Проект химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова и Политехнического музея

Хроматография: исторический экскурс

А. Н. Фурман[1], Е. А. Баум, к. х. н.[2]

УДК 543.544.3 (091): 001.894

В течение ряда лет студенты химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова участвуют в совместном проекте с Политехническим музеем по атрибуции артефактов этого научно-просветительского учреждения. Статья посвящена изучению истории появления на отечественном рынке аналитического оборудования промышленного автоматического газового хроматографа ХПА-2, а также вопросам его эксплуатации. Ее предваряет историческое эссе об истории возникновения хроматографического метода анализа и его варианта – газовой хроматографии, написанное на основе анализа ряда последних западных публикаций в этой области. Материалы статьи были апробированы на студенческой научно-практической конференции «К истории химического инструментария и химико-технологических процессов», проведенной при сотрудничестве химического факультета МГУ и Политехнического музея в декабре 2019 года.

Ключевые слова: история хроматографии, газовая хроматография, промышленный газовый хроматограф ХПА-2, артефакты Политехнического музея

During some years the students of Chemical Department of Lomonosov Moscow State University have been participating in a joint project with the Moscow Polytechnical Museum which is dedicated to the attribution of artifacts of this scientific and enlightenment institution. This article is devoted to historical investigation of appearance of industrial automatic gas chromatograph KHPA-2 in the domestic market of analytical equipment and to the problem of its maintenance. It is preceded by a historical essay on the history of origin of the chromatographic method of analysis and its variation – gas chromatography. This essay was written on the basis of an analysis of a number of recent Western publications in this area. The article content has been previously presented at student scientific conference: On the history of chemical instrumentation and industrial processes, organized by Chemical Department of Moscow State University and Moscow Polytechnical Museum in December, 2019.

Keywords: history of chromatography, gas chromatography, industrial gas chromatograph KHPA-2, Polytechnical Museum's artifacts

[1] arinafurman7@gmail.com. Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова.

[2] baumzai@mail.ru. Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова.

К истории зарождения идеи хроматографического анализа

«Ему дано открыть хроматографию – разделяющую молекулы, объединяющую людей» – надпись на надгробной плите М. С. Цвета.

Сегодня считается общепринятым мнением, что создателем хроматографического метода анализа был Михаил Семенович Цвет (1872–1919) (рис. 1). Но стоит отметить, что еще до М. С. Цвета был ряд ученых, которые внесли значительный вклад в зарождение хроматографии. Именно интерес к изучению процессов сорбции в природе и их применению в экспериментальной практике человека в конечном итоге привел к открытию нового метода «адсорбционного анализа», как его первоначально назвал в 1903 году М. С. Цвет [1]*.

Рис. 1. *М. С. Цвет в Женеве, около 1896 года*

Систематически сорбционные процессы изучали еще в 18 веке [3], а в 19-м их попытались впервые применить для аналитических целей. Среди первых в этой области были работы немецкого химика Фридлиба Фердинанда Рунге (1794–1867). Ученый «фиксировал» методом капельного анализа протекание реакций на бумаге и тканях, что стало своеобразным прототипом бумажной хроматографии. Еще в 1834 году в первом томе «Химия красителей» [4] Рунге описал два способа определения состава красителей. Один из них – частичное обмакивание небольших кусочков ткани в раствор красителя и дальнейшее наблюдение за характером подъема растворителя и находящихся в нем красок по непогруженной в раствор части ткани. Другой заключался в том, что незначительное количество анализируемого вещества наносили на кусочек ткани (также использовались бумага, фарфор). Получившееся пятно, если оно состояло из нескольких компонентов, превращалось в систему концентрических колец, имеющих различные оттенки. Особенно наглядно получавшиеся картинки были продемонстрированы им в монографии 1855 года (рис. 2, 3).

Рис. 2. *Титульный лист книги Ф. Ф. Рунге Der chemische Bildungstrieb der Stoffe, 1855 год*

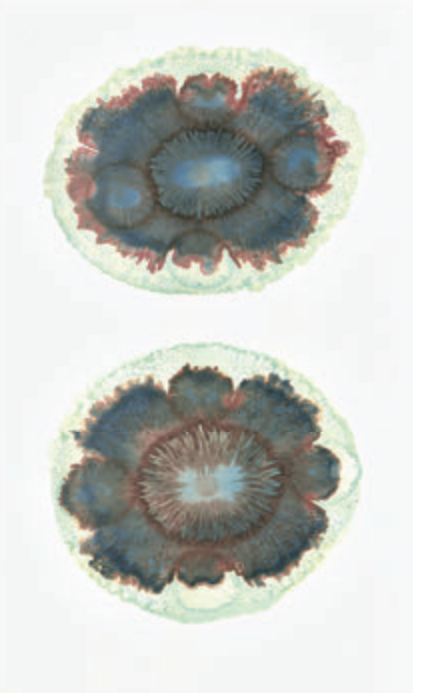


Рис. 3. *Капиллярные («самообразующиеся») картины Ф. Ф. Рунге можно считать предшественницами хроматограмм на бумаге [5]*

* На самом деле том «Трудов Варшавского Общества естествоиспытателей» со статьей Цвета из-за революционных событий того времени (см. [2]) был в конечном итоге напечатан в 1905 году.

В своих работах Рунге утверждал, что этим приемом пользовался еще Плиний Старший для проверки чистоты пигмента на папирусной бумаге (23–79 годы н. э.!). То есть прообраз хроматографии, согласно Рунге, появился еще в Древнем мире.

На склонность пятен красителей расслаиваться при попадании на ткань или фильтровальную бумагу в 1844 году указывал также Карло Маттеуччи, профессор Болонского университета. Он же одним из первых попытался разделить смесь веществ, пропуская раствор через пористый наполнитель, находящийся в цилиндре [6]. Интересно, что в своих работах Рунге преимущественно разделял неорганические вещества, хотя большинство исследователей склонны считать (в частности, Ф. Г. Поллард и др.), что бумажная хроматография создавалась в процессе исследования органических веществ. Сегодня работы Ф. Ф. Рунге расценивают как начало целенаправленного изучения периодического процесса (колебательные реакции) [7, 8].

Некоторые способы разделения смеси пигментов (аналогичные работам Ф. Ф. Рунге) в дальнейшем попытались развить немецкие ботаники Ф. Кон и Н. Мюллер [9, 10]. Ф. Кон этими методами разделял вытяжку фикоциана (пигмент водоросли Spirulina versicolor), а Мюллер исследовал спиртовые вытяжки хлорофилла. Этот эксперимент позволил последнему выдвинуть предположение о неоднородности состава хлорофилла, что в дальнейшем было подтверждено М. С. Цветом. Г. Шифф, также соотечественник Рунге, в значительной степени следовал его методике при определении мочевой кислоты в растворе (1859). Похожие эксперименты были зафиксированы и в работах немецкого химика Г. Шульца (1882) [11].

К началу 20 века в литературе было описано множество экспериментов по капельному анализу на бумаге (особенно, благодаря исследованиям швейцарских ученых Х.Ф Шёнбайна и его приемника по кафедре химии Базельского университета Ф. Гоппельсрёдера [12]), однако, информации об использовании сыпучих и измельченных материалов вместо бумаги очень мало. Исследования были основаны на принципах статической и динамической адсорбции. Первые примеры использования в 19 веке не только хроматограмм на бумаге, но и колонок для разделения или очистки красителей, ферментов, неорганических солей, смесей газов и нефтепродуктов исчерпывающе даны в той же книге Е. М. Сеченковой [11]. В этой публикации отмечается и работа малоизвестного английского ученого Лестера Рида, который в 1893 году использовал разделительную колонну с каолином для капиллярного разделения цветных солевых растворов [13]. Она во многом была похожа на те колонки, что использовал позже в своих работах М. С. Цвет. И, кажется, что на самом деле работа Л. Рида – яркий пример использования колоночного варианта хроматографии. Ученый надеялся, что этот метод разделения или его модификация могут оказаться полезными для отделения алкалоидов от органических веществ разной природы с целью их последующей идентификации. Но как отмечают многие историки науки, тщательно изучившие и сопоставившие приемы Л. Рида и М. С. Цвета, все же работы первого являют собой «адсорбционную фильтрацию» [14], то есть «самый малоэффективный хроматографический прием фронтального анализа» [11, с. 94]. При этом мы можем однозначно утверждать, что их «методическая [...] сущность была схожей».

Рис. 4. Главное здание Варшавского университета, где М. С. Цвет работал в 1901–1908 годы. Здесь же он выступил с докладом об открытии нового аналитического метода в 1903 году

Создание М. С. Цветом метода хроматографического адсорбционного анализа

Возникновение идеи метода адсорбционной хроматографии, его внедрение в аналитическую химию для исследовательской практики принадлежит Михаилу Семеновичу Цвету, русскому ботанику, работавшему в качестве сверхштатного лаборанта (ассистента) в самом начале 20 века в Варшавском университете* (рис. 4). В этом статусе Цвет

* Варшавский университет был в то время одним из российских университетов. Царство Польское по итогам Наполеоновских войн с 1815 и до 1918 года входило в состав Российской империи.

проработал до 1908 года*, а затем продолжил свою деятельность в Варшавском Политехническом институте в качестве преподавателя ботаники химического и горного отделений (до 1915 года). В 1910 году он защитил докторскую диссертацию «Хромофиллы в растительном и животном мире»**.

21 марта 1903 года М. С. Цвет выступил на заседании биологического отделения Варшавского общества естествоиспытателей с докладом «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу» [1]. Именно эту дату в историко-научной литературе связывают с открытием нового аналитического метода – хроматографии. Хотя, конечно следует учесть, что об открытом им методе он сообщил все же несколько ранее в достаточно кратком эссе и докладе на одиннадцатом Съезде русских естествоиспытателей и врачей в 1901 году*** (рис. 5).

Ученый так охарактеризовал созданный им новый адсорбционный «метод физического отделения различнейших в органических жидкостях веществ. В основе метода лежит свойство растворенных веществ образовывать физические адсорбционные соединения с различнейшими минеральными и органическими твердыми веществами. Количество растворенного вещества, входящее в адсорбционное соединение с определенным количеством адсорбента, зависит от степени раздробленности последнего, от его природы, от природы растворенного вещества и природы растворителя... В качестве примера может служить применение метода к анализу хлорофилла» [1, с. 18].

Конструкция первого хроматографа чрезвычайно проста: в обычную колбу вставлена воронка, сделанная из пробирки. Ее кончик оттягивали на горелке, и полученная стеклянная трубка заполнялась адсорбентом (рис. 6).

ДНЕВНИКЪ
XI-го СЪѢЗДА
РУССКИХЪ ЕСТЕСТВОИСПЫТАТЕЛЕЙ И ВРАЧЕЙ
(въ С.-Петербургѣ 20–30 Декабря 1901 года).
Б. К. Полѣнова.
С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
1902.

Рис. 5. Титульный лист «Дневника XI-го съезда», где впервые сообщалось о разработанном М. С. Цветом исследовательском методе

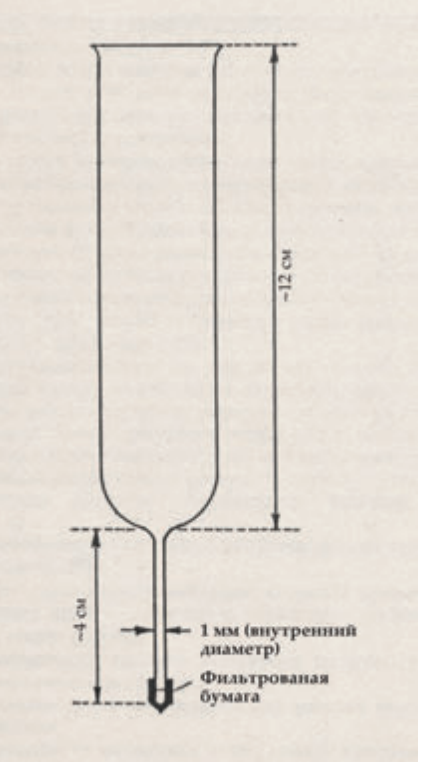


Рис. 6. Система, использованная М. С. Цветом в его первом эксперименте, исследующем поведение адсорбентов по отношению к пигментам

---

* Хотя в своем научном багаже к тому времени он имел две защищенные диссертации: «Исследования физиологии клетки» (1896, doctor ès sciences Женевского университета) и магистерская диссертация «Физико-химическое строение хлорофильного ядра» (1901), а также право на чтение лекций в качестве приват-доцента.

** Докторская диссертационная работа ученого была отмечена в 1911 году Петербургской Академией наук премией им. М. Н. Ахматова.

*** Из тезисов доклада М. С. Цвета «Методы и задачи физиологического исследования хлорофилла» (опубликованы в Дневнике съезда, с. 523): «Докладчик обращает внимание секции на выработанный им абсорбционный метод и демонстрирует лежащее в его основе явление». К сожалению, в тезисы вкралась неточность (возможно, по вине редактора), вместо адсорбционного метода написано абсорбционный.

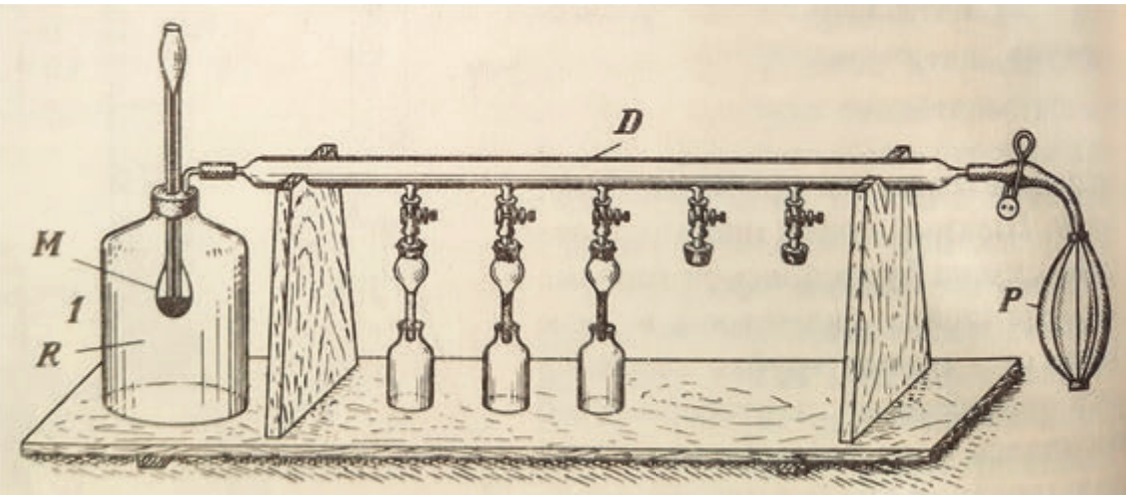


Рис. 7. *Устройство хроматографической установки, описанной в 1906 году стало классической для большинства последующих вариантов конструкций этого прибора*

Цель исследований М. С. Цвета состояла в изучении растительных пигментов в их природном состоянии, отделенных от лиственной подложки и друг от друга. В своей магистерской диссертации ученый использовал для решения поставленных задач метод избирательной экстракции, применяя растворители с различной растворяющей способностью. М. С. Цвет был убежден, что к научному успеху может привести совершенствование методики, в частности, разделения пигментов растений.

Используя набивную колонку с порошком кальцита (карбонат кальция), введя в ее верхнюю часть вытяжку из зеленых листьев растений и пропуская через нее петролейный эфир, он получил окрашенные в разные цвета зоны колонки, соответствующие компонентам вытяжки. В последующих работах, чтобы интенсифицировать проведение исследований, ученый использовал несколько подобных стеклянных трубок (колонок) для одной хроматографической установки (рис. 7). Интересно, что колонки М. С. Цвета по эффективности не уступали современным, о чем свидетельствуют расчеты многих исследователей, таких как В. Р. Мейер, Ш. А. Карапетян, К. И. Сакодынский [15].

Западноевропейской науке ученый поведал о своем открытии в двух немецкоязычных статьях 1906 года [16, 17]. М. С. Цвет познакомил читателей с вариантами апробированных им хроматографических приборов в зависимости от целей анализа, описал способы наполнения трубок-колонок разными видами адсорбентов, технику фильтрации растворов, отмечая одновременно эффективность применения тех или иных адсорбентов и растворителей для извлечения пигментов из растений и их разделения, чем он в то время занимался.

В первой статье, поступившей в редакцию журнала Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft 21 июня 1906 года, М. С. Цвет впервые назвал разработанный им метод как «хроматографический» (от греческого χρώμα – цвет). К тому времени швейцарский химик Ф. Гоппельсрёдер (1837–1919), автор известного метода капиллярного анализа, начал именовать его также адсорбционным анализом. И чтобы избежать возможных недоразумений Цвет ввел новый термин для наименования своего аналитического приема. На протяжении многих лет его метод так и именовался – метод хроматографического адсорбционного анализа. Лишь в 1934 году венгерский химик Л. Цехмейстер [18] заменил его на более краткий и емкий термин – хроматография, – ставший сразу же общеупотребительным в научном сообществе [19].

Публикации М. С. Цвета и описываемый в них новый аналитический метод стали широко известны в научных кругах еще при жизни автора. Особенно высокую оценку его работам дал в своем труде «Биохимия растений» (1913) чех Ф. Чапек. Но многолетняя дискредитация этого метода Р. М. Вильштеттером (Нобелевский лауреат 1915 года), известным исследователем разнообразных пигментов и хлорофилла, и другими химиками (К. П. Мейер, Э. Хенсон) задержала его применение в науке (об этом подробнее см. [2]). Как считает Е. М. Сенченкова, негативное отношение немецких химиков сказалось и на том, что номинация М. С. Цвета в 1918 году на Нобелевскую премию завершилась неудачей – он не стал лауреатом, премию получил немецкий химик Ф. Габер. В целом 1920-е годы характеризуются очень сдержанным применением в научных исследованиях метода, разработанного Цветом.

Возращение и признание хроматографического метода в 1930-е годы

Лишь с 1930-х годов, и в первую очередь благодаря работам лаборатории Рихарда Куна* (Гейдельбергский университет, Германия), ученика Р. М. Вильштеттера, началось победоносное признание метода Цвета. Имеются ввиду исследования по получению и очищению биологически активных веществ.

Основным предметом научного интереса Р. Куна, находившегося под большим впечатлением от работ своего знаменитого учителя, с 1920-х годов стало изучение химии органических соединений в биологических системах. Разнообразные биологические пигменты, являющиеся составной частью живой клетки, стали тем направлением, которому Р. Кун посвящал свои исследования. Тем более что химическая формула одного из них – пигмента каротина – была ранее установлена Р. М. Вильштеттером.

В 1931 году независимо друг от друга Р. Кун и П. Каррер в Швейцарии обнаружили в каротине два компонента: α-каротин и β-каротин, два года спустя Р. Кун идентифицировал третий компонент – γ-каротин. В идентификации каротиноидов Р. Куну помогали один из его ассистентов – Альфред Винтерштейн (1889–1960), переехавший в Гейдельберг вслед за Р. Куном из Цюриха, и Эдгар Ледерер (1908–1988), только что защитившийся докторант из Вены, получивший в 1930 году место в лаборатории (рис. 8). Изучая книгу Л. Пальмера по каротиноидам [20], Э. Ледерер ознакомился и сразу применил в лаборатории описанный в ней метод хроматографической адсорбции М. С. Цвета для разделения каротиноидов. Именно в этой серии исследований был возрожден способ, предложенный М. С. Цветом, продемонстрирована его эффективность при изучении растительных пигментов (для получения их в нативном состоянии). При использовании метода М. С. Цвета удалось открыть несколько изомерных форм каротина, неизвестные формы каротиноидов, выяснить

Рис. 8. *Ричард Кун (справа) и Эдгар Ледерер в 1931 году*

в результате их химический состав и структуру [21]. Первые три статьи, посвященные этим вопросам с опорой на хроматографический метод анализа, опубликованы Р. Куном с сотрудниками в начале 1931 года [22–24]. С этого времени начинается обретение хроматографией достойного места в науке.

В 1939 году Р. Куну была присуждена Нобелевская премия по химии за 1938 год «в знак проделанной им работы по каротиноидам и витаминам»**.

Следует особо отметить, что к 1930-м годам не существовало надежной теоретической базы по вопросу хроматографического анализа. Можно продемонстрировать это на конкретном примере: в учебнике Г. К. Вильштэдта (L'Analyse chromatographique et ses applications. Paris: Hermann & Cie, 1938) глава по теории хроматографической адсорбции включала в себя всего четыре небольших абзаца, каждый из которых содержал по 215 слов. Теорию хроматографии стали разрабатывать, как считает Л. Эттре, начиная со статьи Дж. Н. Уилсона в 1940 году [21, с. 168]. Первые 10 лет после возрождения хроматографии в 1931 году можно рассматривать как этап ее расцвета: методология тщательно проработана, метод стал общепризнанным, а скептицизм по поводу чистоты разделения фракций полностью опровергнут.

Действительно, с середины 1930-х годов, благодаря работам А. Винтерштейна с сотрудниками,

* Рихард Кун (1900–1967) по происхождению австриец, родился в Вене. Учился в Мюнхенском университете. К 1922 году получил докторскую степень, защитив диссертацию в области энзимологии. По рекомендации Р.М.Вильштеттера с 1926 года некоторое время занимал должность профессора в Федеральном технологическом институте Цюриха. С 1929 года возглавил химическое отделение Института медицинских исследований кайзера Вильгельма при Гейдельбергском университете (с 1950 года Институт Макса Планка).

** Нобелевскую медаль и чек Р. Куну вручили лишь в 1949 году, так как А. Гитлер ввел запрет на получение этой награды германскими поданными после вручения соответствующей премии писателю-антифашисту Карлу фон Осецкому в 1935 году. Беспрецедентный случай в то время – при награждении писатель находился в немецкой тюрьме.

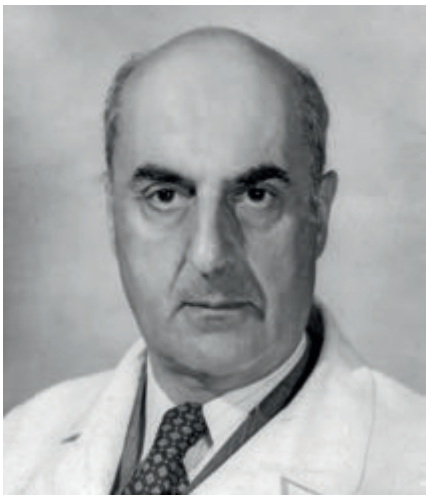


Рис. 9. *Ласло Цехмейстер (1889–1972)*

Рис. 10. *А. Дж. П. Мартин получает Нобелевскую премию по химии 1952 года от короля Швеции Густава VI Адольфа*

хроматографию стали использовать не только для разделения окрашенных соединений естественного происхождения, но и некоторых бесцветных ароматических полициклических углеводородов (нафталин, антрацен и др.). Получившие Нобелевскую премию Пауль Каррер (1937, за исследование каратиноидов и флавинов, а также изучение витаминов А и B_2), Адольф Бутенандт и Леопольд Ружичка (1939, за работы по половым гормонам) высоко оценивали хроматографический метод для очистки исследуемых веществ. Большую роль в популяризации хроматографии сыграла монография венгерских ученых Л. Цехмейстера (рис. 9) и Л. Чолноки «Хроматографический адсорбционный метод» (1937 год – первое издание, [25]).

Дальнейшее развитие метод получил, когда в 1938 году советские ученые Н. А. Измайлов и М. С. Шрайбер открыли тонкослойную хроматографию (ТСХ), суть которой заключается в том, что разделение веществ по зонам происходит на тонком слое адсорбента. Н. А. Измайлов и М. С. Шрайбер исследовали и представили научной общественности четыре варианта ТСХ (круговая, фронтальная, элюентная, фронтально-элюентная) и продемонстрировали ее использование в фармации. Новый метод стал широко применяться в науке, промышленности, медицине, мониторинге загрязнений окружающей среды, благодаря неоспоримым достоинствам: простоте, экономичности и универсальности [26].

Заметный вклад в развитие хроматографического метода в те же годы внес немецкий химик Георг-Мария Шваб, который провел первые систематические исследования по разделению неорганических веществ методом ионообменной хроматографии с 1936 по 1940 год [27]. Использование впервые синтетических ионообменных смол в качестве сорбентов во время Второй мировой войны в рамках известного Манхэттенского проекта (создание атомного оружия) стало началом нового этапа развития ионообменной хроматографии. Методология ионного обмена, разработанная для этого проекта «безусловно, продвинула хроматографический метод и для промышленного применения и для аналитических целей» [28]. В те же 1940-е годы советские ученые Е. Н. Гапон и Т. Б. Гапон (совместно с Ф. М. Шемякиным) занимались хроматографическим разделением смеси ионов в растворе. Группой этих ученых в 1948 году была реализована идея, которую предлагал еще М. С. Цвет: хроматографическое разделение смеси веществ с разной степенью растворимости труднорастворимых осадков – метод осадочной хроматографии*.

Важным шагом в развитии хроматографии явилось эпохальное открытие, сделанное в 1941 году британскими учеными А. Мартином

* Собственно метод был предложен Татьяной Борисовной Гапон (1918–1995) – одной из первых женщин-хроматографистов нашей страны. [Татьяна Борисовна Гапон – выдающийся хроматографист и научный организатор: https://www.phyche.ac.ru/index.php/all-news/novosti-instituta/item/529-tatyana-borisovna-gapon-vydayushchijsya-khromatografist-i-nauchnyj-organizator].

Рис. 11. Р. Л. М. Синг получает Нобелевскую премию по химии 1952 года от короля Швеции Густава VI Адольфа

Рис. 12. Эрика Кремер в лаборатории, 1945 год

и Р. Сингом – вариант жидкостной распределительной хроматографии* [21]. Его препаративная ценность была продемонстрирована на примере разделения ацетильных производных аминокислот на колонке, наполненной силикагелем, насыщенным водой, при использовании хлороформа в качестве растворителя. Учеными было отмечено, что в качестве подвижной фазы может быть использована не только жидкость, но и газ. В статье [29] написано: «Подвижная фаза не обязательно должна быть жидкостью, она также может быть газом. <...> Очень аккуратное отделение летучих веществ должно быть, возможно, в колонке, в которой постоянный газ протекает через гель, пропитанный нелетучим растворителем». Их работа обратила внимание ученых на возможность реализации метода распределительной газо-жидкостной хроматографии**. Но в то время попыток проверить эту гипотезу предпринято не было***. За открытие распределительного варианта хроматографии А. Мартин (рис. 10) и Р. Синг (рис. 11) получили Нобелевскую премию по химии в 1952 году [30].

Эрика Кремер и рождение газовой хроматографии

В начале 1950-х годов 20-го века произошел новый виток в развитии хроматографии – разработана теория и практика газохроматографического метода. Газовая хроматография начала развиваться настолько стремительно, что по количеству усовершенствований и нововведений превзошла жидкостную хроматографию и стала, едва ли, не доминирующим вариантом хроматографического метода. В это же время активно стала развиваться теоретическая база, что содействовало совершенствованию оборудования газовой хроматографии. Поэтому 1950-е и начало 1960-х годов ознаменовались прогрессом в этой области хроматографии, в то время как вторая половина 1960-х раскрыла новые возможности жидкостной хроматографии [21].

Основоположниками газовой распределительной хроматографии зачастую называют А. Мартина и Э. Т. Джеймса (Великобритания), которые в 1952–53-х годах предложили вариант газовой распределительной хроматографии, разделив смеси на

* В основу этого метода легло различие в коэффициентах распределения разделяемых веществ смеси между двумя несмешивающимися жидкостями.

** Согласно мнению Л. Н. Москвина [31]: «можно спорить с Мартином и Сингом, было ли оправданным называть предложенный ими вариант метода распределительной хроматографией. Хроматография М. С. Цвета изначально была распределительной, но только в другой системе фаз, и не распределительной хроматография быть не может».

*** Л. Эттре считает, что причиной тому были нарушенные коммуникации в ученом сообществе во время Второй мировой войны.

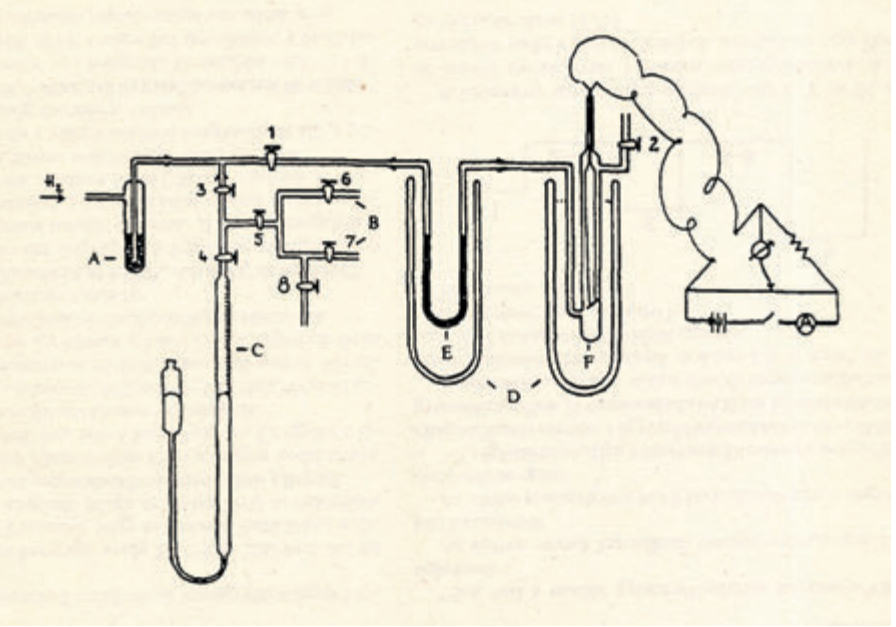


Рис. 13. *Система газового хроматографа, использованная в работе Ф. Приора, в 1945–1947 годах [32, 33]. A – адсорбент для очистки газа-носителя (H_2); B – система ввода пробы; C – бюретка, содержащая ртуть для ввода пробы; D – сосуды Дьюара; E – разделительная колонка (внешний диаметр – 1 см, содержащий слой силикагеля длиной 20 см или активированный уголь); F – детектор по теплопроводности; 1–8 – стеклянные краны. Вакуумный насос был подключен к системе посредством крана 8*

смешанном сорбенте из силикона ДС-550 и стеариновой кислоты. Но исследования историков науки последних лет свидетельствуют о том, что основы газоадсорбционной хроматографии были заложены трудами немецко-австрийской ученой Эрикой Кремер (1900–1996), еще в 1940-е годы* (рис. 12).

В 1940-е годы она, будучи доцентом университета Иннсбрука, не только осознала возможность использования газа в качестве подвижной фазы, но и сконструировала совместно с аспирантом Ф. Приором прибор, обладающий всеми характеристиками современного газового хроматографа: в качестве газа-носителя использовался водород, колонка хроматографа была термостатирована, тип используемого детектора – детектор по теплопроводности** (рис. 13).

Эрика Кремер занималась изучением адсорбции газообразных веществ, и одна из задач в работе по изучению кинетики гидрирования ацетилена состояла в определении ацетилена и этилена. Благодаря высокой точности и экспрессности был выбран хроматографический метод анализа, с помощью которого удалось микроаналитически разделить ацетилен и этилен. Первые теоретические наработки в области газовой хроматографии удалось получить с помощью эксперимента по разделению газов со схожей химической природой, но с различной теплотой адсорбции. В те годы в научном мире Германии господствовало мнение, что разделение веществ в потоке газа невозможно из-за высокой скорости продольной диффузии, и, следовательно, использование газа в качестве подвижной фазы – направление,

* Эрика Кремер родилась в 1900 году в Мюнхене. Обучалась физике и химии в университете Кайзера Вильгельма в Берлине. Ее учителями были В. Нернст и М. Боденштейн. В 1927 году она защитила диссертацию (PhD) по физической химии Über die Reaktion zwischen Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff im Licht («О реакции хлора, водорода и кислорода на свету»). В 1939 году Э. Кремер получила ученую степень хабилитированного доктора в Берлине, а в 1940 году начала преподавательскую деятельность в Инсбрукском Университете (Австрия). В 1964 году она была избрана членом-корреспондентом Австрийской академии наук, стала академиком в 1973 году.

** Хотя, следует заметить, что до Ф. Приора под ее руководством была выполнена еще одна работа в этом направлении, осуществленная аспиранткой в тяжелое военное время (Reingard Knöpfler R. Untersuchung über Chromatographie. Doctoral Thesis, Fakultät für Naturkunde, Universität Innsbruck, Januar 1946.). Впрочем Эттре (Ettre L. S. The Beginnings of Gas Adsorption Chromatography 60 Years Ago // LCGC North America, 2008, v.26, Issue 1, p. 48–60) упоминает также несколько единичных исследований отдельных авторов, чьи опыты относятся к началу 1940-х годов, разработавших методы разделения веществ «основанных на некоторой версии газо-адсорбционной хроматографии». Среди них: Герхард Гессе (университет Марбурга, 1943), Н. Тернер в сотрудничестве с корпорацией Burrell (1946, Пенсильвания, США) и, наконец, Стиг Клаэссон из Упсальского университета (Швеция,1946). Но лишь команда Э. Кремер, как считает Эттре, целенаправленно и сосредоточенно работала над развитием этого метода.

фактически, бесперспективное*. Однако Эрика Кремер продолжала отстаивать преимущества метода газовой хроматографии, выступала на конференциях, вела дискуссии и оппонировала практически всем авторитетным химикам современной ей Германии. Она предвидела перспективность и важность метода для дальнейшего развития науки, предвосхитив этим будущие открытия в области хроматографического анализа [34].

Итак, в годы Второй мировой войны Э. Кремер совместно с аспирантом Фрицом Приором в университете Иннсбрука (Leopold-Franzens-Universität Innsbruck) разработали первую газохроматографическую установку**. В 1944 году она направила статью с теоретическим обоснованием нового хроматографического метода в журнал Die Naturwissenschaften. Статья называлась Über die Wanderungsgeschwindigkeit der Zonen bei der chromatographischen Analyse («Скорость миграции зон в хроматографическом анализе») и была принята к публикации. К сожалению, типографию, готовившую к изданию новый выпуск журнала, разбомбили во время авианалета на Вену. Типография не возобновляла свою деятельность до июля 1946 года, и в послевоенной суматохе про статью забыли. В результате публикация состоялась лишь в 1976 году, то есть 32 года спустя с предисловием Л. Эттре, который констатировал, что в статье Э. Кремер были сформулированы «основания современного метода газовой хроматографии» [35].

И все же можно считать, что попытки обнародования результатов исследований Э. Кремер и Ф. Приора и нового хроматографического метода состоялись много ранее, до 1976 года. Прежде всего, они были представлены для ознакомления научной общественности в диссертации Ф. Приора [32], которая, к сожалению, была доступна лишь в некоторых европейских библиотеках. В условиях неблагоприятной политической обстановки в послевоенные годы, когда центральная Европа была разделена на зоны влияния, научной работе, получившей признание в одной из них, было сложно стать всеобщим научным достоянием. Поэтому, конечно, его диссертационная работа не была замечена научной общественностью. По материалам диссертации статья была опубликована только в 1951 году [33]. К тому времени под руководством Э. Кремер была выполнена уже третья диссертационная работа, Роланда Мюллера, также с применением газохроматографического метода, но уже более усовершенствованного [36]. В этот раз соответствующая публикация появилась год спустя [37].

В чем же причина того, что достижения Э. Кремер не были оценены по достоинству и вовремя? В воспоминаниях об открытии и о своих инновационных исследованиях с сотрудниками Э. Кремер писала [38], что очевидно причиной отсутствия интереса к ее работам было то, что результаты в большинстве своем были представлены на собраниях физикохимиков (например, обсуждались на коллоквиумах Физического института Иннсбрукского университета), а не химиков-аналитиков. Немецкая исследовательница, занимавшаяся научным творчеством Э. Кремер, позже писала, что, скорее всего, непризнание открытия Э. Кремер можно объяснить и тем, что она была женщиной-ученой (гендерная дискриминация). В первой половине 20 века это обстоятельство все еще было причиной подобного рода затруднений в продвижении на научном поприще. В частности, библиограф описывала сложности ученой при получении докторской степени [39]. Еще одна причина могла быть в том, что практически все ее публикации были на немецком языке, когда рабочим языком науки уже стал английский. Также одна из существенных причин непризнания открытия Э. Кремер была в том, что до 1952 года ценность метода сильно преуменьшали, пока не было сделано заключение об огромных возможностях газовой хроматографии для разделения изомеров углеводородов в нефтяной промышленности. Очевидно, что Эрика Кремер опередила свое время на несколько десятков лет, и только сейчас, осознавая неоспоримую важность хроматографического анализа и газовой хроматографии, мы можем по достоинству оценить ее блестящую идею и грандиозную работу*** [34].

* В качестве примера можно привести работы известного немецкого ученого Е. Вике (Wicke E. Grundsätzliches über Trennungsverfahren durch Sorption // Reichsamt für Wirtschaftsausbau. Mitteilungsheft II. 1940. S. 103–112). См. также Arnold G., Berezkin V. G., Ettre L. S., Paul Schuftan and the Early Development of Gas-Adsorption Chromatography // Journal of High Resolution Chromatography, 1985, v. 8, p. 651–658.

** В 1995 году Немецкий музей истории науки (Deutsches Museum), открывая в Бонне новый филиал, организовал выставку, посвященную научным достижениям с 1945 года. В ней был представлен раздел, освещавший пионерскую работу Э. Кремер и Ф. Приора, в рамках которого демонстрировалась реконструированная их первая в мире газохроматографическая установка (Frieß P., Steiner P. M. Deutsches Museum Bonn: Forschung und Technik in Deutschland nach 1945. München: Deutscher Kunstverlag, 1995 – каталог выставки).

*** В признание ее достижений в науке в 2009 году в Иннсбрукском университете стартовала программа имени Э. Кремер, лауреатами которой становятся женщины-ученые, получившие хабилитационную степень в разных областях естествознания.

Инструментальное развитие газовой хроматографии в 1950-е и 1960-е. «Феерический успех» (Л. Эттре)

Во второй половине 20 века хроматография в качестве аналитического метода для исследования газовых смесей стала важным направлением в аналитической химии и приборостроении, что было отмечено, в частности, на Первом Всесоюзном съезде по газоаналитическому оборудованию в СССР в 1960 году. К этому времени многие советские, а также зарубежные исследовательские институты и конструкторские бюро двигались в направлении стремительного развития приборного оформления в хроматографии. Еще в 40-е годы 20 века Эрикой Кремер были заложены основы метода газовой хроматографии и создан первый в мире газовый хроматограф. Затем инструмент для разделения сложных смесей с помощью газо-жидкостной распределительной хроматографии разработали в 1952 году А. Дж. П. Мартин (Великобритания) и Э. Т. Джеймс (США). Первые серийные газовые хроматографы, произведенные в США спустя три года (тремя фирмами – PerkinElmer, Burrell Corporation и Podbielniak), продемонстрировали преимущества нового метода*. В 1956 году еще пять компаний представили свои разработки. Наиболее совершенная и удачная первая коммерческая модель P-E154 Vapor Fractometer (рис. 14, 15) фирмы PerkinElmer в течение семи лет была самой популярной среди потребителей. Затем первые серийные газовые хроматографы появились и в Японии: в 1956–1957 годах две модели выпустили Shimadzu и Hitachi. Наряду с этим произошел скачок в развитии приборного оформления газовой хроматографии в Европе: в 1956–1958 годах – в Англии (самым известным стал – аргоновый, Pye Unicam, 1958), в 1960 году в Италии компания Carlo Erba выпустила газовый хроматограф Fractovap с капиллярными колонками [41].

Огромную перспективу газовой хроматографии осознали и в СССР. Наработки в области проектирования и совершенствования хроматографов появились в нескольких научных центрах и конструкторских бюро. В институте ВНИИКАНЕФТЕГАЗ в 1958 году разработаны первые серийные хроматографы ХТ-2 и ХТ-2М, с помощью которых проводили анализ природного газа. Модель ХТ-4 была упрощенным портативным хроматографом, который предназначался для анализа дымовых газов ТЭЦ. Затем с учетом характеристик приборов ХТ-2 и ХТ-2М выпустили хроматографы ХТП-1А для анализа газов с высоким содержанием ацетилена и ХТП-2 для определения этилена в газах крекинга. В 1964 году запущен в производство универсальный промышленный хроматограф ХТП-63.

Рис. 14. *Первая коммерческая модель P-E154 Vapor Fractometer фирмы PerkinElmer (1955) в течение семи лет была самой популярной среди потребителей*

В СКБ АНН** в конце 1950-х годов разработан лабораторный газовый хроматограф ХЛ-2 для определения состава углеводородных газов, далее ХЛ-3 для анализа неуглеводородных газов, газообразных и жидких углеводородов с температурой кипения до 180 °С.

* Согласно В. Г. Березкину [40, с. 5], основными его достоинствами являются: «высокая эффективность, простота эксперимента, экспрессность, высокая чувствительность», а также ставшая широко доступной уже с конца 1950-х годов стандартная аппаратура.

** О нем см. далее.

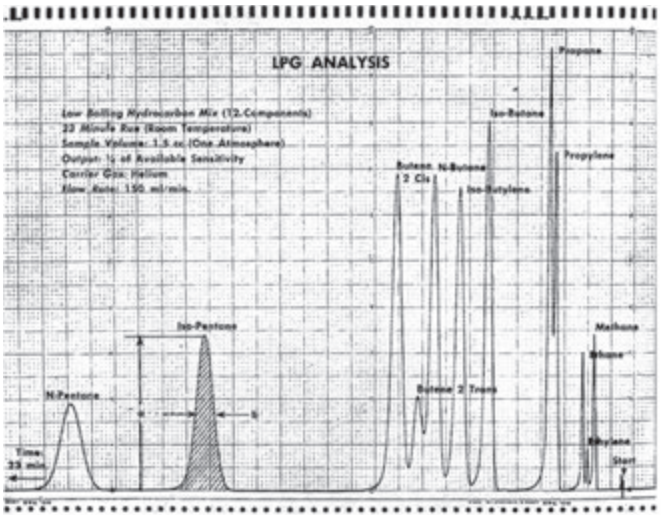


Рис. 15. *Рекламная хроматограмма ParkingElmer, показывающая разделение углеводородов C_1–C_5 и объясняющая расчеты с применением оборудования Fractometer*

В 1962 году произведена модель ХЛ-4 для анализа соединений с температурой кипения до 200–250 °С. СКБ выпускало в 1950–1960-е годы промышленные хроматографы серии ХПА (ХПА-1, ХПА-2, ХПА-3–150-ВЗГ-В4А и ХПА-4-ВЗГ-В4А (во взрывозащищенных кожухах). История создания оборудования серии ХПА описана нами далее.

Таллиннский завод измерительных приборов в 1960 году выпустил газовый хроматограф УХ-1, а в 1962 году – УХ-2. Существенный вклад в развитие хроматографического оборудования внес Дзержинский филиал ОКБА. В 1960 году там был разработан первый в СССР промышленный хроматограф с пламенно-ионизационным детектором – РХ-1. В последующие два года это конструкторское бюро выпустило первый в СССР капиллярный газовый хроматограф – КЛХ-1 [42].

Кроме практических разработок в Советском Союзе также проводились систематические исследования и наработка теоретической базы в области хроматографии и хроматографического приборостроения. В этой связи несомненно стоит упомянуть А. В. Киселева, который обнаружил корреляцию удерживания на плоской поверхности графитированной сажи с числом контактов молекулы сорбата на плоскости, а также предложил использовать хроматографию для изучения конфигурации и конформации молекул в газовой фазе, введя понятие хроматоскопии по аналогии со спектроскопией. Среди его работ в этой области нужно отметить известную монографию «Газоадсорбционная хроматография» (1967 год, в соавторстве с Я. И. Яшиным), которая стала первой в мировой литературе и была переведена на английский, немецкий и французский языки.

Разработка и выпуск газовых хроматографов (ГХ) с этого времени развивались в мире стремительными темпами: в 1955 – три фирмы выпускали ГХ, в 1956 – семь, в 1961 – 16, 1962 – 23 [41, 42].

Коллекция хроматографического оборудования Политехнического музея, ее перспективы и современное состояние. Прибор ХПА-2

В 1964 году в Политехническом музее в сотрудничестве с голландской стороной была организована выставка хроматографического оборудования «Газохроматография». Именно ее проведение очевидно стало стимулом для формирования хроматографической коллекции музея, хотя первые экспонаты и соответствующая документация появились несколько ранее – в самом начале 1960-х годов. После проведения английской выставки контрольно-измерительного оборудования в Москве в 1960 году в Политехническом музее сохранилась информация о докладе, прочитанном в его стенах английскими специалистами на тему «Приборы для анализа. Хроматография газов», а в 1962 году в фондах музея появился и первый прибор – промышленный газовый хроматограф ХПА-2, который был передан Московским заводом КИП. После проведения голландской выставки 1964-го года в музейных фондах сохранились документы и многочисленные рекламные материалы газохроматографического оборудования зарубежных фирм-участниц, в том числе PerkinElmer, W. G. Pye and C. Ltd, Griffin and George и др., образцы хроматограмм компании Becker Delft и проч. Впоследствии эта коллекция пополнилась еще одним экспонатом – лабораторным газовым хроматографом ЛХМ-8МД. Как отмечает Главный хранитель музея А. И. Нудель (рис. 16), «с середины 1950-х годов эта область науки и соответствующего приборостроения находится на подъеме. Для музея было бы интересным расширить и далее развивать коллекцию по газовой хроматографии как в плане комплектации наших фондов вещественными и документальными источниками, так и для возможной демонстрации преимуществ данного оборудования в аналитических целях. Нашей первоочередной задачей в этом отношении является создание

Рис. 16. Главный хранитель Политехнического музея А. И. Нудель заслушивает доклады участников студенческой конференции

концепции комплектования, к реализации которой мы пока не можем приступить из-за отсутствия в нашем учреждении узкопрофильных специалистов. Но мы готовы к сотрудничеству с ними и ищем эти контакты. Участие студентов Химфака МГУ в описании экспонатов и работе с документацией этой коллекции очень помогли в ее упорядочении».

Действительно, выполняя основные функции комплектования и хранения, консервации вещественных источников научно-исторического назначения, музей в пространстве высшей школы сегодня является уникальным социальным институтом – транслятором многовековых знаний. Именно поэтому студентов химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова в курсе изучения истории химии вовлекают в исследовательский процесс по изучению артефактов Политехнического музея – конкретных объектов экспериментальной техники (см. статью об этом проекте в [43]). В первую очередь, при изучении каждого экспоната решается проблема соотнесения информации о предмете с глобальными процессами эволюции научного знания в тот или иной период. Далее встает вопрос описания его как музейного объекта, образца научно-материальной культуры в соответствии с установленными оценочными критериями: датировка, приоритетность и распространенность при создании, репрезентативность, мемориальность (связь объекта рассмотрения с деятельностью определенных ученых или рядом важнейших событий в науке и обществе) и др.

Первым шагом в работе по описанию промышленного автоматического газового хроматографа ХПА-2 из коллекции хроматографического оборудования Политехнического музея стало ретроспективное рассмотрение эволюции хроматографического метода от его зарождения до вариативного многообразия к середине 20 века. Особое внимание при этом, конечно, было уделено становлению газовой хроматографии. Привлечение значительного числа зарубежных источников позволило осветить некоторые малоизвестные аспекты этого процесса.

Следующий этап работы состоял в описании прибора как музейного объекта в соответствии с установленными оценочными критериями. Газовый хроматограф ХПА-2 из коллекции Политехнического музея относится к первому поколению промышленных газовых хроматографов, он был создан для непрерывного контроля химического состава смеси углеводородных газов непосредственно на промышленных технологических установках нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов.

Это было особое время в истории СССР – 1950-е годы. 20 съезд КПСС (1956) изменил направление вектора движения топливного баланса страны в сторону нефти и газа, а следующий 21 съезд (1959) подтвердил этот курс. В качестве одной из важнейших задач предстоящей семилетки (1959–1965 гг.) стало «изменение структуры топливного баланса путем преимущественного развития добычи и производства наиболее экономичных видов топлива – нефти и газа». Планировалось увеличить долю нефти и газа в топливном балансе страны за семь лет с 31 до 51% [44].

Существенное увеличение объема нефтепереработки в свою очередь форсировало развитие и нефтехимической промышленности. Подобное наращивание производственных мощностей в обеих отраслях неизбежно повысило уровень требований к аналитической информации по соответствующим технологическим процессам.

Появившиеся в это время газовые хроматографы позволили во многих случаях «вытеснить старые методы и приборы контроля состава продуктов, базировавшиеся на химическом газовом анализе, низкотемпературной ректификации, а также анализаторы, основанные на измерении теплоты сгорания, теплопроводности» [45] и прочих

Рис. 17. Описание прибора ХПА-2 и инструкция по эксплуатации конца 1950-х годов – сегодня настоящий раритет

Рис. 18. Студентка 3-го курса Химфака МГУ Арина Фурман с докладом о конструктивных особенностях ХПА-2 на студенческой научно-практической конференции в Политехническом музее

физических характеристиках свойств смеси. Темпы их внедрения после наращивания производственных мощностей уже на рубеже 1950–60-х годов заметно выросли. В 1958 году хроматографический анализ природного газа стал применяться на газобензиновых заводах фирмы Philips, а также – для анализа крекинг-газов на нефтеперерабатывающих заводах ФРГ. На семи нефтеперерабатывающих заводах, принадлежавших фирме Sun Oil (США) промышленные хроматографы в 1961 году составляли 11% от общего числа анализаторов, использовавшихся для контроля технологических схем, а к 1967 году – уже 20%. Статистика внедрения этого оборудования за рубежом неизбежно свидетельствовала в пользу его технико-экономической эффективности.

В начале 1960-х годов газовые хроматографы стали широко применяться и в отечественной промышленности. Известно, что уже в 1962 году на Грозненском химическом заводе (пиролиз нефтяного сырья) хроматограф для анализа газовых потоков за 7,5 мин определял в пирогазе содержание водорода, углеводородов C_1–C_3 и проч. [45].

Значительный интерес, который проявляли советские заводы к газовой хроматографии, объяснялся тем, что она позволяет определить химический состав анализируемого вещества, что дает наиболее полное представление о его качестве. При этом, как отмечалось в свое время в работе [46, с. 355] «при применении промышленных хроматографов следует учесть, что зачастую нет необходимости определять полный химический состав контролируемой смеси. Чаще всего достаточно знать групповой состав или содержание определенных компонентов в смеси, чтобы судить о ее составе». Промышленные хроматографы, выпускавшиеся СКБ АНН, как раз позволяли определять полный или групповой химический состав смесей или содержание отдельных компонентов в газах в определенном температурном интервале. Первой моделью, разработанной этим СКБ уже к 1957 году, была модель ХПА-1 (позднее тип ХПА-2-ВЗГ*).

Итак, место ХПА-1 очень скоро заняла модель промышленного автоматического хроматографа ХПА-2, разработанная в 1959 году. Именно этот прибор стал предметом изучения настоящей работы (рис. 17, 18).

Надпись на металлической табличке, прикрепленной к газораспределительному блоку хроматографа указывает на год производства – 1960.

* Это был первый советский газовый хроматограф , выполненный в так называемом взрывоопасном исполнении. То есть его можно было устанавливать непосредственно на производстве во взрывоопасной зоне.

Разработчики прибора – СКБ АНН* и ВНИИ НП (Всесоюзный научно-исследовательский институт по переработке нефти и газа и получению искусственного жидкого топлива).

Конструкция хроматографа состоит из четырех отдельных блоков: датчика, газораспределительного блока, регистратора и панели управления. В приборе имеются колонка и детектор, основанный на теплопроводности. Хроматографическая колонка представляла собой спиральную трубку из нержавеющей стали длиной 2–6 м и внутренним диаметром 6 мм. В качестве наполнителей применяли силикагель или алюмогель (аморфный оксид алюминия). Прибор позволял определять предельные и непредельные углеводороды и их изомеры от C_1 до C_5 включительно, а также некоторые неуглеводородные газы (рис. 19). С помощью приспособлений газораспределительной панели хроматографа ХПА-2 можно было обеспечить продувку газа через пробоотборный кран со скоростью 2–3 л/ч. Через кран в колонку газ подавался с постоянной скоростью 1,5–3 л/ч. Регистратор – электронный автоматический потенциометр с пределами измерений 0–10 мВ/с.

Контроль состава смеси газов заключался в периодическом автоматическом отборе проб из потока (газовой магистрали). Идентификацию компонентов проводили сравнением положения их пиков на хроматограммах пробы и стандартных образцов состава (или на хроматограммах чистых углеводородов) или сравнением относительных объемов удерживания на хроматограмме пробы и типовых хроматограммах.

Опыт эксплуатации этого хроматографа с течением времени позволил выявить ряд недостатков: неудовлетворительное термостатирование; сложность конструкции некоторых узлов, например прохождения газа в детекторе, неудачная система пробоотборного устройства и др. [46].

«Потомками» ХПА-2 стали две базовые конструкции, разработанные в начале 1960-х годов [47]: ХПА-3-150 (промышленный автоматический хроматограф для жидких продуктов с температурой кипения до 200 °С с отбором пробы в жидкой фазе)** и ХПА-4 (промышленный автоматический хроматограф с температурой в термостате до 80 °С с отбором пробы в паровой фазе)***.

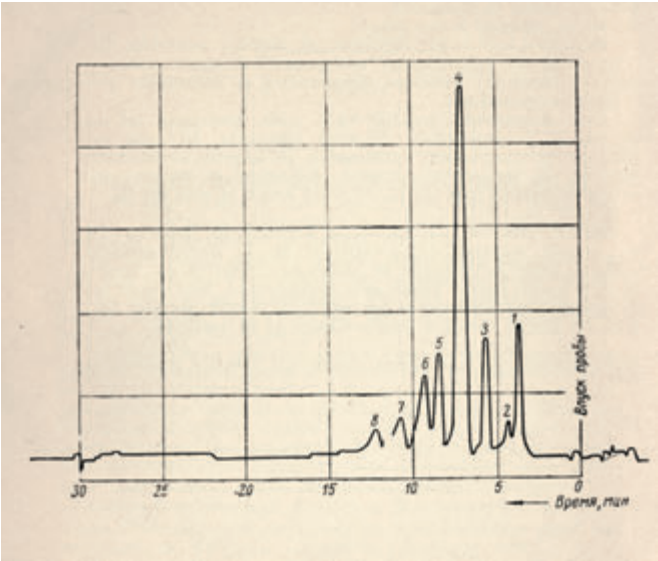


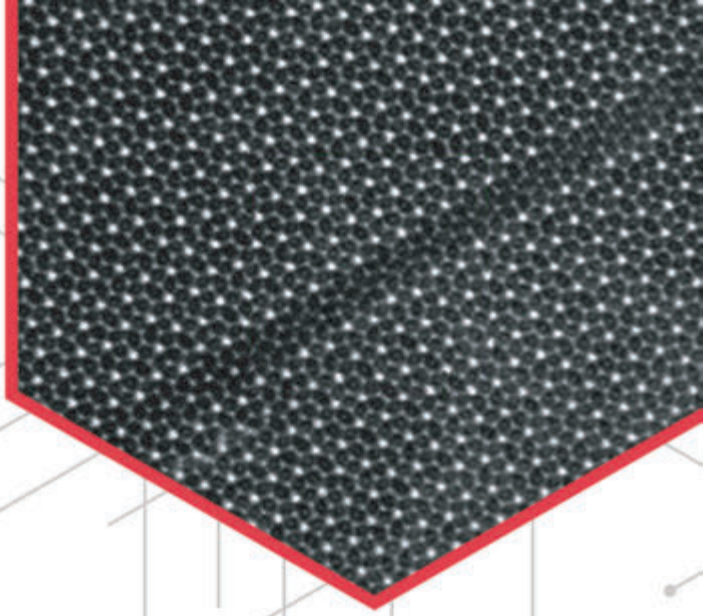
Рис. 19. Хроматограмма разделения газа бутановой колонки, снятая прибором ХПА-2 при 30-минутном цикле, Новоуфимский нефтеперерабатывающий завод (НУНПЗ): 1 – пропан, 2 – пропилен, 3 – изобутан, 4 – н-бутан, 5 – бутен-1, 6 – изобутан, 7 – транс-бутен-1, 8 – цис-бутен-2

Чрезвычайно интересно сравнить модели ХПА-2 и ХПА-4, выход на серийное производство которых разделял интервал в пять лет. Отличие в устройстве ХПА-4 от ХПА-2 заключалось в наличии блока подготовки газа, который состоял из двух панелей с узлами для подготовки исследуемого газа и газа-носителя. Кроме того, прибор комплектовался двумя электропневматическими клапанами типа ЭПКД. Модель прибора предусматривала возможность «обратной продувки», что позволяло сократить время анализа содержания углеводородов: мембранный пневматический клапан хроматографа разработан так, чтобы при заборе пробы (заполнение дозирующего объема анализируемым газом) и при анализе (подключение дозировочного объема к колонке) направление потока газа-носителя в колонке менялось.

* Бюро было создано в 1957 году как Специальное конструкторское бюро по автоматике в нефтепереработке и производстве искусственного жидкого топлива, постановлением ВСНХ от 15 апреля 1961 года переименовано в Специальное конструкторское бюро по автоматике в нефтепереработке и нефтехимии (СКБ АНН). Занималось вопросами автоматизации в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, создавало приборы для анализа физико-химических свойств нефти и нефтепродуктов (РГАНТД. Фонд Р-593).

** В 1962 году, согласно [47], могли быть предоставлены лишь опытные образцы.

*** Согласно [46], завод «Моснефтекип» приступил к началу серийного производства лишь в 1962 году.



XXVIII
Российская конференция по электронной микроскопии

и VI школа молодых учёных

Современные методы электронной, зондовой микроскопии и комплементарные методы в исследованиях наноструктур и наноматериалов

5-10 сентября 2020 года, **Черноголовка**

Подробная информация доступна на сайте:

rcem.info

После возвращения обратно в ротаметр газораспределительной панели газ сбрасывался в атмосферу. Метод обратной продувки применяли в тех случаях, когда не требовался полный анализ, а интерес представляли лишь некоторые (ключевые компоненты), а время выхода последнего из них меньше половины времени полного анализа. По выходе из колонки представляющих интерес компонентов поток газа-носителя переключался таким образом, что он поступал на выход колонки и выдувал оставшиеся в ней компоненты в обратном направлении, которые затем сбрасывались в атмосферу. Поскольку время движения компонентов вдоль колонки в обе стороны одинаково, так как поток газа-носителя сохранял постоянную скорость, то время анализа по методу обратной продувки сокращался по сравнению со временем полного анализа. Расход газа-носителя в этой модели составлял 1–8 л/ч.

Новизна модели ХПА-4 также заключалась в возможности работать с температурой в термостате до 80 °С.

Еще одно отличие ХПА-4 от ХПА-2 – в более рациональной конструкции узлов блока управления, что делало эту установку более компактной: удалось сократить размеры блока по высоте в два раза по сравнению с соответствующим блоком хроматографа ХПА-2. Все указанные варианты серии ХПА изготавливались заводом «Моснефтекип».

Результаты последовательного сравнения моделей серийного ряда показали продвижение конструкторской мысли разработчиков в нескольких направлениях с точки зрения усовершенствования хроматографов: сокращение времени анализа до момента выхода интересующего компонента, либо осуществление непрерывного анализа, повышение чувствительности метода, уменьшение габаритов различных блоков.

Со временем отечественные производители выпустили тысячи промышленных газовых хроматографов, которые были внедрены на сотнях технологических установок. Без них уже невозможно было представить высокоэффективное нефтехимическое или нефтеперерабатывающее предприятие. Первые приборы, относящиеся к периоду становления этой области приборостроения сегодня представляют собой настоящие раритеты. Их мемориализация и описание содействуют более «осязаемому» в прямом и переносном смысле постижению неразрывной связи прошлого и настоящего хроматографического метода анализа. И этот аспект особенно важен при преподавании истории химии в вузах для воспитания будущих ученых, инженеров и конструкторов.

Литература

1. **Цвет М.С.** О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу. Предварительное сообщение (Сообщено в Биологическом отделении Варшавского Общества естествоиспытателей 8/21 марта 1903 г.) // Труды и протоколы заседаний Варшавского Общества естествоиспытателей при Варшавском университете. Отделение биологии, 1903, т. 14, с. 20–39.
2. **Сенченкова Е.М.** М.С. Цвет – создатель хроматографии. М.: Янус-К, 1997.
3. **Панарин В.Ю., Баум Е.А., Ланин С.Н.** История развития представлений об адсорбции в конце 18 и 19 веке // Сорбционные и хроматографические процессы, 2019, т. 19, № 2, с. 237–250.
4. **Runge F.F.** Farbenchemie, 1. Theil: Die Kunst zu färben, gegründet auf das chemische Verhalten der Baumwollenfaser zu den Salzen und Säuren. Lehrbuch der praktischen Baumwollfärberei. Berlin: Mittler Verlag, 1834.
5. **Bussemas H.H., Harsch G., Ettre L.S.** Friedlieb Ferdinand Runge (1794–1867): self-grown pictures as precursors of paper chromatography // Chromatographia, 1994, v. 38, p. 243–254.
6. **Matteucci C.** Leçons sur les phénomènes physiques des corps vivants. Paris: Fortin, Masson et C, 1844.
7. Selbstorganisation chemischer Strukturen. Arbeiten von Friedlieb Ferdinand Runge, Raphael Eduard Liesegang, Boris Pavlovich Belousov und Anatol Markovich/Hrsg. Kuhnert L., Niedersen U. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., 1987.
8. **Pechenkin A.** The History of Research on Chemical Periodic Processes. Dodrecht: Springer International Publishing, 2018.
9. **Cohn F.** Beiträge zur Physiologie der Phycochromaceen und Florideen // Archiv f. mikrosk. Anatomie., 1867, Bd. 3, s. 1–60.
10. **Müller N.J.C.** Notiz über die Farbstoffe im Chlorophyll // Jahrbuch f. wiss. Botanik, 1869/70, Bd. 7, s. 200–208.
11. **Сенченкова Е.М.** Рождение идеи и метода адсорбционной хроматографии. М.: Наука, 1991.
12. **Goppelsröder F.** Ueber ein neues Verfahren Farbstoffe in ihren Gemischen zu erkennen // Annalen der Physik, 1862, Bd. 115, s. 487–494.
13. **Reed L.** Notes on capillary separation of substances in solution // Proceedings of the Chemical Society, London, 1893, v. 9, s. 123–126.
14. **Weil H., Williams T.I.** Early history of chromatography // Nature, 1951, v. 167, s. 906–907.
15. **Шапошник В.А.** 110 лет открытия хроматографии М.С. Цветом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. С. 741–750.
16. **Tswett M.** Physikalisch-chemische Studien über das Chlorophyll. Die Adsorptionen // Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft, 1906, Bd. 24, s. 316–323.
17. **Tswett M.** Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls // Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft, 1906, Bd.24, s. 384–393.
18. **Zechmeister L., Cholnoky L.V.** Untersuchungen über den Paprika-Farbstoff. VII (Adsorptionsanalyse des Pigments) // Liebig's Annalen der Chemie, 1934, Bd.509, s. 269–287.
19. **Цвет М.С.** Избранные труды / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Наука, 2013.
20. **Palmer L.S.** Carotinoids and Related PigmentS. New York: Reinhold, 1922.
21. **Ettre L.S.** Chapters in the Evolution of Chromatography / Ed. by John V. Hinshaw. London: Imperial College Press, 2008.
22. **Kuhn R., Lederer E.** Fraktionierung und Isomerisierung des Carotins // Die Naturwissenschaften, 1931, Bd.19, s. 306–306.
23. **Kuhn R., Winterstein A., Lederer E.** Zur Kenntnis der Xanthophylle // Zeitschrift f. physiol. Chem, 1931, Bd. 197, s. 141–160.
24. **Kuhn R., Lederer E.** Zerlegung des Carotins in seine Komponenten. (Über das Vitamin des Wachstums, I. Mitteilung // Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1931, Bd. 64, s. 1349–1357.
25. **Zechmeister L., Cholnoky von L.** Die chromatographische Adsorptionsmethode: Grundlagen, Methodik, Anwendungen. Wien: Springer, 1937; 2-е изд., 1938.
26. **Березкин В.Г.** О вкладе Н.А. Измайлова и М.С. Шрайбер в развитие тонкослойной хроматографии (К 70-летию первой работы по

Российский нефтегазохимический форум

ГАЗ. НЕФТЬ. ТЕХНОЛОГИИ

XXVIII специализированная выставка

Новые сроки!

15-18 сентября 2020

УФА
ВДНХ ЭКСПО

- Нефтяное направление
- Химия. Нефтехимия
- Инновации газовой отрасли
- Газомоторное топливо
- Сервисное направление
- Промышленная безопасность и экология

GAZNEFTUFA
@GAZNEFTUFA
#ГАЗНЕФТЬУФА
#ГАЗНЕФТЬТЕХНОЛОГИИ
#ГНТ
#ГНТФОРУМ
#GASOILEXPO

ОРГАНИЗАТОРЫ: Правительство Республики Башкортостан; Министерство промышленности и энергетики РБ; БВК

ТРАДИЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА: Министерство энергетики РФ; Минпромторг России

СОДЕЙСТВИЕ: Союз нефтепромышленников России; Ассоциация нефтепереработчиков и нефтехимиков России; СПГ; Союз производителей нефтегазового оборудования; НПА; Российский союз химиков; Союз «Торгово-промышленная палата РБ»

НАУЧНАЯ ПОДДЕРЖКА: Академия наук РБ; ФГБОУ ВО УГНТУ

По вопросам выставки

Бронь стенда www.gntexpo.ru
+7 (347) 246-41-77
gasoil@bvkexpo.ru

По вопросам форума

Регистрация на форум www.gntforum.ru
+7 (347) 246-42-81
kongress@bvkexpo.ru

тонкослойной хроматографии) // Журнал аналитической химии, 2008, т. 63, с. 438–443.
27. **Рыбакова Е.В.** Создание первых ионообменников и начало их широкого применения // Сорбционные и хроматографические процессы, 2018, т. 18, с. 443–452.
28. **Рыбакова Е.В.** История создания ионообменной хроматографии как метода аналитической химии // Журнал аналитической химии, 2019, т. 74, с. S48–S56.
29. **Martin A.J.P. , Synge R.L.M.** A new form of chromatogram employing two liquid phaseS. A theory of chromatography. 2. Application to the micro-determination of the higher monoamino-acids in proteins // Biochemical Journal, 1941, v. 35, p. 1358–1368.
30. **Martin A.J.P.** // Nobel-Lectures Chemistry 1942–1962. Amsterdam: Elsevier, 1964, p. 372–387.
31. **Москвин Л.Н.** Хроматография, как много в этом слове... // Избранные труды кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета, 1983–2008 гг. Сб. статей. СПб: СОЛО, 2008. С. 52.
32. **Prior F.** Über die Bestimmung der Adsorptionswärmen von Gasen und Dämpfen unter Anwendung der chromatographischen Methode auf die Gasphase. Doctoral Thesis, Fakultät für Philosophie, Universität Innsbruck, Mai 1947.
33. **Cremer E., Prior F.** Anwendung der chromatographischen Methode zur Trennung von Gasen und zur Bestimmung von Adsorptionsenergien // Zeitschrift f. Elektrochem., 1951, Bd. 55, s. 66–70.
34. **Bobleter O.** Exhibition of the First Gas Chromatographic Work of Erika Cremer and Fritz Prior // Chromatographia, 1996, v. 43, pp. 444–446.
35. **Ettre L.S.** Dr. Cremer's First, Unpublished Paper on Gas Chromatography // Chromatographia, 1976, v. 9, pp. 363–366.
36. **Müller R.** Anwendung der chromatographischen Methode zur Trennung und Bestimmung kleinsten Gasmengen. Doctoral Thesis, Fakultät für Philosophie, Universität Innsbruck, 1950.
37. **Cremer E., Müller R.** Trennung und Bestimmung von Substanzen durch Chromatographie in der Gasphase // Zeitschrift f. Elektrochemie, 1951, Bd. 55, s. 217–220.
38. **Cremer E.** How We Started to Work in Gas Adsorption Chromatography // Chromatographia, 1976, v. 8, p. 364–366.
39. **Bobleter O.** Erika Cremer 1900–1996. A 96 Year Life of Research // Chromatographia, 1996, v. 43, p. 581–582.
40. **Березкин В.Г., Гавричев В.С., Коломиец Л.Н. и др.** Газовая хроматография в нефтехимии. М.: Наука, 1975.
41. **Яшин Я., Веденин А., Яшин А.** 60 лет хроматографическому приборостроению // АНАЛИТИКА. 2016. Т. 27. № 2. С. 84–99.
42. **Яшин Я.И.** 40 лет газохроматографическому приборостроению (1955–1995 гг.) // Журнал аналитической химии. 1998. Т. 53. № 1. С. 7–19.
43. **Баум Е.А.** Новая образовательная парадигма практико-ориентированного преподавания истории химии в вузах: опыт Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова // АНАЛИТИКА. 2020. Т. 10. № 2. С. 162–171.
44. **Карпов В.П.** Нефть и газ в промышленной политике СССР (России) // Вестник Нижневартовского государственного университета. 2010. № 4. С. 75–88.
45. **Березкин В.Г., Липавский В.Н., Соколин Г.Ф.** Промышленные хроматографы в нефтепереработке и нефтехимии. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХим, 1976. С. 3.
46. **Анисимов А.Ф., Вайнберг И.Б. и др.** Промышленные газовые хроматографы разработки СКБ АНН // Газовая хроматография (Труды Второй Всесоюзной конференции). М.: Издательство Наука, 1964. С. 355–366.
47. Номенклатурный перечень средств контроля и автоматизации, разработанных СКБ-АНН / Гос. ком. Совета Министров СССР по топливной промышленности; 2-е изд., испр. и доп. М., 1962.

References

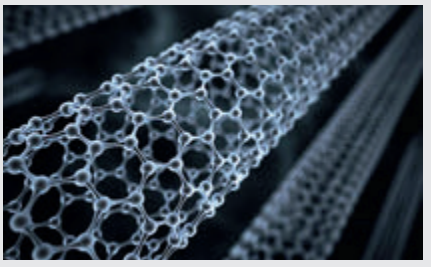
1. **Tsvet M.S.** On a new category of adsorption phenomena and their application to biochemical analysis. Preliminary report (Reported at the Biological Department of the Warsaw Society of Naturalists, March 8/21, 1903). Trudy i protokoly zasedanii Varshavskogo Obshchestva estestvoispytatelei pri Varshavskom universitete. Otdelenie biologii – Proceedings and Minutes of the Meetings of the Warsaw Society of Naturalists at the University of Warsaw. Department of Biology, 1903, v. 14, p. 20–39.
2. **Senchenkova E.M. M.S. Tsvet is the creator of chromatography. Moscow, Yanus-K Publ., 1997.**
3. **Panarin V.Yu., Baum E.A., Lanin S.N.** The history of the development of concepts of adsorption in the late 18th and 19th centuries. Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy – Sorption and Chromatographic Processes, 2019, v. 19, no. 2, p. 237–250.
4. **Runge F.F.** Farbenchemie, 1. Theil: Die Kunst zu färben, gegründet auf das chemische Verhalten der Baumwollenfaser zu den Salzen und Säuren. Lehrbuch der praktischen Baumwollfärberei. Berlin: Mittler Verlag, 1834.
5. **Bussemas H.H., Harsch G., Ettre L.S.** Friedlieb Ferdinand Runge (1794–1867): self-grown pictures as precursors of paper chromatography // Chromatographia, 1994, v. 38, p. 243–254.
6. **Matteucci C.** Leçons sur les phénomènes physiques des corps vivants. Paris: Fortin, Masson et C, 1844.
7. Selbstorganisation chemischer Strukturen. Arbeiten von Friedlieb Ferdinand Runge, Raphael Eduard Liesegang, Boris Pavlovich Belousov und Anatol Markovich / Hrsg. Kuhnert L., Niedersen U. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., 1987.
8. **Pechenkin A.** The History of Research on Chemical Periodic Processes. Dodrecht: Springer International Publishing, 2018.
9. **Cohn F.** Beiträge zur Physiologie der Phycochromaceen und Florideen // Archiv f. mikrosk. Anatomie., 1867, Bd. 3, s. 1–60.
10. **Müller N.J.C.** Notiz über die Farbstoffe im Chlorophyll // Jahrbuch f. wiss. Botanik, 1869/70, Bd.7, s. 200–208.
11. **Senchenkova E.M.** Birth of the idea and method of adsorption chromatography. Moscow, Nauka Publ., 1991.
12. **Goppelsröder F.** Ueber ein neues Verfahren Farbstoffe in ihren Gemischen zu erkennen // Annalen der Physik, 1862, Bd. 115, s. 487–494.
13. **Reed L.** Notes on capillary separation of substances in solution // Proceedings of the Chemical Society, London, 1893, v. 9, pp. 123–126.
14. **Weil H., Williams T.I.** Early history of chromatography // Nature, 1951, v. 167, pp. 906–907.
15. **Shaposhnik V.A.** 110 years of the discovery of chromatography by M.S. Tsvet. Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy – Sorption and Chromatographic Processes, 2013, v. 13, pp. 741–750.
16. **Tswett M.** Physikalisch-chemische Studien über das Chlorophyll. Die Adsorptionen // Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft, 1906, Bd. 24, s. 316–323.
17. **Tswett M.** Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls // Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft, 1906, Bd. 24, s. 384–393.
18. **Zechmeister L., Cholnoky L.V.** Untersuchungen über den Paprika-Farbstoff. VII (Adsorptionsanalyse des Pigments) // Liebig's Annalen der Chemie, 1934, Bd. 509, s. 269–287.
19. **Tsvet M.S.** Selected Works. Edited by Yu. A. Zolotov. Moscow, Nauka Publ., 2013.
20. **Palmer L.S.** Carotinoids and Related PigmentS. New York: Reinhold, 1922.
21. **Ettre L.S.** Chapters in the Evolution of Chromatography / Ed. by John V. Hinshaw. London: Imperial College Press, 2008.
22. **Kuhn R., Lederer E.** Fraktionierung und Isomerisierung des Carotins // Die Naturwissenschaften, 1931, Bd. 19, s. 306–306.
23. **Kuhn R., Winterstein A., Lederer E.** Zur Kenntnis der Xanthophylle // Zeitschrift f. physiol. Chem, 1931, Bd. 197, s. 141–160.
24. **Kuhn R., Lederer E.** Zerlegung des Carotins in seine Komponenten. (Über das Vitamin des Wachstums, I. Mitteilung // Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 1931, Bd. 64, s. 1349–1357.
25. **Zechmeister L., Cholnoky von L.** Die chromatographische Adsorptionsmethode: Grundlagen, Methodik, Anwendungen. Wien: Springer, 1937; 2-е изд., 1938.
26. **Berezkin V.G.** The contribution of N. A. Izmailov and M. S. Schreiber in the development of thin layer chromatography (to the 70th anniversary of the first work on thin layer chromatography). Zhurnal analiticheskoi khimii – Journal of Analytical Chemistry, 2008, v. 63, pp. 438-443.

27. **Rybakova E.V.** Creation of the first ion exchangers and the beginning of their widespread use. Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy – Sorption and Chromatographic Processes, 2018, v. 18, pp. 443-452.
28. **Rybakova E.V.** The history of the creation of ion exchange chromatography as a method of analytical chemistry. Zhurnal analiticheskoi khimii – Journal of Analytical Chemistry, 2019, v. 74, pp. S48–S56.
29. **Martin A.J.P., Synge R.L.M.** A new form of chromatogram employing two liquid phaseS. A theory of chromatography. 2. Application to the micro-determination of the higher monoamino-acids in proteins // Biochemical Journal, 1941, v. 35, pp. 1358–1368.
30. **Martin A.J.P.** // Nobel–Lectures Chemistry 1942–1962. Amsterdam: Elsevier, 1964, p. 372–387.
31. **Moskvin L.N.** Chromatography, how much in this word... Selected Works of the Department of Analytical Chemistry, St. Petersburg State University, 1983-2008. Collection of articles. St. Petersburg, SOLO Publ., 2008. P. 52.
32. **Prior F.** Über die Bestimmung der Adsorptionswärmen von Gasen und Dämpfen unter Anwendung der chromatographischen Methode auf die Gasphase. Doctoral Thesis, Fakultät für Philosophie, Universität Innsbruck, Mai 1947.
33. **Cremer E., Prior F.** Anwendung der chromatographischen Methode zur Trennung von Gasen und zur Bestimmung von Adsorptionsenergien // Zeitschrift f. Elektrochem., 1951, Bd. 55, s. 66–70.
34. **Bobleter O.** Exhibition of the First Gas Chromatographic Work of Erika Cremer and Fritz Prior // Chromatographia, 1996, v. 43, pp. 444–446.
35. **Ettre L.S.** Dr. Cremer's First, Unpublished Paper on Gas Chromatography // Chromatographia, 1976, v. 9, pp. 363–366.
36. **Müller R.** Anwendung der chromatographischen Methode zur Trennung und Bestimmung kleinsten Gasmengen. Doctoral Thesis, Fakultät für Philosophie, Universität Innsbruck, 1950.
37. **Cremer E., Müller R.** Trennung und Bestimmung von Substanzen durch Chromatographie in der Gasphase // Zeitschrift f. Elektrochemie, 1951, Bd. 55, s. 217–220.
38. **Cremer E.** How We Started to Work in Gas Adsorption Chromatography // Chromatographia, 1976, v. 8, pp. 364–366.
39. **Bobleter O.** Erika Cremer 1900–1996. A 96 Year Life of Research // Chromatographia, 1996, v. 43, pp. 581–582.
40. **Berezkin V.G., Gavrichev V.S., Kolomiets L.N. and etc.** Gas chromatography in petrochemistry. Moscow, Nauka Publ., 1975.
41. **Yashin Ya., Vedenin A., Yashin A.** 60 years of chromatographic instrumentation. Analitika – Analytics, 2016, v. 27, no. 2, p. 84–99.
42. **Yashin Ya.I.** 40 years of gas chromatographic instrumentation (1955 - 1995). Zhurnal analiticheskoi khimii – Journal of Analytical Chemistry, 1998, v. 53, no. 1, pp. 7–19.
43. **Baum E.A.** A new educational paradigm of practice-oriented teaching of the history of chemistry in universities: the experience of the Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University. Analitika – Analytics, 2020, v. 10, no. 2, pp. 162–171.
44. **Karpov V.P.** Oil and gas in the industrial policy of the USSR (Russia). Vestnik Nizhnevartovskogo gosudarstvennogo universiteta – Bulletin of Nizhnevartovsk State University, 2010, no. 4, pp. 75–88.
45. **Berezkin V.G., Lipavskii V.H., Sokolin G.F.** Industrial chromatographs in in oil refining and petrochemistry. Moscow, TsNIITENEFTEKhim Publ., 1976, p. 3.
46. **Anisimov, A.F., Vainberg I.B. and etc.** Industrial gas chromatographs developed by SKB ANN. Gas chromatography (Proceedings of the Second All-Union Conference). Moscow, Nauka Publ., 1964, pp. 355–366.
47. The nomenclature list of control and automation tools developed by SKB-ANN Gos. com. Council of Ministers of the USSR for the fuel industry. 2nd ed., Rev. and add. Moscow, 1962.

Волокна из углеродных нанотрубок меняют мир

Волокна углеродных нанотрубок, производимые в университете Райса (США, штат Техас), прочнее кевлара (очень прочное пара-арамидное волокно), а их проводимость постоянно растет. Исследователи из лаборатории химии и биомолекулярной инженерии Райса сообщили о разработке самых прочных проводящих волокон из длинных углеродных нанотрубок, полученных с помощью метода мокрого прядения.

Известно, что в течение почти двух десятилетий прочность волокон углеродных нанотрубок удвоилась. Лабораторные нитевидные волокна с десятками миллионов нанотрубок в поперечном сечении изучаются и используются в медицине для лечения сердечно-сосудистых заболеваний, в качестве электрических интерфейсов «мозг – компьютер», в кохлеарных нейроимплантатах, гибких антеннах, а также для автомобильных и аэрокосмических приложений.



Гибкие волокна Райса имеют предел прочности на разрыв 4,2 ГПа (гигапаскалей) по сравнению с 3,6 ГПа для кевларовых волокон. Волокна состоят из длинных нанотрубок с высокой кристалличностью; то есть регулярных массивов колец из атомов углерода с небольшим количеством дефектов. Кислый раствор, используемый в процессе Райса, также помогает уменьшить количество примесей, которые могут влиять на прочность волокна, и улучшает металлические свойства нанотрубок за счет остаточного легирования. Длина или соотношение сторон нанотрубок – характеристика, которая определяет свойства волокон.

Удельная электрическая проводимость волокон увеличена до 10,9 МСм / м, преодолев порог в 10 МСм / м, т. е. при нормировании на вес волокна достигает значений 80% по отношению к проводимости меди. Фактически, это выше, чем у платиновой проволоки, а теплопроводность волокна лучше, чем у любого металла и синтетических волокон, за исключением волокон из пекового графита.

Цель ученых – создать эффективное и дешевое производство высококачественных волокон для применения в промышленности. Обработка раствора аналогична той, которую используют при производстве других видов волокон, включая кевлар, поэтому фабрики могут использовать новые процессы без значительного переоборудования.

«Есть мнение, что углеродные нанотрубки никогда не смогут обладать всеми свойствами, о которых люди мечтали на протяжении десятилетий, – утверждает руководитель группы. – Но мы добиваемся улучшения результатов из года в год. Это непросто, но мы все еще верим, что эта технология изменит мир».

По материалам: https://www.sciencedaily.com