

Bronisław K. GŁÓD¹, Marian KAMIŃSKI²

¹Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii,
Wydział Nauk Ścisłych, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach,
ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce

e-mail: bkg@onet.eu, URL: <http://dach.ich.uph.edu.pl>

²Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny,
Politechnika Gdańska, 80-233 Gdańsk, ul. G. Narutowicza 11/12
e-mail: mknij@chem.pg.gda.pl

CAMERA SEPARATORIA, czyli krótka historia nauki o rozdzielaniu i uzasadnienie tytułu nowego czasopisma

**CAMERA SEPARATORIA: short history of the separation
science and ground for a new journal name**

Streszczenie: *Od niedawna nauka o rozdzielaniu wyodrębniła się w odrębny dział nauki, mocno powiązany z techniką i technologią rozdzielania. W pracy przedstawiono krótką historię ich rozwoju oraz szczegółowy podział. W następnym numerze zamierzamy przedstawić wkład Polaków w ich rozwój.*

Abstract: *Recently, the separation science has been risen (created). It is strongly associated with the technique as well as technology of separation. The paper presents a brief history of their development and a detailed division on the different sections and techniques. In the next issue we intend to present a contribution to the Polish scientists in their development.*

1. ROZDZIELANIE – techniki i metody rozdzielania (SEPARATION – techniques and methods of separation)

Rozdzielanie jest najstarszą grupą operacji jednostkowych, stosowanych na różnych polach działalności człowieka, począwszy od zbierania i segregacji żywności, poprzez prymitywną metalurgię, różne procesy wytwarzania w okresie manufaktury i kolejno, w okresie technicznej działalności ludzkości, w tym w chemii (początkowo w alchemii). Odwiewanie (do oczyszczania ziarna) stosowane już było w starożytnym Egipcie czy Chinach. Bardzo podobne konstrukcyjnie urządzenia są stosowane do chwili obecnej.



Rys. 1. Odwiewanie ziarna w starożytnym Egipcie i Chinach
 Fig. 1. Grain sifting (cleaning) in the ancient Egypt and China

Operacje i techniki rozdzielania stanowią obecnie odrębną dziedzinę wiedzy, której podstawy teoretyczne opierają się na fizyce, fizykochemii i chemii. Znajdują bardzo liczne zastosowania zarówno w skali masowej (np. w technologii rafinacji ropy naftowej, petrochemii, technologii chemicznej, technologii żywności), jak i w mniejszej skali (w biotechnologii, biochemii), a także na znacznie mniejszą skalę, a czasem w skali mikro- (w analizie klinicznej, chemicznej, technicznej, czy przemysłowej). Do nauki o rozdzielaniu należy zaliczyć następujące grupy operacji i/lub technik rozdzielania: adsorpcja - desorpcja, absorpcja - desorpcja, odparowanie w wielostopniowych bateriach wyparnych, czy odparowanie próżniowe, suszenie i osuszanie, sublimację i liofilizację (odparowanie przy niskiej prężności pary wodnej, w warunkach sublimacji fazy stałej), różne techniki destylacji i rektyfikacji (frakcjonowanej destylacji), ekstrakcję ciecz - ciecz, a także ciecz - ciało stałe, rozdzielanie sitowe i analizę sitową, wszelkiego typu chromatografie kolumnowe, cienkowarstwowe w różnej skali i metodologii realizacji, wytrącanie i roztwarzanie, sedymentację, dekantację (rozdzielanie materiałów ziarnistych na drodze zróżnicowania prędkości sedymentacji w płynie), elutriację (rozdzielanie na drodze zróżnicowania prędkości przepływu płynu, najczęściej gazu w warunkach fluidyzacji), odwiewanie (należące do najprostszej postaci elutriacji), flokulację (koloidów i rozdzielanie zawiesiny od cieczy), demistry (osuszanie par), techniki elektroforezy, elektroosadzania, ewaporacji (parowania poprzez przegrodę porowatą, albo membranę nieporowatą), techniki zwykłej i tzw. pseudo-filtracji (filtracja zwykła zawiesin oraz mikro-, ultra- i nanofiltracja, zaliczane są do tzw. technik membranowych), osmozę, odwróconą osmozę, elektroosmozę, dializę, elektrodializę, flotację,

frakcjonowane wymrażanie, krystalizację i rekrytalizację, nebulizację i rozdzielanie powstałej mgły od gazu nebulizującego, rozdzielanie magnetyczne, rozdzielanie strefowe, frakcjonowane, wirowanie w wirówce lub ultrawirowanie, rozdzielanie w cyklonach, czy hydrocyklonach, zatężanie podczas wypieniania, rozdzielanie dyfuzyjne, w tym od U^{235} do U^{238} , i inne.

Do najważniejszych technik i metod rozdzielania, które znalazły zastosowania w analityce, zalicza się przede wszystkim różne techniki i metody chromatografii, a także:

- rozdzielanie w polu sił - FFF (ang. *Field Flow Fractionation*),
- analizę wstrzykowo-przepływową - FIA (ang. *Flow Injection Analysis*),
- analizę w ciągłym przepływie - CFA (ang. *Continuous Flow Analysis*),
- hydrochromatografię,
- spektrometrię mas (MS).
- spektrometrię ruchliwości jonów (TOF),
- chromatografię w przeciwapływie (CCC),
- elektrochromatografię (EI-Chr),
- elektroforezę żelową (GE) i kapilarną (CE),
- izotachoforezę (ITF),
- elektroogniskowanie (EI-F),
- chromatografię elektrokinetyczną (Ec-Chr).

Techniki rozdzielania znajdują szerokie zastosowanie nie tylko w analityce, ale także mają ogromne znaczenie dla przygotowania próbki do analizy. Na większą skalę stosowane są jako techniki wstępnego przygotowania wsadu do syntez lub do rozdzielania na skalę procesową. Anality (grupy analitów) izolowane są z (i) próbek stałych w postaci zawiesiny, (ii) dwufazowego układu niemieszających się płynów, (iii) zawiesiny ciała stałego w cieczy lub (iv) trójfazowych układów (gaz – ciecz / gaz niemieszający się lub gaz – ciecz – ciało stałe). Zalicza się do nich m.in.:

- ekstrakcję za pomocą strumienia gazu,
- ekstrakcję za pomocą cieczy,
- ekstrakcję za pomocą płynu w stanie nadkrytycznym (SFE),
- techniki destylacji zawiesiny,
- ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta,
- ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą ultradźwiękami (UAE),
- przyspieszoną ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika (ASE),
- ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym (MAE),
- ekstrakcję do pojedynczej kropli (SDE),
- ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika z próbki zmieszanej z wypełniaczem (MSPD).

Techniki chromatografii można podzielić ze względu na:

1. Stosowaną fazę ruchomą:

- chromatografię gazową (GC),
- chromatografię cieczową (LC),
- chromatografię z płynem w stanie nadkrytycznym (SFC).

2. Skalę operacji rozdzielania:

- chromatografię analityczną, w tym z kolumnami *klasycznymi* ($d_c = 2 \text{ mm} \div 4,6 \text{ mm}$), mikropakowanymi ($d_c = 2 \text{ mm} \div 0,5 \text{ mm}$) i pakowanymi, albo niepakowanymi kolumnami kapilarnymi ($d_c = 0,53 \text{ mm}$, $0,32 \text{ mm}$ i $0,25 \text{ mm}$),
- chromatografię w skali semipreparatywnej i preparatywnej (kolumny o średnicy w zakresie d_c od 6 mm do ok. 25 mm),
- chromatografię w skali procesowej (przemysłowej), kolumny w zakresie od 25 mm do nawet 5 m).

3. Technikę wprowadzania analizowanej próbki / wsadu (w postaci roztworu mieszaniny rozdzielanych substancji):

- **Analiza czołowa.** W tej technice *próbki / wsadu* w postaci mieszaniny rozdzielanych składników dodaje się do fazy ruchomej stosowanej następnie do rozwijania chromatogramu. W wyniku tego sygnały poszczególnych składników eluowanych coraz później dodają się, kolejno do siebie i otrzymujemy chromatogram w postaci charakterystycznej wznoszącej się krzywej schodkowej.
- **Analiza elucyjna.** *Próbka / wsad*, korzystnie o małej objętości, wprowadzana jest do kolumny w postaci wąskiej strefy, korzystnie o prostokątnym profilu i jest eluowana. Kolumna, albo cienka warstwa, wypełnienia jest przemywana eluentem o stałym lub zmiennym składzie (LC) lub fazą ruchomą o stałej lub zmiennej temperaturze (GC) lub o stałym lub zmiennym ciśnieniu i/lub temperaturze (SFC). Obecnie jest to najczęściej stosowana technika wprowadzania *próbki/wsadu* i rozdzielania składników.
- **Rugowanie** (ang. *displacement*). W tej technice skład fazy ruchomej przed i za *próbką/wsadem* jest różny. Eluent o niskiej sile elucji zostaje zastąpiony eluentem o wysokiej sile elucji. Faza ruchoma wprowadzana do kolumny za strefą rozdzielania składników zawiera składnik mający duże powinowactwo (większe od ostatniego z rugowanych składników) do fazy stacjonarnej i przyspieszający przez to elucję składników. Składniki są wzajemnie rugowane tym wcześniej, im mniejsze jest powinowactwo sorpcyjne pozaskładnikowe do powinowactwa sorbentu. W chromatografii w skali preparatywnej albo procesowej do *próbki/wsadu* dodaje się, czasem dodatkowo, składnika (o dużym stężeniu), będącego cieczą eluowaną między rozdzielanymi składnikami.

4. Postać sorbentu fazy stacjonarnej:

- kolumnowa,
- planarna, bibułowa (w tym krążkowa) lub cienkowarstwowa (TLC), w tym dwuwymiarowa (2D-TLC) i nadciśnieniowa (OVP-TLC lub OP-TLC).

5. Sposobu analizowania próbki:

- ługowanie rozdzielonych składników z części złoza kolumny albo z części cienkiej warstwy umieszczonej w oddzielnej kolumnie,
- zbieranie eluatu (fazy ruchomej opuszczającej kolumnę) do oddzielnych pojemników i poddawanie ich osobnej analizie chemicznej,

- detekcja ciągła (detektor albo kilka detektorów przyłączonych bezpośrednio do wylotu kolumny).

6. Stosunek polarności fazy ruchomej do stacjonarnej:

- normalne układy faz (NP, HILIC),
- odwrócone układy faz (RP - *Reversed Phase*).

7. Podział chromatografii ze względu na mechanizm retencji:

- adsorpcyjna (w tym, z hydrofobową fazą stacjonarną),
- podziałowa,
- jonowymienna (w tym jonowa),
- wykluczania sterycznego (wykluczania, zwana też filtracyjną, sitową, ekskluzywną, permeacyjną, żelową),
- jonowo-wykluczająca (IExC),
- jonowo-asocjacyjna (par jonowych, ang. *IPC – Ion Par Chromatography*),
- z zastosowaniem związków kompleksowych, chelatowych, inkluzyjnych,
- powinowactwa (*AC - Affinity Chromatography*),
- micelarna (*MLC - Micellar Liquid Chromatography*),
- immunochromatografia,
- elektrochromatografia,
- wymiany ligandów (m.in. sorpcja na związanych metalach),
- ekstrakcyjna (podziałowa faz odwróconych),
- solubilizacyjna.

8. Stosowane ciśnienie:

- niskociśnieniowa (z grawitacyjnym przepływem cieczy lub nadciśnieniem do ok. 2 bar),
- średnociśnieniowa (ok. 25 – 150 bar),
- wysokociśnieniowa (wysokosprawna, 400 – 1000 bar).

9. Parametr kontrolujący przepływ fazy ruchomej:

- ciśnienie,
- szybkość przepływu.

10. Stan skupienia fazy stacjonarnej, chromatografia w układzie:

- ciecz – ciało stałe (L – S),
- ciecz – ciecz (L – L),
- ciecz – żel (L – G),
- gaz – ciało stałe (G – S),
- gaz – ciecz (G – L),
- ciecz w stanie nadkrytycznym – ciało stałe (SF – S),
- ciecz w stanie nadkrytycznym – ciecz (SF – L).

11. Średnica kolumn:

- kapilarna (otwartokolumnowa i pakowana, $dc \leq 500 \mu\text{m}$),
- mikrokolumnowa ($dc = 0.5 \div 1 \text{ mm}$),
- minikolumnowa ($dc = 1 \div 4 \text{ mm}$),
- klasyczna ($dc = 4 \div 6 \text{ mm}$),
- semipreparatywna (kilka do kilkunastu milimetrów),
- preparatywna (o średnicy od kilku do kilkudziesięciu centymetrów),
- przemysłowa (o średnicy powyżej metra).

Pokrewnymi do chromatografii są techniki elektroforetyczne:

- 1) elektroforeza planarna (frontalna lub elucyjna),
- 2) elektroforeza tubularna (frontalna lub elucyjna),
- 3) izotachoforeza,
- 4) ogniskowanie izoelektryczne,
- 5) bloty,
- 6) chromatografia elektroosmotyczna na kolumnach HPLC,
- 7) elektroforeza kapilarna,
 - kapilarna elektroforeza strefowa (CZE),
 - micelarna chromatografia elektrokinetyczna (MEKC),
 - elektrochromatografia kapilarna (CEC).

Do technik rozdzielania zalicza się również niektóre metody elektrochemiczne, w których reakcja elektrodowa przebiega przy niezerowym prądzie Faraday'a, czyli z przyłożonym do elektrod napięciem z zewnętrznego źródła prądu:

- 1) kulometria, elektrogravimetria – elektroliza w całej masie roztworu,
- 2) polarografia stałoprądowa, zmiennoprądowa, pulsowa, różnicowa,
- 3) woltamperometria, woltamperometria cykliczna, z zatężaniem,
- 4) amperometria,
- 5) elektrodyka z niestacjonarnym procesem elektrodowym (chronoamperometria, chronopotencjometria, polarografia, woltametria),
- 6) ze stacjonarnym procesem elektrodowym (woltametria w warunkach kontrolowanej konwekcji, miareczkowanie amperometryczne z dwiema elektrodami wskaźnikowymi, potencjometria z elektrodą polaryzowaną prądem stałym).

2. CAMERA SEPARATORIA – źródłosłów (CAMERA SEPARATORIA – *the source of the name*)

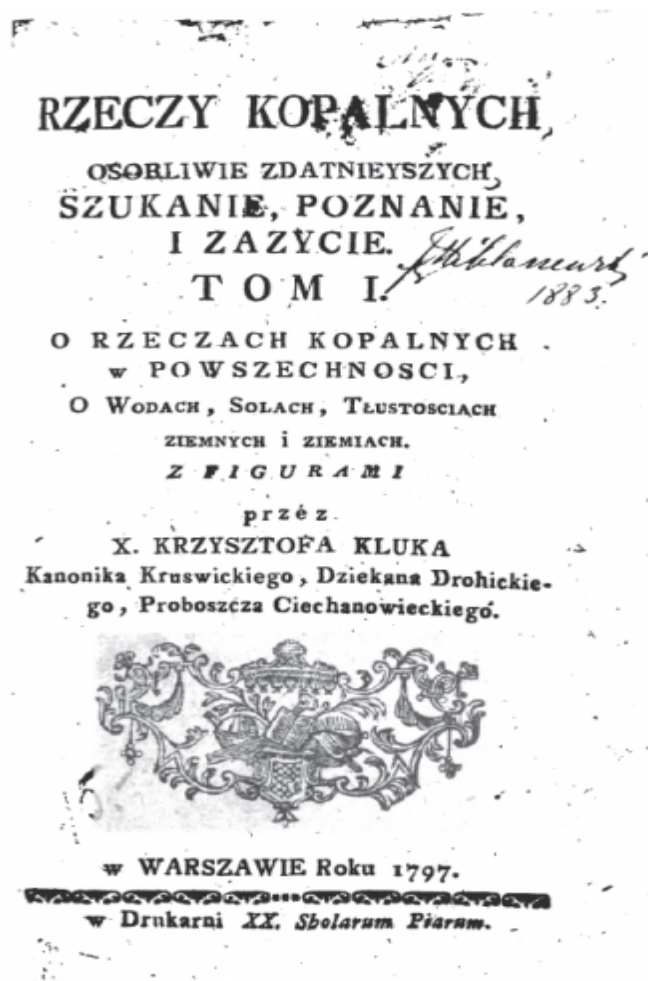
Początki nauk przyrodniczych w Polsce datują się na pierwszą połowę XVI wieku. Przede wszystkim należy tu wymienić prace Mikołaja Kopernika z astronomii, ale także i z matematyki (trygonometrii), ekonomii czy innych prac np. dotyczących zielarstwa. Wcześniej pojawiły się pierwsze polskie podręczniki matematyki Tomasza Kłosa, Bernarda Wojewódki i Stanisława Grzebskiego. Z kolei Stefan Falimirz, botanik i lekarz wojewody podolskiego Jana Tarczyńskiego, jest autorem pierwszego (1534) polskiego zielnika.

W tym czasie obserwuje się również rozkwit górnictwa i hutnictwa w Polsce. Zwłaszcza produkcja srebra wymagała rozwoju sztuki probierczej, którą nazwać można pierwociną chemii analitycznej i/lub nauki o rozdzielaniu. To spowodowało rozwój chemii i/lub alchemii. Pierwszym państwowym laboratorium chemicznym (i alchemicznym) była powołana do życia przez króla Zygmunta I Starego w 1517 r. na rynku w Krakowie Komora Górnicza (Pobiernicza) i związana z nią **Camera Separatoria**. Rozwijana była *nauka o rozdzielaniu*. Rozdzielano w niej złoto od srebra, oczyszczano siarkę, rtęć, antymon, glejte (tlenek ołowiu) i ołów. Ponadto wytwarzano w niej kwas azotowy, siarkowy, saletrę, wodę królewską etc. Jej dyrektorem został krakowski

mieszczanin Kasper Ber, słynny budowniczy kopalń i hut w Polsce i na Węgrzech, wspólnik Jana Turzona, który studiował we Florencji i Wenecji. Rudę do przerobu dostarczano z kopalni w Rabsztynie, Tarnowskich Górach oraz Olkusa. Srebro uzyskiwano z rud ołowiu. Srebro i złoto z rud miedzi w Mogile.

O dokładności badań w niej przeprowadzanych świadczy stały skład poszczególnych egzemplarzy ówczesnych monet. Na naukę sztuki probierczej przyjeżdżali do Bera uczniowie z całej centralnej Europy. Jego syn Krzysztof zarządzał hutami na Śląsku i kopalnią złota w, *nomen omen*, Złotym Stoku. Drugi syn Marcin był opatem klasztoru w Czerwonym Klasztorze. Ponadto był autorem szeregu pism alchemicznych. Przyczyniło się to do złej sławy otaczającej klasztor, słynący sztuką czarnoksiężką.

Nauka o rozdzielaniu utożsamiana była niekiedy z całą chemią. Świadczy o tym fragment *tego uczy Chimia, albo właściwie Ars separatoria* z wydanej w 1797 r. książki ks. Krzysztofa Kluka (rys. 2), polskiego przyrodnika z Ciechanowca (Podlasie).



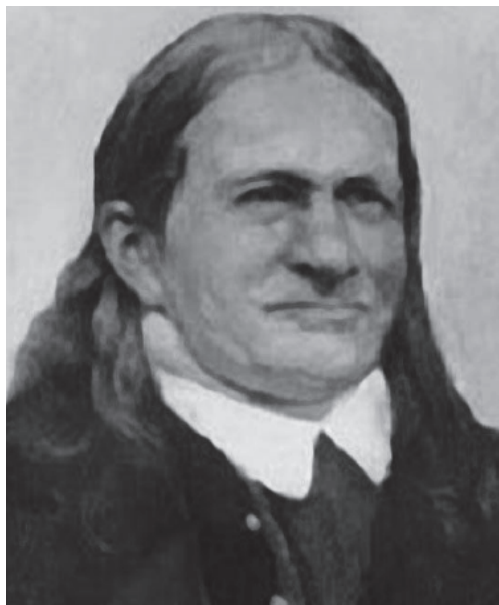
33 Z wymiarkowania, iakie rzeczy są spo-
 ione, i wiele ktorey iest, wypada potrzeba umie-
 iętności czystego i pożytecznego rzeczy kaźdey
 oddzielania. Tęgo uczy *Chimia*, albo właściwie
Ars separatoria. W tym względzie wielorakie
 są dzieła, a między temi: *imo. Stahl Chimia*
rationalis & experimentalis zdo. Gellert Anfangs-
gründe zur Metallurgischer Chymie.

Rys. 2. Strona tytułowa i fragment książki X. Krzysztofa Kluka „Rzeczy kopalnych osobliwie
 zdutniejszych szukanie, poznanie i zażycie”

Fig. 2. The title page and a fragment of a book by Krzysztof Kluk

3. Krótka historia chromatografii i pokrewnych technik rozdzielania (*The short history of chromatography and related techniques of separation*)

Prekursorem chromatografii jest Friedlieb Ferdinand Runge (1795-
 -1867) (rys. 3). Wykładał m.in. technologię chemiczną na Śląskim Uniwersy-
 tecie im. Fryderyka Wilhelma (obecnie Uniwersytet Wrocławski). Jego doro-
 bek obejmuje prace z różnych działów chemii organicznej. W 1850 r. ukaza-
 ły się dwie jego książki o chromatografii bibułowej.



Rys. 3. Friedlieb Ferdinand Runge (1795-1867)

Fig. 3. Friedlieb Ferdinand Runge (1795-1867)

Za twórcę chromatografii uważa się powszechnie Michaiła Siemionowicza Cwieta (1872-1919) (rys. 4) [1, 2]. Można go uznać za pełnego Europejczyka. Był on Rosjaninem urodzonym we Włoszech, studiował w Szwajcarii, najśłynniejsze prace opublikował pracując w Warszawie, gdzie zmuszony został przez władze carskie do przeniesienia się. Żoną jego była Helena Trusiewicz, nauczycielka liceum siedleckiego, a następnie pracownica BUW. Rozdzielanie chromatograficzne odkryte przez niego zastało w 1903 roku. Początkowo pracował na Wydziale Botaniki Uniwersytetu Warszawskiego (rys. 5), a następnie



Rys. 4. Michaił Siemionowicz Cwiet (1872-1919)
Fig. 4. Mikhail Tsvet (1872-1919)



Rys. 5. Budynek główny Uniwersytetu Warszawskiego w 1902 r., w którym znajdowało się laboratorium Cwieta (obecnie znajduje się tam tablica pamiątkowa wmurowana w roku 2004 w 100-lecie odkrycia)

Fig. 5. The main building of the Warsaw University in 1902., including a Tsvet laboratory (currently there is a plaque embedded in 2004, the 100th anniversary of the discovery)

na Politechnice Warszawskiej. Pewnego razu chciał oczyścić wyciągi roślinne na szklanej kolumnie wypełnionej sproszkowaną kredą. Ze zdziwieniem stwierdził, że kolumna została zabarwiona na różnokolorowe pasma. W ten sposób dokonał pierwszego w historii rozdzielania chromatograficznego pigmentów roślinnych, chlorofili, karotenów i karotenoidów. Technice tej nadał nazwę chromatografii, co po grecku oznacza malowanie kolorem. Przy okazji, jego nazwisko po rosyjsku oznacza właśnie kolor (barwę).

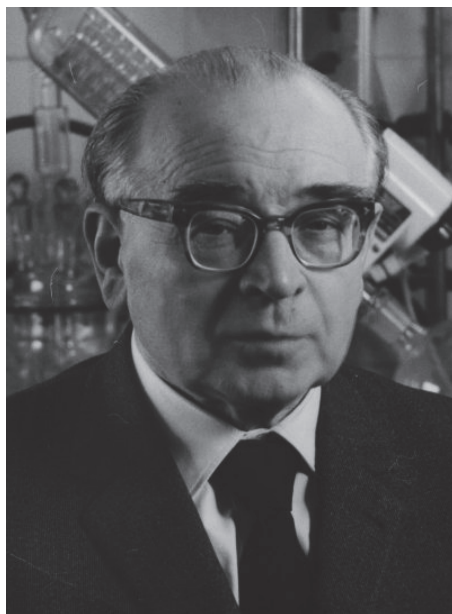
W książce Sakodyńskiego opisana jest ciekawa historia jakoby Cwiętowi najpierw wpadł kawałek szkolnej kredy do ekstraktu roślinnego z liści w eterze naftowym. Dzięki efektowi sił włoskowatych, wykorzystywanemu obecnie w chromatografii cienkowarstwowej, albo w tzw. *flush chromatography*, nastąpiła migracja słabo adsorbowanych karotenów wzdłuż kredy i na *fonicie elucji*, pojawiła się pomarańczowa barwa. Wtedy nappełnił kolumnę sproszkowaną kredą kolumnę.

Poniżej przedstawione zostały najważniejsze wydarzenia z nauki o rozdzielaniu:

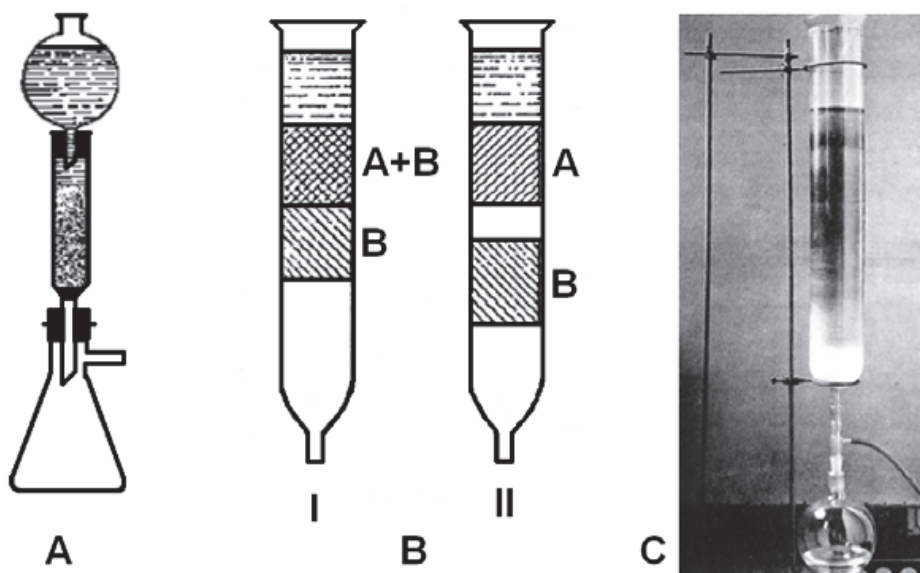
- | | |
|------------------|---|
| XV w. – | – badanie złota metodą kupelacyjną (ogniową) |
| 1791 – Faraday | – prawa elektrolizy |
| 1841 – Fresenius | – schemat rozdzielania kationów (ze zmianami stosowany do dziś) |
| 1850 – Runge | – 2 książki na temat chromatografii bibułowej |
| 1852 – Quincke | – zjawiska elektrokinetyczne, potencjał przepływu |
| 1877 – Helmholtz | – budowa podwójnej warstwy elektrycznej |

- 1897 – Kohlraush – zależność między ruchliwością, a stężeniem jonów
- 1903 – Cwiet – początek chromatografii, rozdzielanie chlorofilu, karotenów i karotenoidów
- 1905 – Ramsey – rozdzielanie par i gazów
- 1906 – Thomson – wyznaczenie m/z elektronu, spektrometr mas
- 1910 – Guoy-Chapman – budowa podwójnej warstwy elektrycznej
- 1911 – Wien – początki spektrometrii mas
- 1914 – Palmer – badania nad nowymi zastosowaniami chromatografii kolumnowej
- 1922 – Aston – spektrometria mas izotopów
- 1924 – Stern – budowa podwójnej warstwy elektrycznej
- 1931 – Kuhn i Lederer – zastosowania chromatografii
- 1938 – Izmailow i Schraiber – pierwsze zastosowania chromatografii cienkowarstwowej
- 1938 – Reichstein – analiza związków bezbarwnych
- 1941 – Martin i Synge – chromatografia podziałowa, opis teoretyczny i zastosowania
- 1947 – Martin i Synge – teoria chromatografii podziałowej
- 1908 – Smoluchowski – mechanizm efektów elektrokinetycznych
- 1910 – Grahame – budowa podwójnej warstwy elektrycznej
- 1939 – Svenson – elektroforeza strefowa i wypierania
- 1948 – Tiselius – nagroda Nobla za prace nad elektroforezą
- 1950 – Horward i Martin – chromatografia faz odwróconych w układach ciecz – ciecz (metanol – woda / n -oktanol)
- 1951 – Martin i Synge – chromatografia gazowa (nagroda Nobla)
- 1952 – Alma – elucja gradientowa
- 1953 – Wheaton i Bauman – chromatografia jonowo-wykluczająca
- 1955 – Kemula (rys. 6) – detekcja elektrochemiczna
- 1958 – Stahl – monografia o chromatografii cienkowarstwowej
- 1958 – Stein i Moore – automatyczna analiza aminokwasów
- 1958 – Hjerten – analityczne zastosowanie elektroforezy (rurki 1 mm)
- 1959 – Porath i Flodin – zastosowanie miękkich żeli polidekstranowych
- 1962 – Moore – sztywne żywice polistyrenowe
- 1964 – Giddings – klasyczna książka *Dynamics of Chromatography: Principles and Theory* dotycząca teorii dyspersji stref w chromatografii
- 1967 – Huber i Hulman – szybka chromatografia podziałowa (HPLC)
- 1969 – – utworzenie *Journal of Chromatography*
- 1969 – Virtanen – elektroforeza kapilarna (kapilary szklane 200 μm)
- 1970 – Everaerts – izotachoforeza kapilarna (PTFE 0,5 mm)
- 1973 – Stein i Moore – nagroda Nobla za prace nad chromatografią cieczową

- | | |
|---------------------------|--|
| 1981 – Small | – chromatografia jonowa |
| 1981 – Jorgenson i Lukacs | – elektroforeza kapilarna |
| 1984 – Terabe | – micelarna chromatografia elektrokinetyczna |
| 1985 – Hillenkamp, Karas | – MALDI TOF |
| 1989 – Dehmelt, Paul | – kwadropolowa pułapka jonowa |
| 2002 – Fenn | – elektrorozpylanie w MS |

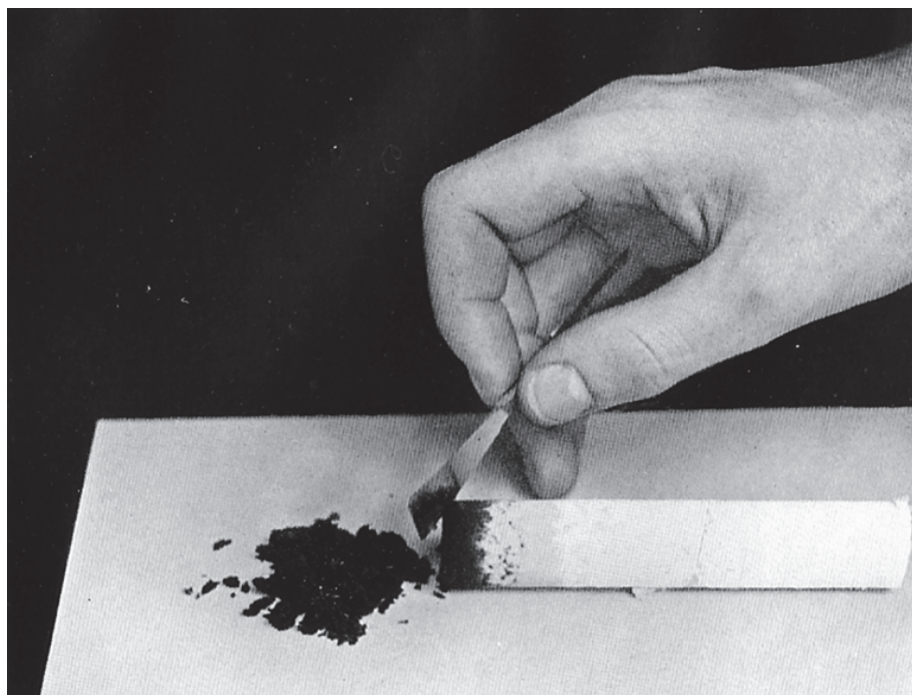


Rys. 6. Wiktor Kemula (1902-1985)
 Fig. 6. Wiktor Kemula (1902-1985)



Rys. 7. Schemat prostego układu chromatograficznego
 Fig. 7. A simple chromatographic system

Pierwsze chromatografy składały się po prostu z rurki szklanej (zwanej kolumną chromatograficzną) z usypaną w jej wnętrzu fazą stacjonarną (złożem chromatograficznym), skonsolidowaną z zastosowaniem wibracji i innych oddziaływań mechanicznych na kolumnę w czasie jej wypełniania. Ciecz (faza ruchoma lub eluent) przepływała przez kolumnę grawitacyjnie (rys. 7.A) bez przyłączenia próżni do bocznego króćca butli Woolfa, ewentualnie pod niewielkim nadciśnieniem gazu obojętnego nad lustrem cieczy (do 2 bar). Już Cwiet wprowadził nadciśnienie gazu obojętnego (z przyłączeniem nadciśnienia gazu do króćca nad kolumną). Później wprowadzono możliwość przyspieszenia procesu poprzez podciśnieniowe zaciąganie fazy ruchomej (rys. 7.A) z przyłączeniem próżni do bocznego króćca butli Woolfa (rys. 7.C). Eluat (faza ruchoma po opuszczeniu kolumny chromatograficznej) zbierana była w małych pojemniczkach (kolekcja frakcji) i poddawana analizie chemicznej, fotometrycznej itp. w celu określenia składu próbki (otrzymania chromatografu). Często stosowane było również wypychanie złoża z kolumny, jego rozdział na fragmenty (rys. 8.), a następnie (po wypełnieniu dodatkowych kolumnienek) elucja poszczególnych składników mieszaniny silnym eluentem. W latach pięćdziesiątych XX wieku pojawiła się możliwość detekcji próbki w trakcie przebiegu procesu chromatograficznego z zastosowaniem detektora przepływowego, fotometru, konduktometru, potencjometru itp.



Rys. 8. Rozdzielanie złoża wypchniętego z kolumny na strefy [3]

Fig. 8. Separation of the bed draw out from the column, on zones [3]

Przez następne lata chromatografia była nieco zapomniana, gdyż uważano ją za bardzo pracochłonną i długotrwałą. Z nielicznych autorów publikujących w tym czasie wymienić można: Ramsey'a (1905, rozdział par i gazów, czyli pierwsze zastosowanie chromatografii gazowej), Palmera

(1914, zastosowania do oznaczania karotenoidów w tłuszczach) oraz Kuhna i Lederera (1931, zastosowania do badań nad ksantofilami), Izmailowa i Schraibera (1938, chromatografia cienkowarstwowa), Reichsteina (1938, oznaczanie związków bezbarwnych, steroidów) czy też Tiseliusa (nagroda Nobla w 1948 roku za prace nad elektroforezą). Większe zainteresowanie chromatografią datuje się od prac Martina i Synge' z 1941 roku o chromatografii podziałowej i z 1947 roku o teorii chromatografii oraz Horwarda i Martina z 1950 roku o chromatografii faz odwróconych. Prawdziwy przełom został jednak dokonany w 1951 roku przez Martina i Synge po wprowadzeniu chromatografii gazowej. Za prace te zostali oni uhonorowani nagrodą Nobla. Od tego momentu datuje się szybki rozwój chromatografii gazowej jako nowoczesnej, szybkiej i sprawnej techniki rozdzielania i analizy. Chromatografię cieczową w dalszym ciągu tradycyjnie uważano za mało skuteczną i długotrwałą. Do najważniejszych prac publikowanych w tym okresie należą: Alma (1952) o gradiencie elucji, Wheatona i Baumana (1953) o chromatografii jonowo-wykluczającej, Kemuli (1955) o detekcji elektrochemicznej, Stahla (1958) monografia o chromatografii cienkowarstwowej, Steina i Moore'a (1958) o automatycznej analizie aminokwasów, Hjertena (1958) o elektroforezie, Poratha i Flodina (1959) o zastosowaniu miękkich żeli polidekstranowych w chromatografii żelowo-permeacyjnej oraz Moore'a (1962) o sztywnych żywicach polistyrenowych. W latach sześćdziesiątych ukazały się również dwie klasyczne książki Giddingsa o teorii chromatografii cieczowej. W książkach tych zebrano w jedną spójną całość dotychczas znane prace teoretyczne opisujące tę technikę. Teoria chromatografii cieczowej oparta została na rozwiniętej wcześniej teorii chromatografii gazowej oraz efektywnym zastosowaniu teorii procesów stochastycznych.

Przełom w chromatografii cieczowej nastąpił po 1967 roku, kiedy to Huber i Hulsman opisali szybką chromatografię podziałową. Okazało się bowiem, że po wymuszeniu przepływu wysokim ciśnieniem i zastosowaniu złożeń o małych średnicach cząsteczek można uzyskać szybkie rozdzielania charakteryzujące się wysoką sprawnością. Stąd pochodzi nazwa techniki - wysokosprawna chromatografia cieczowa. Obecnie używa się akronium **HPLC**. Pochodzi on od angielskiego *High Pressure Liquid Chromatography* lub *High Performance Liquid Chromatography*, choć niektórzy wywodzą go od „*High Price Liquid Chromatography*”. W 1969 roku *Journal of Gas Chromatography* został przemianowany na *Journal of Chromatography*. W chwili obecnej jest to jedno z największych czasopism naukowych świata (dwie sekcje, abstrakty, seria konferencyjna oraz monograficzna *Journal of Chromatographic Library*). W 1973 roku Stein i Moore otrzymali nagrodę Nobla za prace w dziedzinie chromatografii cieczowej. W 1981 roku Small opisał chromatografię jonową. Przez lata osiemdziesiąte była to najintensywniej rozwijająca się technika chromatograficzna. W tym samym roku Jorgenson i Lukacs opisali po raz pierwszy elektroforezę kapilarną. Jest to w chwili obecnej jedna z najdynamiczniej rozwijających się technik rozdzielania oraz metod chemii analitycznej.

W Polsce chromatografia cieczowa, a następnie gazowa znalazły także duże zainteresowanie. Możemy pochwalić się wieloma publikacjami mającymi istotne znaczenie dla rozwoju teorii, zastosowań, a także prac dydaktycznych wyposażenia do chromatografii cieczowej i gazowej. Polski wkład w rozwój chromatografii będzie przedmiotem artykułów w kolejnym numerze naszego czasopisma *Camera Separatoria*.

4. CAMERA SEPARATORIA – zakres i tematyka nowego czasopisma (*Camera Separatoria – scope of the new Journal*)

Trzymają Państwo właśnie w ręku pierwszy numer nowego czasopisma pod nazwą *Camera Separatoria*. Powyżej wyjaśniono, skąd wzięta się ta nazwa i jakie grupy oraz metody można zaliczyć do technik i metod rozdzielania. Opisano też nieco dokładniej techniki i metody sorpcji oraz chromatografii, stanowiące już obecnie ogromną grupę technik i metod rozdzielania. Celem niniejszego nowego czasopisma, wydawanego z „premedytacją” w języku polskim, jednak w ten sposób, aby czytelnik nie znający języka polskiego był w stanie poznać najważniejsze informacje zamieszczone w poszczególnych artykułach, w sposób podobny, jak czynią to na Dalekim Wschodzie, gdy czasopismo jest wydawane w języku narodowym.

Z drugiej strony, stosowanie w tym nowym czasopiśmie naszego języka narodowego uważamy za potrzebne, aby można było ugruntowywać i rozszerzać nasze polskie słownictwo w zakresie technik i metod rozdzielania, a także mieć łatwe odniesienie między terminami polsko- oraz angielskojęzycznymi dla tych samych określeń. Wyrażanie się w sprawach technicznych i naukowych w narodowym języku jest także bardziej precyzyjne niż w języku angielskim.

Redakcja *Camera Separatoria* ma nadzieję, że dzięki takiej jego formule, a także dzięki ogromnej ciągle jeszcze potrzebie dalszego rozwoju technik i metod rozdzielania oraz ich zastosowań separacyjnych czasopismo znajdzie szeroki krąg czytelników, a także szeroki krąg osób zainteresowanych publikacją wyników swych badań oraz osiągnięć technicznych w zakresie szeroko rozumianego rozdzielania składników i grup składników różnego rodzaju mieszanin, czemu przede wszystkim jest to czasopismo poświęcone. Jednak nie tylko temu. Uważamy za równie ważną możliwość wymiany poglądów i opinii dotyczących technik i metod rozdzielania, szczególnie w zakresie optymalizacji warunków. Niniejsze czasopismo powinno być też forum do tego rodzaju dyskusji i wymiany opinii.

Czasopismo postawiło sobie także zadanie propagowania w kraju, ale też na świecie, polskich odkryć i osiągnięć, które są niemałe w zakresie szeroko rozumianego rozdzielania. Jeśli ich nie będziemy propagowali, ulegną całkowitemu zapomnieniu. W następnych numerach ukażą się z pewnością interesujące artykuły na te tematy.

Literatura (Literature)

1. M.S. Tsvet, *Warsaw Soc. Nat. Sci., Biol. Sect.*, 14, No. 6 (1903).
2. M.S. Tsvet, *Ber. Deut. Bot. Ges.*, 24, 234, 316, 384 (1906).
3. T.J. Williams, *An Introduction to Chromatography*, Blackie, London 1949.