ионообменных процессов в почве. В том же году супруга Е.Н. Гапона Татьяна Борисовна начала работу над кандидатской диссертацией “Хроматографический анализ катионов на пермутите”. Защита диссертации состоялась в ноябре 1948 г. на химическом факультете МГУ. Это была первая диссертационная работа в нашей стране, полностью посвященная хроматографии.

В это время в СССР осуществлялся собственный атомный проект, однако до 1949 г. не было ни обогащенного урана-235, ни плутония [30].

Выход в 1947 г. публикаций о достижениях в этой области американских специалистов послужил мощным стимулом для активизации работ по хроматографии в СССР и вывода их на уровень государственных приоритетов. На тот момент Е.Н. Гапон с сотрудниками были единственными в стране, кто занимался ионообменной хроматографией, но отнюдь не с целью разделения радиоактивных элементов. Их волновали фундаментальные исследования в этой области. Смещение акцента на теоретическое обоснование метода, по нашему мнению, можно объяснить стремлением Е.Н. Гапона как физико-химика раскрыть физическую природу хроматографических процессов. Немаловажным фактором было также отсутствие синтетических ионообменных смол. В 1947 г. вышла ключевая для последующей истории развития метода в нашей стране работа Е.Н. Гапона, выполненная в сотрудничестве с учениками Т.Б. Гапон и Ф.М. Шемякиным, — “Хроматографическая обменная адсорбция ионов” [31]. В ней впервые были классифицированы типы ионообменных хроматограмм, предложены теоретические подходы к описанию статических и динамических хроматографических обменных процессов. Практическая часть работы выполнена на неорганических ионообменниках, специально подготовленных авторами.

В развернутом виде теоретические выкладки и практические аспекты хроматографии ионов были представлены в двух сериях работ Е.Н. и Т.Б. Гапон. Первая серия из двух сообщений “Хроматографическая обменная адсорбция ионов” была опубликована в “Журнале физической химии” в 1948 г. [32, 33]. В первом сообщении авторы предложили теорию динамической обменной адсорбции разновалентных ионов и метод расчета “обменно-ионных хроматограмм”. Во втором сообщении дается теоретическое обоснование обменной адсорбции двух и трех ионов и рассматриваются условия образования хроматограмм.

Применение хроматографии ионов в аналитической химии нашло отражение во второй серии публикаций в “Журнале аналитической химии” в 1948 и 1949 гг. под названием “Хроматографический анализ ионов” [34, 35]. Возможно, здесь впервые отчетливо проявилась особенность хроматографического метода: он не укладывается в рамки только физической или только аналитической химии — противоречие, разделяющее приверженцев этого метода на два лагеря и не разрешенное до сих пор. Примечательно, что в этой работе авторы отметили, что на момент начала их исследований еще не было сформировано полноценной теории хроматографической адсорбции ионов, и своими работами они делают серьезный шаг к ее формированию. В этой же работе, ссылаясь на публикацию Е.Н. Гапона 1943 г., авторы

распределили типы хроматографического разделения ионов на пермутите (предлагалось все ионообменники называть в общем “пермутитом”) на три группы в зависимости от его структуры и способности к набуханию. Второе сообщение полностью посвящено прикладной задаче, не решенной Г.-М. Швабом, — подходам к разделению двух пар катионов: меди и кобальта, и кобальта и никеля. Авторами было дано описание технологии получения пермутита, на котором можно разделить эти катионы.

Публикацией в журнале “Успехи химии” [36], который предназначен для широкой аудитории ученых-химиков, Е.Н. и Т.Б. Гапоны в 1948 г. продолжили тему хроматографического анализа, дополнив ее классификацией хроматографических методов и хроматограмм. Эта статья (скорее обзорного характера) включала краткий исторический очерк о цветовском методе и современном его состоянии. В нее также вошли основные достижения авторов. Хроматографию было предложено подразделять на адсорбционную, распределительную и осадочную. “Обменно-ионные хроматограммы”, согласно терминологии авторов, в свою очередь были классифицированы по типам: фильтрационные, диффузионные, гетерогенные, жидкостные, капиллярные и др.

В 1949 г. вышел сборник статей по Манхэттенскому проекту “Хроматографический метод разделения ионов” под редакцией Е.Н. Гапона и с его обширной вводной статьей [9], а под редакцией академика М.М. Дубинина вышел сборник статей американских авторов, чьи доклады прозвучали на конференции по хроматографии, посвященной 40-летию открытия метода хроматографии М.С. Цветом, организованной Нью-Йоркской академией наук в 1946 г. [10]. О посвящении конференции празднованию этой даты в сборнике, к слову, умалчивается. Во вступительной статье М.М. Дубинин подчеркивает, что хроматография создана в нашей стране. Далее кратко характеризует собранные работы, давая достаточно резко, негативную и явно несправедливую оценку статье Л. Цехмейстера “История, области применения и методы хроматографии”. По мнению Дубинина, Цехмейстер “подтасовывает факты” “... и никакие измышления Цехмейстера не могут поставить под сомнение приоритет русской науки в этом вопросе”. Также отмечает, что авторы, чьи персональные исследования опубликованы в этом сборнике “... полностью игнорируют работы советских исследователей...”. Подобная оценка статьи Цехмейстера вдвойне несправедлива. Нью-Йоркская академия наук посвятила свою конференцию 40-летию открытия русского ученого М.С. Цвета по инициативе Цехмейстера. И именно Цехмейстер на протяжении всей своей жизни отстаивал приоритет М.С. Цвета. Вызывает недоумение, о каком “игнорировании работ

советских исследователей” в хроматографии может идти речь, если к 1946 г. их практически не было! Единственным исключением является публикация 1938 г. Н.А. Измайлова и М.С. Шрайбер по “хроматографии в тонких слоях”, которую соотечественники “заметили” только после выхода в свет монографии немецкого химика Эгона Штала “Тонкослойная хроматография”, переведенной и изданной в СССР в 1965 г., где он прямо указывает на них как на создателей метода ТСХ.

Если обратиться к самой статье Цехмейстера, то, кроме развернутого анализа истории хроматографии, автор подробно излагает принципы метода, области применения с конкретными ссылками на работы, а также указывает на трудности, с которыми сталкивается химик, применяющий метод — отсутствие сорбентов с воспроизводимыми свойствами и четких процедур их стандартизации, отсутствие специальных сорбентов для аналитических целей, приспособлений для хроматографических работ и др. Автор описывает это так: “существующее положение дел достойно сожаления и невольно напоминает лабораторию Бунзена, в которой 100 лет назад каждый исследователь, прежде чем приступить к работе, должен был собственноручно изготовить и прокалибровать необходимые ему бюретки и пипетки”.

Для нашего историко-научного исследования из этого сборника представляет интерес также статья Н. Аппельцвейга “Применение ионообменников в лабораторной практике”, в которой автор излагает множество примеров, где хроматография и ионообменники служат инструментом исследований в различных сферах — от медицины и биологии до промышленной очистки и химического анализа. Считаем, что несмотря на некоторую “политизированность” вступительной статьи М.М. Дубинина, данный сборник служил прекрасным пособием для отечественных химиков разных специализаций.

Подводя итог отечественных исследований 1940-х гг., следует отметить, что благодаря вкладу Е.Н. Гапона, его учеников и последователей (Т.Б. Гапон, Ф.М. Шемякин и др.) были заложены теоретические основы метода, намечены направления его развития. Безусловная заслуга Е.Н. Гапона и в том, что он приложил много усилий к созданию лаборатории хроматографии в нашей стране. После его смерти в 1950 г. лаборатория начала свою работу в Институте физической химии АН СССР (ИФХ) под руководством на тот момент д.х.н., профессора Константина Васильевича Чмутова [37].

Т.Б. Гапон, работая в должности младшего научного сотрудника этой лаборатории, организовала первое Всесоюзное совещание по хроматографии, которое состоялось 21–24 ноября 1950 г. Труды этого совещания были изданы в 1952 г. как

сборник “Исследования в области хроматографии” [38]. Однако только одна публикация (Д.И. Рябчикова) посвящена применению ионообменной хроматографии в анализе и по сути является обзором работ в основном зарубежных авторов. Там же помещена одна из трех уже посмертных публикаций Е.Н. Гапона. Эта работа по технологии так называемого “радиохроматографического метода” — применению метода меченых атомов (радиоактивных индикаторов) в хроматографии — была выполнена совместно с его учеником Владимиром Вацлавовичем Рачинским. Однако предложенный метод, в отличие от подхода американских химиков, использован для изучения процессов, происходящих на колонке, и вычисления ряда физико-химических параметров — типа взаимодействия, величины ионных отношений, констант адсорбции или обмена, емкости поглощения.

С начала 1950-х гг. и другие отечественные химики, работавшие в различных научных и учебных заведениях (ТСХА, ИФХ, ГЕОХИ, МФИ, МГУ), начали свои исследования в области аналитической ионообменной хроматографии.

В августе 1953 г. в Журнале аналитической химии вышла статья Д.И. Рябчикова и М.М. Сенявина “Хроматографический анализ” [39]. В начале статьи размещена большая фотография М.С. Цвета и дается краткая историческая справка с обоснованием даты открытия метода — восьмое марта 1903 г., когда Цвет сделал свой доклад на заседании Варшавского общества естествоиспытателей. Авторы выдвигают тезис, что “основным направлением применения хроматографического метода был и остается анализ, химический анализ смесей”. Однако определяя значение и место хроматографии, приходят к выводу, что его задача — избирательное выделение определяемого компонента из смеси. Эта статья интересна тем, что она обильно иллюстрирована фотографиями и рисунками по технике работ, содержит обширную библиографию (96 ссылок) зарубежных и отечественных авторов, а также значительная ее часть посвящена современному состоянию и применению ионообменной хроматографии (5 страниц). В начале этого раздела авторы отмечают перспективность использования ионообменной хроматографии в анализе органических веществ — аминокислот, витаминов и алкалоидов, однако основное ее содержание посвящено анализу неорганических веществ. Авторы особенно подчеркивают, что, “хотя ионообменная хроматография в аналитической химии не может считаться самостоятельным методом, но представляет собой чрезвычайно важный промежуточный этап в аналитических процессах, обеспечивающий в них обособление индивидуальных элементов из анализируемой смеси”. Из примеров применения ионообменной хроматографии в

анализе имеется краткое упоминание определения анионов (сульфата и фосфата) в природных и котловых водах. Все прочие примеры посвящены определению катионов в различных объектах. Примечателен абзац, где без прямого указания и ссылок идет описание работ Манхэттенского проекта.

18–21 ноября 1953 г. состоялось совещание по применению хроматографического метода Цвета в химическом анализе. Это совещание было созвано Институтом геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР (ГЕОХИ) в ознаменование 50-летия со дня опубликования М.С. Цветом первой работы по хроматографии. Резолюция совещания опубликована в “Журнале аналитической химии” [40]. Она отражает текущие проблемы химиков-аналитиков: отсутствие сорбентов, особенно для аналитических целей, отсутствие оборудования (стеклянных колонок и др. приспособлений для хроматографического анализа), пособий по методу и т.д. В связи с этим совещание обращается с ходатайством в различные министерства и ведомства, в том числе с просьбой включить курс хроматографии, а также лабораторные работы по методу в обучение по общей или аналитической химии. Из перечисленных проблем отечественных хроматографистов отсутствие сорбентов — главный тормоз развития метода. Если в США к 1953 г. по некоторым данным промышленно производилось около 75 марок синтетических ионообменных сорбентов, то в СССР — единицы.

В 1953 г. вышла в свет книга В.В. Рачинского и Т.Б. Гапон “Хроматография в биологии”, начинающаяся со слов: “Посвящается светлой памяти нашего учителя профессора Евгения Никитича Гапона” [41]. Это был самый обстоятельный на тот момент труд по хроматографии, высоко оцененный научным сообществом. Ионообменной хроматографии там посвящено несколько глав: об адсорбентах, о теории и о применении в анализе.

Материалы совещания 1953 г. по применению хроматографического метода Цвета в химическом анализе были объединены в сборник, который вышел почти через 2 года [42]. В него вошла статья Д.И. Рябчикова и М.М. Сенявина “Значение хроматографического метода М.С. Цвета в химическом анализе”. Во многом ее содержание перекликается с упомянутой выше публикацией авторов в “Журнале аналитической химии”. В то время как авторы статьи не признавали хроматографию полноценным методом анализа, одна из научных групп Манхэттенского проекта — группа под руководством Чарльза Кориэлла — в лице Якоба Марински и Лоуренса Гленденина по порядку элюирования редких земель впервые идентифицировала радиоизотопы и даже открыла новый элемент № 61 [43], впоследствии названный

прометием⁸. Так хроматография показала себя как метод не только разделения, но и прямой идентификации разделенных веществ⁹. Несмотря на то, что в данном сборнике ионообменной хроматографии посвящена треть статей, работ по практическому применению хроматографии в аналитической химии немного. Стоит отметить две публикации Ф.М. Шемякина, наиболее полно отражающие аналитическую составляющую хроматографии; в прочих публикациях хроматографию применяют исключительно для предварительного разделения компонентов перед анализом (например, сообщение И.П. Алимариной с А.М. Медведевой), и только в нескольких работах есть примеры прямого качественного анализа, как, например, в работе М. Ольшановой и, отчасти, В.П. Мелешко. Применяли в основном неорганические сорбенты и визуальное детектирование. Ольшанова отмечает, что хроматографический метод быстрее, чувствительнее и экономичнее прочих. Можно утверждать, что сборник отражал современное на тот момент состояние хроматографии в стране: сами работы и ссылки в них свидетельствуют об объеме исследований и круге ученых, занимающихся хроматографией. В то же время за рубежом активно использовали синтетические ионообменники и, как мы уже отмечали, количество публикаций по применению ионообменной хроматографии в анализе достигло двух тысяч.

В 1955 г. в Женеве состоялась первая в истории международная конференция по мирному использованию атомной энергии. Доклады советской делегации были изданы АН СССР в том же году. Среди них был доклад Д.И. Рябчикова и М.М. Сеньявина “Хроматографическое определение урана в различных материалах” [45]. Несмотря на неоднозначное название, доклад содержит историческую справку об авторстве метода (М.С. Цвет), а также обзор отечественных исследований в области динамики сорбции (Н.А. Шилов, М.М. Дубинин, А.А. Жуховицкий и др.), исследований структуры сорбентов (А.В. Киселев), статистики сорбции (К.К. Гедройц, Б.П. Никольский), динамики ионного обмена (Е.Н. Гапон,

Н.Н. Туницкий) и др. Парадоксально, что авторы, ссылаясь на 7 зарубежных публикаций по анализу урана и описывая 11 отечественных исследований без ссылок на публикации, сетуют, что “ограниченность литературных данных по хроматографическому выделению урана не дает возможности произвести сравнительную оценку эффективности описанных в сообщении методов”. Это сообщение на международной конференции красноречиво показало, что вместо борьбы научных идей наша страна пошла по пути борьбы идеологий.

Обратим также внимание на сборник “Ионный обмен и его применение” 1959 г. [46]. В публикации М.М. Сеньявина “Ионный обмен и ионообменная хроматография в аналитической химии и технологии неорганических веществ” автор, хотя и повторяет тезис, что “...цель ее применения состоит в разделении смесей”, в сноске оговаривает, что “в отдельных случаях хроматография используется для идентификации соединений или элементов...” Как видно, предназначение хроматографии в отечественной аналитической химии в качестве стадии пробоподготовки сохраняло свое значение довольно долго.

В целом в 50–60-е годы отечественные аналитики в области ионообменной хроматографии оставались на стадии накопления данных: продолжали совершенствовать методики ионообменных разделений, преимущественно катионов. Нельзя не отметить вклад научной группы под руководством академика Ивана Павловича Алимариной на кафедре аналитической химии химического факультета МГУ. В этой группе Е.П. Цинцевич, Т.А. Белявская, Т.А. Большова, Г.Д. Брыкина занимались исследованиями ионообменного разделения галлия и цинка, скандия и марганца методами ионообменной и распределительной хроматографии. Однако проблемы сохранялись — практическое отсутствие синтетических сорбентов, пригодных для разделения, отсутствие существенного прогресса в технике для хроматографических работ.

А в то же время за рубежом, преимущественно в США, ионообменная хроматография совершила следующий качественный скачок — ионообменное разделение аминокислот стали осуществлять на анализаторах — первых хроматографах.

АМИНОКИСЛОТНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОМ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Как известно, аминокислоты в сильнополярных растворителях существуют в виде диполярных цвиттер-ионов. Это свойство аминокислот послужило основой их ионообменного разделения. Для детектирования аминокислот американские химики Вильям Штайн и Стэнфорд Мур

⁸ По воспоминаниям участников проекта название нового элемента Прометий было предложено Грейс Мэри Кориэлл, женой Чарльза Кориэлла. В 1950 г. Международная комиссия по атомным весам официально дала элементу № 61 название прометий. Источник: <http://www.chem.msu.su/rus/history/element/Pm.html>.

⁹ Как писал В.И. Спичин в статье, посвященной 100-летию Периодического закона Д.И. Менделеева: “Наконец, элемент № 61, который в течение длительного времени безуспешно разыскивался многими химиками в препаратах редких земель, был обнаружен в 1947 г. среди продуктов деления урана. ... Элемент получил название прометий в память открытия практического использования атомной энергии, которое авторы сравнивали с похищением огня Прометеем”. [44].

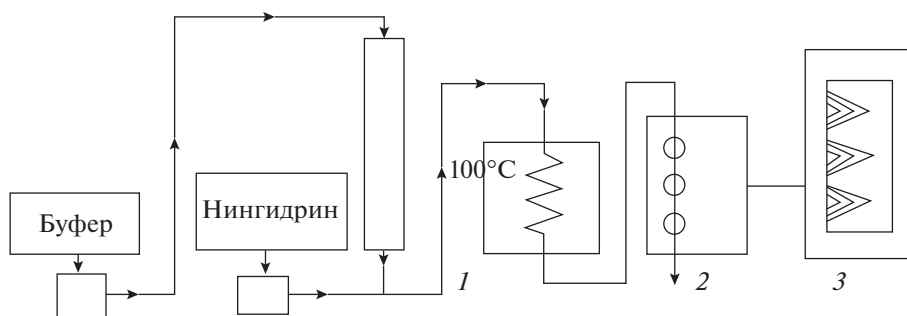


Рис. 2. Схема аминокислотного анализатора: 1 — реактор, 2 — проточный калориметр, 3 — самописец [49].

с 1948 г. стали применять реакцию с нингидрином. Поскольку реакция количественная, существует корреляция между величиной светопоглощения продуктов реакции и концентрацией аминокислоты. Применение катионообменной хроматографии в сочетании с нингидриновой реакцией в 1951 г. позволило этим исследователям создать классический метод анализа смесей аминокислот, сохранивший свое значение до настоящего времени [47]. Несколько позднее Шпакману, Мору и Штайну удалось полностью автоматизировать анализ белкового гидролизата [48]. Схема первых анализаторов показана на рис. 2.

Аминокислоты разделяли на колонке с катионообменником (Dowex или Амберлит) с помощью цитратного буферного раствора (со ступенчатым изменением pH). Элюат подавался в капиллярную тefлоновую трубку, где взаимодействовал с нингидрином (15 мин при 100°C); интенсивность нингидринного окрашивания (при 570 и 440 нм) измерялась в проточном колориметре. Время анализа составляло 24 ч. Благодаря использованию аминокислотного анализатора Мур и Штайн совместно с Анфинсеном получили результаты, оцененные в 1972 г. Нобелевской премией по химии¹⁰.

Скоро технику аминокислотного анализа усовершенствовал Пауль Гамильтон [50, 51]. Полностью автоматический анализатор аминокислот был создан им в 1963 г. [52]. Публикации по аминокислотному анализу в начале 60-х открыли эпоху хроматографии высокого давления, как ее

поначалу называли, позже она получила название высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Использование поршневых насосов высокого давления в автоматических аминокислотных анализаторах позволило существенно ускорить разделение белкового гидролизата сначала до 2–3 ч, а затем Карл Цех и Вольфганг Вольтер предложили хроматографическую систему, которая позволила проводить анализ за 45 мин с пределом обнаружения на уровне пикомолей [53].

РАЗВИТИЕ ТЕХНИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА В ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Практически до начала 1940 гг. техника эксперимента в хроматографических разделениях, в том числе и в ионообменной хроматографии, оставалась неизменной с описания ее М.С. Цветом. Использовали чаще всего стеклянные колонки или бюретки, которые заполняли сорбентом. Проба поступала в колонку путем осторожного нанесения на верхний слой сорбента. Подвижная фаза поступала в колонку и проходила сквозь слой сорбента сверху вниз под действием силы тяжести. Если разделенные вещества не были окрашены или не применялись цветные реакции для их окрашивания, идентификацию и количественный анализ осуществляли отбором фракций и последующим их анализом стандартными методами.

Первым фабричным сорбентом в ионообменной хроматографии, который применял с 1936 по 1940-е гг. Г.-М. Шваб, был оксид алюминия фирмы “Merck”, стандартизованный по Брокману. Его использовали для разделения как катионов, так и анионов. В Манхэттенском проекте для разделения продуктов деления урана использовали фабричные сорбенты двух американских производителей — “The Resinous Products & Chemical Company” (Amberlit IR-1 и IR-100, представляющие собой фенол-формальдегидный сульфированный катионообменник) и “Dow Chemical” (Dowex-50 — полистирольный сульфированный катионообменник). Однако для повышения эф-

¹⁰Кристиан Бемер Анфинсен (Dr. Christian Boehmer Anfinsen, 26.03.1916–14.05.1995) — американский биохимик, награжден Нобелевской премией 1972 г. по химии за работу по исследованию рибонуклеазы, особенно взаимосвязи между аминокислотной последовательностью и ее биологически активными конформентами. С. Мур и В. Штайн вместе с Анфинсеном получили Нобелевскую премию за вклад в прояснение связи между химической структурой и каталитическим действием активного центра молекулы рибонуклеазы. Ими были получены высокочистые образцы этого фермента с помощью метода ионообменной хроматографии. Разрушив химические связи в белке, они разделили пептиды и установили последовательность чередования аминокислот.

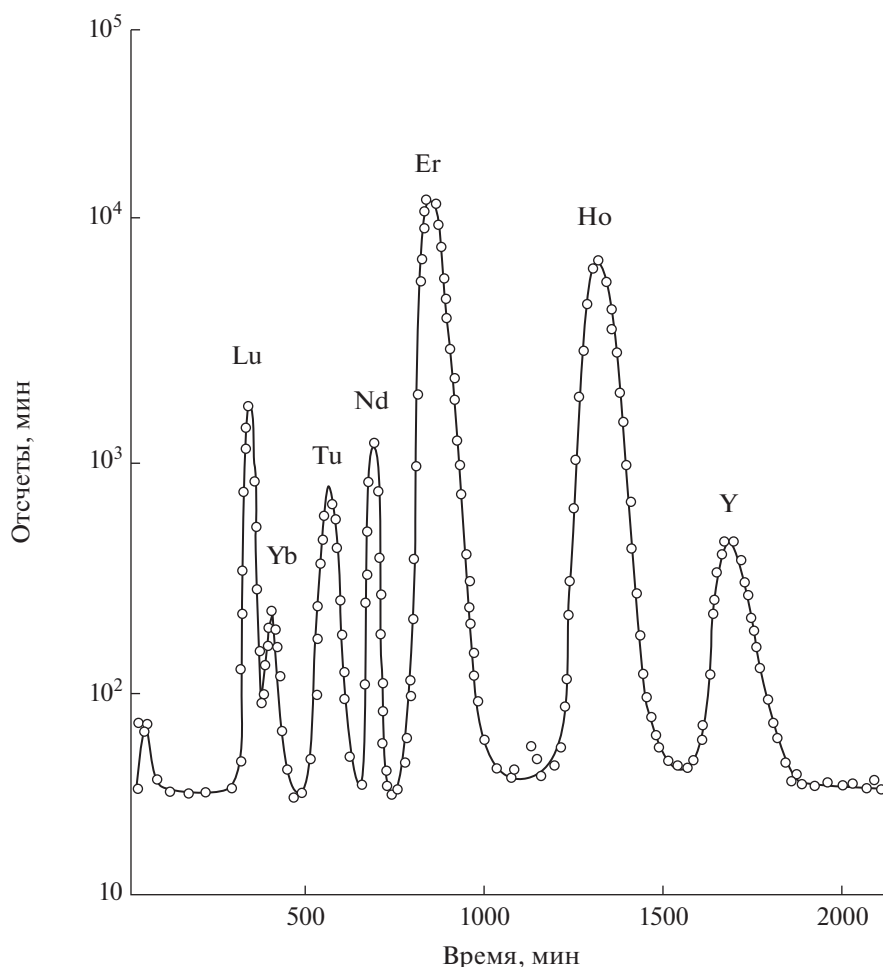


Рис. 3. Хроматограмма разделения редкоземельных элементов группы иттрия в виде функции сигнал—время [19] (цит. по [9]). Условия: колонка 97×0.5 см, сорбент Dowex-50, 270–325 меш, скорость потока элюента $2.0 \text{ мл/см}^2/\text{мин}$, 100°C .

фективности разделения фабричные сорбенты, обычно с большим диаметром частиц (фракции 40–60 меш или $0.422\text{--}0.251 \text{ мм}$), специально измельчали и отсеивали для получения более тонкой фракции (Dowex-50 фракции 270–325 меш или $0.053\text{--}0.043 \text{ мм}$, как на рис. 3). В 1950–1960 гг. упомянутые выше и другие производители расширяли ассортимент ионообменных смол для хроматографических разделений, однако ввиду недостатка сорбентов тонкой фракции обычно химики готовили их специально. Неорганические цеолитные ионообменники практически потеряли свое значение для ионообменной хроматографии из-за множества недостатков при аналитическом применении. Повышались требования к качеству сорбентов — ученые добивались создания регулярных (оптимально — сферической формы) частиц малого диаметра с воспроизводимыми свойствами, механически и химически устойчивых. В 1967–1970 гг. в основном была выработана технология получения высокоэффек-

тивных сорбентов, по которой на непроницаемом ядре поверхностно располагался тонкий (около 1 мкм) функциональный слой. Благодаря быстрому массопереносу, в этом слое достигалась высокая эффективность разделения.

По книге Самуэльсона “Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry” [54], можно проследить эволюцию технических средств в ионообменной хроматографии. Так, уже с 1940 гг. начинается непрерывное детектирование элюата. Вероятно, первым “проточным детектором” в жидкостной хроматографии вообще и в ионообменной в частности был рефрактометр (1940 г. [55]), за ним идет счетчик Гейгера—Мюллера для детектирования радиоактивных элементов [14, 16, 19, 56], с 1950 г. стали применять кондуктометрию и полярографию. Спектрофотометрию начали применять с 1952 г., и, как отметил Самуэльсон в своей книге 1963 г., этот способ детектирования в видимой и в УФ-области имеет наибольшее распространение как для неоргани-

ческой, так и для органической ионообменной хроматографии.

Что касается кондуктометрии, представляющей для нашего исследования особый интерес, то первым использовать проточный кондуктометр в ионообменной хроматографии предложил Рейнхольд Виболд¹¹ в 1950 г. Описание конструкции его кондуктометра было опубликовано в 1951 г. [57]. Устройство применяли при исследовании разделения щелочных металлов. Вскоре хроматографистами А. Джеймсом, А. Мартином и С. Рэндаллом был предложен более чувствительный, но и конструктивно более сложный прибор [58]. Позднее появился кондуктометр, описанный Б. Дрейком, который имел более высокую точность по сравнению с упомянутыми выше. Вердьером и Сиобергом был сконструирован модифицированный проточный кондуктометр [59], возможности которого испытывали при разделении аминокислот. Классическое разделение на катионообменнике Dowex-50 (8% ДВБ) с 0.1 М солянокислыми или цитратными буферными элюентами, описанное Штайном и Муром, не подходит для кондуктометрического детектирования, так как рН элюирования близко к изоэлектрической точке. Применение сорбента Dowex-50 с более низкой степенью сшивки (2%) и 1 М HCl позволили применить кондуктометрию, хотя полного разделения аминокислот добиться не удалось. В дальнейшем этот детектор успешно применялся при анализе смесей аминокислот и галактозаминов при их ионообменном разделении. В 1963 г. Самуэльсон писал о кондуктометрических детекторах, что “эти приборы просты и не требуют внимания со стороны аналитика. Однако они редко применяются для аналитических целей в ионообменной хроматографии, так как ... изменения в составе элюата вызывают относительно небольшое изменение электропроводности” [54]. Общим требованием для хроматографических детекторов была их стабильность для работы в широком диапазоне измеряемого сигнала (соответственно в широком диапазоне концентраций).

Способ подачи подвижной фазы в ионообменной хроматографии, хотя и претерпевал изменения (например, появилось градиентное и шаговое изменение состава элюента), в основном сохранялся прежним практически до 60-х годов – элюент поступал в колонку под действием силы тяжести. Иногда использовали избыточное давление или вакуум для повышения скорости течения

элюента. Использование поршневых насосов как оптимального устройства для подачи элюента с постоянной скоростью связано с появлением автоматических аминокислотных анализаторов в 1958 г. [48]. Однако использование насосов в жидкостной хроматографии влекло за собой изменение технологии производства сорбентов, конструкции колонок, повышение надежности и ассортимента детекторов. Все описанные выше технические достижения привели к появлению высокоэффективной жидкостной хроматографии. Так развитие хроматографии перешло от прикладных научных изысканий в область развития техники. Одно из первых учебных пособий по новому направлению развития хроматографического метода в 1971 г. вышло под редакцией американского химика, хроматографиста Джозефа Киркланда [60] (на русском языке в 1974 г.). Примечательно, что в этой монографии, отдавая дань широким возможностям ионообменной хроматографии для разделения большого количества веществ ионной природы, в качестве существенных недостатков, кроме длительности разделения, отмечают отсутствие надежного хроматографа для реализации этого метода.

Следующий этап в истории ионообменной хроматографии и приборостроения начался с публикации статьи группы американских ученых, работавших в компании Dow Chemical: Хеммиса Смолла, Тимоти Стивенса и Вильяма Баумана “Новый метод ионообменной хроматографии, использующий кондуктометрическое детектирование” в журнале *Analytical Chemistry* в 1975 г. [61]. В тот же год в США компания Dionex стала выпускать ионные хроматографы серийно. Появление нового метода аналитической химии – ионной хроматографии было обусловлено всем развитием ионообменной хроматографии, в том числе разработкой новых высокоэффективных ионообменных сорбентов и достижениями в области приборостроения в жидкостной хроматографии.

* * *

Таким образом, на основании представленных историко-научных данных в истории ионообменной хроматографии можно выделить три этапа. Первый этап начался с работ в области изучения ионного обмена на границе твердая фаза–жидкость (конец XIX века–1930-е гг. XX века), которые предшествовали созданию нового хроматографического метода неорганического анализа немецким химиком Георгом-Марией Швабом (1936–1940 гг.). Второй этап начался с появления и применения синтетических ионообменников, пригодных для использования в хроматографии (середина 1940-х гг.). С публикаций работ Манхэттенского проекта (1947 г.) ионообменную хро-

¹¹ Рейнхольд Виболд (Reinhold Wickbold) – немецкий химик и инженер, впоследствии сконструировал аппарат для элементного анализа путем сжигания органических проб, носящий его имя. Такая технология для элементного анализа в настоящее время используется в комбинации с ионной хроматографией. Таким образом определяют галогены, серу и фосфор в органических субстанциях.

матографию стали широко использовать в аналитической практике, в том числе в нашей стране, для разделения неорганических и органических ионов. Однако из отечественных исследований, за исключением вклада в развитие теории ионного обмена, в аналитической ионообменной хроматографии получили известность лишь некоторые ионообменные разделения металлов. Роль стадии пробоподготовки (разделения или очистки) ионообменная хроматография выполняла вплоть до 1960 гг., а количественный и качественный анализ осуществлялся привычными методами. Исключение составляли только разделения аминокислот. Широкая потребность в автоматических анализаторах для аминокислотного анализа, использующих ионообменные сорбенты для разделения, поршневые насосы для подачи элюента и проточные спектрофотометрические детекторы, дала толчок развитию хроматографической техники для жидкостной хроматографии в целом. К началу 1970-х гг. появилась высокоэффективная жидкостная хроматография, давшая материальную основу (насосы, детекторы, новые сорбенты) для качественно нового скачка в развитии ионообменной хроматографии — появления ионной хроматографии. Ионная хроматография явилась своеобразной вершиной эволюции ионообменной. Создание ионной хроматографии мы рассматриваем как третий этап развития ионообменной хроматографии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю.А. Очерки истории аналитической химии. М: Техносфера, 2018. С. 100
2. Рыбакова Е.В. Создание первых ионообменников и начало их широкого применения // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 3. С. 443.
3. Adams B.A., Holmes E.L. Adsorptive properties of synthetic resins // J. Soc. Chem. Industry. 1935. V. 2. № 54. P. 1.
4. Settle F.A. Analytical chemistry and the Manhattan project // J. Anal. Chem. 2002. V. 1. P. 36A.
5. Сиборг Г.Т. Предисловие к книге Э. Хефтмана "Хроматография". Беркли, 1982. Цит. по: Хефтман Э. Хроматография. М.: Мир, 1986. Т. 1. С. 7.
6. Advertisement. Amberlit // Chem. Eng. News. 1944. V. 22. № 5. P. 313.
7. David Hume dies at 80; memorial Thursday. MIT Tech Talk on March 11, 1998. MIT (Massachusetts Institute of Technology). [Online] 11.03.1998. <http://news.mit.edu/1998/hume-0311>. (11.09.2018).
8. De Haseth J.A., Anderson J.L. A tribute to professor Lockhart Burgess ("Buck") Rogers // Anal. Chem. 1992. V. 64. № 13. P. 687A.
9. Хроматографический метод разделения ионов. Сб. статей / Под ред. Гапона Е.Н., М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
10. Хроматография. Сб. статей / Под ред. Дубинина М.М. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 236 с.
11. Bauman W.C., Eichhorn J. Fundamental properties of a synthetic cation exchanger resin // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 11. P. 2830.
12. Wheaton R.M., Bauman W.C. Ion exclusion. A unit operation utilizing ion exchange materials // J. Ind. Eng. Chem. 1953. V. 45. P. 228.
13. Рыбакова Е.В. История ионной хроматографии в СССР // Аналитика. 2017. № 2 (33). С. 114.
14. Tompkins E.R., Khym J.X., Cohn W.E. Ion exchange as a separation method. I. The separation of fission-produced radioisotopes, including individual rare earths, by complexing elution from amberlite resin // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 11. P. 2769.
15. Johnson W.C., Quill L.L., Daniels F. Rare earths separation developed on Manhattan project // Chem. Eng. News. 1947. V. 25 (35). P. 2494.
16. Spedding F.H., Voigt A.F., Gladrow E.M., Sleight N.R. The separation of rare earths by ion exchange. I. Cerium and Yttrium // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 11. P. 2777.
17. Adamson A.W., Boyd G.E., Myers L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites; kinetics // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 11. P. 2836.
18. WorldWeb citation database. <https://citeweb.info/19470000006>. (11.09.2018).
19. Ketelle B.H., Boyd G.E. The exchange adsorption of ions from aqueous by organic zeolites. IV. The separation of the Yttrium group rare earth // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 11. P. 2800.
20. WorldWeb citation database. <https://citeweb.info/19470000204>. (11.09.2018).
21. Lucy C.A. Evolution of ion-exchange: from Moses to the Manhattan project to modern times // J. Chromatogr. A. 2003. V. 1000. P. 711.
22. Chromatographic Analysis // Discuss. Faraday Soc. 1949. V. 7. P. 1.
23. Kunin R., Myers R.J. The anion exchange equilibria in an anion exchange resin // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 11. P. 2874.
24. Kunin R. Ion exchange // Anal. Chem. 1949. V. 21. P. 87.
25. Kunin R., Myers R.J. Ion-Exchange Resins. New York: Wiley, 1950.
26. Кунин Р., Майерс Р. Ионообменные смолы. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. 215 с.
27. Kunin R. Ion Exchange Resins. 2nd Ed. New York: Wiley, 1958. 466 p.
28. Bauman W.C. Рецензия на книгу: Kunin R. Ion Exchange Resins. 2nd Ed. New York: Wiley, 1959 // J. Appl. Polym. Sci. 1959. V. 11. № 6. P. 373.
29. ASTM Special Technical publication № 195 / Symposium on Ion Exchange and Chromatography in Analytical Chemistry. Atlantic City, N.J. June 18, 1956. Philadelphia: ASTM, 1958. P. 3.
30. Круглов А.К. Как создавалась атомная промышленность в СССР. М.: ЦНИИАтоминформ, 1995. С. 147.

31. Гапон Е.Н., Гапон Т.Б., Шемякин Ф.М. Хроматографическая обменная адсорбция ионов // Доклады АН СССР. 1947. Т. 58. № 4. С. 595.
32. Гапон Т.Б., Гапон Е.Н. Хроматографическая обменная адсорбция ионов. I. Теория обменно-ионной хроматографии // Журн. физ. химии. 1948. Т. 22. № 7. С. 859.
33. Гапон Е.Н., Гапон Т.Б. Хроматографическая обменная адсорбция ионов. II. Описание обменно-ионных хроматограмм // Журн. физ. химии. 1948. Т. 22. № 8. С. 949.
34. Гапон Т.Б., Гапон Е.Н. Хроматографический анализ ионов. I. Хроматографическая обменная адсорбция ионов // Журн. аналит. химии. 1948. Т. 3. № 4. С. 203.
35. Гапон Т.Б., Гапон Е.Н. Хроматографический анализ ионов. II. Обменно-ионные хроматограммы $\text{Cu} + 2|\text{Ni} + 2$; $\text{Co} + 2|\text{Ni} + 2$ // Журн. аналит. химии. 1949. Т. 4. № 3. С. 131.
36. Гапон Е.Н., Гапон Т.Б. Хроматографический анализ ионов // Успехи химии. 1948. Т. 17. № 4. С. 452.
37. Сенченкова Е.М. История Научного совета по хроматографии РАН // Теория и практика сорбционных процессов. 1999. Т. 25. С. 8.
38. Исследования в области хроматографии. Труды Всесоюзного совещания по хроматографии 21–24.11.1950 / Под ред. Дубинина М.М. М.: Изд-во АН СССР, 1952.
39. Рябчиков Д.И., Сенявин М.М. Хроматографический анализ // Журн. аналит. химии. 1953. Т. 8. № 4. С. 195.
40. Резолюция Всесоюзного совещания по применению хроматографического метода М.С. Цвета в химическом анализе // Журн. аналит. химии. 1954. Т. 9. № 2. С. 121.
41. Рачинский В.В., Гапон Т.Б. Хроматография в биологии. М.: Изд-во АН СССР, 1953.
42. Труды комиссии по аналитической химии. Т. VI (IX) / Под ред. Рябчикова Д.И. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
43. Marinsky J.A., Glendenin L.E., Coryell C.D. The chemical identification of radioisotopes of Neodymium and of element 61 // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 11. P. 2781.
44. Спицын В.И. Сто лет периодического закона Д.И. Менделеева // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 10. С. 1729.
45. Рябчиков Д.И., Сенявин М.М. Хроматографическое определение урана в различных материалах / Доклады советской делегации на международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 57.
46. Ионный обмен и его применение. Сб. статей. Отв. ред. Чмутов К.В. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 320 с.
47. Stein W.H., Moore S. Chromatography of amino acids on sulfonated polystyrene resins // J. Biol. Chem. 1951. V. 192. P. 663.
48. Spackman D.H., Stein W.H., Moore S. Automatic recording apparatus for use in chromatography of amino acids // Anal. Chem. 1958. V. 30. P. 1190.
49. Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии. Ленинград: Химия, 1966.
50. Hamilton P.B. Ion-exchange chromatography of amino acids. Study of effects of high pressures and fast flow rates // Anal. Chem. 1960. V. 32. P. 1779.
51. Hamilton P.B., Bogue D.C., Anderson R.A. Ion-exchange chromatography of amino acids. Analysis of diffusion (mass transfer) mechanisms // Anal. Chem. 1960. V. 32. P. 1782.
52. Hamilton P.B. Ion-exchange chromatography of amino acids — a single column, high resolving, fully automatic procedure // Anal. Chem. 1963. V. 35. P. 2055.
53. Zech K., Voelter W. high performance liquid chromatographic analysis of amino acids and peptide-hormone hydrolysed in picomole range // J. Chromatogr. 1975. V. 112. P. 643.
54. Samuelson O. Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry. New York: Wiley, 1963. 474 p.
55. Tiselius A. A new method for adsorption analysis of solutions // Ark. Kemi Miner. Geol. 1940. V. 14B. № 22. P. 1.
56. Boyd G.E., Myers L.S., Adamson A.W. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. III. Performance of deep adsorbent beds under non-equilibrium conditions // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 2849.
57. Wickbold R. Anwendungen des Kationenaustausches in der Analyse. III // Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. 1951. V. 132. № 6. P. 401.
58. James A.T., Martin A.J.P., Randall S.S. Automatic fraction collectors and a conductivity recorder. // J. Biochem. 1951. V. 49. P. 293.
59. Verdier C.H., Sjöberg C.I. An automatic conductivity bridge for chromatographic analyses // Acta Chem. Scand. 1954. V. 8. № 7. P. 1161.
60. Kirkland J.J. Modern Practice of Liquid Chromatography. New York: John Wiley and Sons, 1971.
61. Small H., Stevens T.S., Bauman W.O. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection // Anal. Chem. 1975. V. 47. № 11. P. 1801.