

Prof. univ. dr. Constantin MĂRUȚOIU
Dr. chim. Olivia Florena NEMEȘ
Conf. univ. dr. Cristian TIGAE

CROMATOGRAFIA DE LICHIDE
Investigarea operelor de artă

Coperta cărții

Dr. DAN GHEBAN

Imagine coperta I

Sf. Arhanghel MIHAIL

(icoană pictată pe lemn, colecție particulară)

Imagine coperta IV

Sf. Cuv. IOAN IACOB HOZEVITUL

(icoană pictată pe lemn, colecție particulară)

Prof. univ. dr. Constantin MĂRUȚOIU
Dr. chim. Olivia Florena NEMEȘ
Conf. univ. dr. Cristian TIGAE

CROMATOGRAFIA DE LICHIDE

Investigarea operelor de artă



Editura UNIVERSITARIA
Craiova, 2013

Referenți:
Prof.univ.dr. Alexandru Popescu
Prof.univ.dr. Cezar Spînu

Copyright © 2013 Universitaria
Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universitaria

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

MĂRUȚOIU, CONSTANTIN

Cromatografia de lichide : investigarea operelor de artă / Constantin Măruțoiu, Olivia Florena Nemeș, Cristian Tigae. - Craiova : Universitaria, 2013

Bibliogr.

ISBN 978-606-14-0777-4

I. Nemeș, Olivia Florena

II. Tigae, Cristian

543.544:7

1. ISTORIC

Condiția de bază a cromatografiei, în general, constă în prezența solidelor poroase cu o arie a suprafeței specifice foarte mare și numeroase centre active care posedă un înalt grad de afinitate cu moleculele și ionii cu care intră în contact.

Cea mai veche referire la absorbția materialelor poroase cu suprafață extinsă se regăsește în Biblie. Astfel, în Cartea a doua a lui Moise, „Ieșirea” (aprox. 1225 î.e.n.), Capitolul 15, Versetul 22-25 scrie: „Moise i-a ridicat apoi pe fiii lui Israel de la Marea Roșie și i-a dus în pustia Șur. Trei zile au mers ei prin pustie fără să dea de apă. Au ajuns apoi la Mara, dar n-au putut să bea apă din Mara, că era amară; iată de ce locul acela a fost numit Mara. Iar poporul murmura împotriva lui Moise și zicea: Ce vom bea? Atunci Moise a strigat către Domnul, iar Domnul i-a arătat un lemn; el l-a aruncat în apă, iar apa s-a îndulcit” [1].

Marah, unde acest eveniment ar fi avut loc, poate fi tradus ca „Izvorul amar” (de la ebraicul mara – amar). Astăzi este cunoscut faptul că gustul amar se datorează sărurilor amare (sulfat de magneziu $MgSO_4 \cdot 7H_2O$).

În jurul anului 330 î.e.n. Aristotel (384-322 î.e.n.) recomanda transformarea apei de mare în apă potabilă prin filtrarea prin anumite tipuri de soluri. Aceste evenimente

considerate minuni au fost recunoscute la mijlocul secolului 19 ca fiind procese de schimb ionic, fiind investigate științific.

Descoperirea schimbătorilor de ioni poate fi atribuită muncii efectuate de cercetătorii englezi H. S. Thompson (agricultor), J. Spence (farmacist) și J. T. Way (chimist agricol) pe la 1850 [2-4].

În preajma anului 50 î.e.n., G. P. Plinius Secundus a utilizat porozitatea și efectul capilar al unei substanțe (analiza capilară) și a fost primul care a descris această reacție. El a detectat sulfatul de fier II folosind papirus impregnat cu extract de ghindă (*Naturalis historiae*). Această reacție veche de 2000 de ani stă încă la baza obținerii cernelurilor bazate pe complecși de fier, din cauza stabilității culorii.

În 1856, A. Leonhardt a înlocuit funinginea cu acid sulfonic indigo. În acest fel el a produs prima cerneală stabilă bazată pe acid galic și o sare de fier, care putea fi folosită în stilouri [5].

Hugo Schiff (1834 – 1915) a fost primul care a folosit o reacție pe hârtie de filtru pentru identificarea chimică a unei substanțe. El a adăugat picături de urină pe o hârtie de filtru impregnată cu carbonat de argint. O pată maro – argint elemental – indica prezența acidului uric.

Christian Friedrich Schönbein (1799 – 1868) a descris complet acest tip de reacție, spot test în 1861 folosind hârtie de filtru ca mediu de reacție. El a demonstrat că apa forma un front avansat în fața substanțelor dizolvate. El a mai demonstrat că substanțe diferite se ridică la înălțimi diferite dacă soluția apoasă este aplicată pe hârtie de filtru – analiză frontală. Ulterior, elevul său Friedrich Goppelsröder (1837-1919) a efectuat studii amănunțite asupra efectului capilarității soluțiilor pe hârtia de filtru. Printre altele, a descoperit că hârtia de filtru impregnată cu o soluție alcoolică de morin este o metodă foarte sensibilă pentru detecția aluminiului [6].

Reacțiile pe hârtia de filtru pentru numeroși anioni și cationi au fost analizate ulterior de către Fritz Feigl (1891 – 1971) începând cu 1918. Testele implicau fie plasarea unei picături din probă pe hârtie impregnată cu reactiv, sau plasarea picăturilor de reactiv și proba de analizat una lângă alta. Detecția avea loc atunci când picăturile se uneau.

Cromatografia prin eluare a început cu munca lui Michail Semjonowitsch Tswett (1872 – 1919), el fiind primul care a publicat separarea pigmentilor din plante în 1903. El a descris fenomenul de adsorbție care putea fi folosit pentru separări cromatografice. Aceste descoperiri au fost prezentate pe 21 martie 1903 la Secția de Biologie a Societății de

Cercetări Naturale în Warșovia. A numit această metodă de separare a pigmentilor din soluții „cromatografie”, utilizând cuvintele din greacă croma=culoare și graphein=scriere [7].

În 1897, D. T. Day a separat petrolul în fracțiuni cu puncte de fierbere diferite filtrându-l prin pământ Fuller (silicoaluminat de magneziu). Această substanță a fost folosită de atunci pentru clarificarea produșilor petrolieri [8].

În 1938, N. A. Izmailov și M.S. Shraiber au pulverizat oxid de aluminiu pe plăci de sticlă și apoi au separat diferite substanțe pe acele straturi nefixate, fiind primele tentative ale cromatografiei de adsorbție pe strat subțire [9].

În 1941, A. J. P. Martin și R. L. M. Synge au separat aminoacizi din amestecuri de proteine folosind cromatografia de repartiție pe silicagel care conținea o anumă cantitate de apă [10].

În 1944, R. Consden, A. H. Gordon și A. J. P. Martin au înlocuit silicagelul cu fâșii de hârtie, creând astfel o nouă fază pentru cromatografia de repartiție pe hârtie [11].

În 1952, A.T. James și A. J.P. Martin au pus bazele cromatografiei gaz-lichid [12].

În 1958, E. Stahl [13], prin standardizarea cromatografiei pe strat subțire a ajutat la consacrarea ei ca o metodă analitică. Merck a introdus cromatografia pe strat subțire pentru prima dată la Expoziția ACHEMA din Frankfurt.

În 1963, J.C. Giddings [14] a folosit silicagelul cu dimensiuni mici ale particulelor în cromatografia pe coloană. A reușit să obțină rezoluții înalte. Acesta a fost începutul cromatografiei de lichide de înaltă performanță. În 1966, Firma Merck a fost prima companie care a produs plăci cromatografice gata preparate pentru cromatografia pe strat subțire. În anii '70 F. Geiss a publicat date esențiale asupra activității adsorbantilor în cromatografia pe strat subțire. În același timp, compania CAMAG din Elveția a lansat o cameră cromatografică specială (Vario KS Chamber). Aceasta a permis separărilor prin cromatografia pe strat subțire să fie efectuate în condiții atmosferice controlate (spre exemplu umiditatea relativă). De asemenea, a permis efectuarea analizelor la diferite umidități relative pe parcursul separărilor – analize de gradient. Începând cu 1971 cromatografia de lichide de înaltă performanță a devenit o procedură tot mai importantă. În 1970, cromatograful pentru analiza lichidelor Waters ALC 100 a fost primul aparat folosit împreună cu refractometrul diferențial Waters R 401.

În 1972 au fost introduse fazele staționare modificate chimic RP₈ și RP₁₈.

În 1973 au fost introduse particulele sferice LiCrospher de firma Merck – acestea au crescut performanțele cromatografiei de lichide de înaltă performanță (CL-ÎP).

În martie 1984, firmele Merck și Hitachi au format un parteneriat. Ulterior, Merck a introdus primul instrument CL-ÎP modular – seria 655A.

În 2008, lansarea sistemului LaChrom Ultra pentru cromatografie lichidă ultra-rapidă de către VWR (divizia de vânzări Merck în Europa de vest) – Hitachi a fost cea mai recentă inovație în domeniul cromatografiei [15].