

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им.
Н.И. Лобачевского»

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

**для проведения практического занятия в лаборатории хроматографии
по дисциплине «ЭКОЛОГИЯ»**

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано Объединенной методической комиссией Института открытого образования и
филиалов университета

для обучающихся Дзержинского филиала ННГУ по направлениям подготовки:

42.03.01 Реклама и связи с общественностью

38.03.01 Экономика

38.03.04 Государственное и муниципальное управление

38.03.02 Менеджмент

Нижний Новгород

2019

УДК 543.544
ББК 24.46
Л69

Логутов В.И., Каморин Д.М., Решетов П.С., Шишулина А.В., Иванов П.Ю.

Методические рекомендации для проведения практического занятия в лаборатории хроматографии по дисциплине «ЭКОЛОГИЯ». Учебно-методическое пособие.- Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2019 – 42 с.

Рецензент: начальник отдела промышленной хроматографии ООО СЦ «Химаналитсервис» А.В. Домовенко

Целью методических рекомендаций является оказание методической поддержки студентов и преподавателей Дзержинского филиала ННГУ в процессе проведения практического занятия-показа по дисциплине «Экология» в лаборатории хроматографии Дзержинского филиала ННГУ. В методических рекомендациях представлен пример использования возможностей газовой хроматографии в экологическом контроле.

Ответственный за выпуск:
председатель Объединённой методической комиссии
Института открытого образования и филиалов университета
В.В. Недорослова

УДК 543.544

ББК 24.46

**©Национальный исследовательский
Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского, 2019**

Содержание

1.	Историческая справка. М.С. Цвет - первооткрыватель хроматографии	4
2.	Практическое применение хроматографических методов.	9
2.1.	Сущность хроматографического метода. Виды хроматографии и их возможности	9
2.2.	Примеры практического применения хроматографии	11
2.2.1.	Применение хроматографии в экологии	13
2.2.2.	Применение хроматографии в медицине	23
2.2.3.	Применение хроматографии в промышленности	25
2.2.4.	Применение хроматографии в криминалистике	26
3.	Практическая часть. Газохроматографическое определение содержания в воздухе оксида углерода (угарного газа)	28
3.1.	Выбор конфигурации хроматографа	28
3.2.	Включение хроматографа и оценка его состояния	30
3.3.	Градуировка хроматографа	33
3.4.	Проведение рабочего анализа	37
	Контрольные вопросы для самопроверки	39
	Литература	40

1. ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА.

М.С. Цвет – первооткрыватель хроматографии



Начиная с конца 18-го века многие ученые пытались раскрыть тайну строения хлорофиллового зерна, было проделано множество блестящих работ, но разделить различные пигменты зеленого листа не удавалось, слишком близки они по своим свойствам. Эта задача была решена русским ученым *Михаилом Семеновичем Цветом* в начале 20-го века.

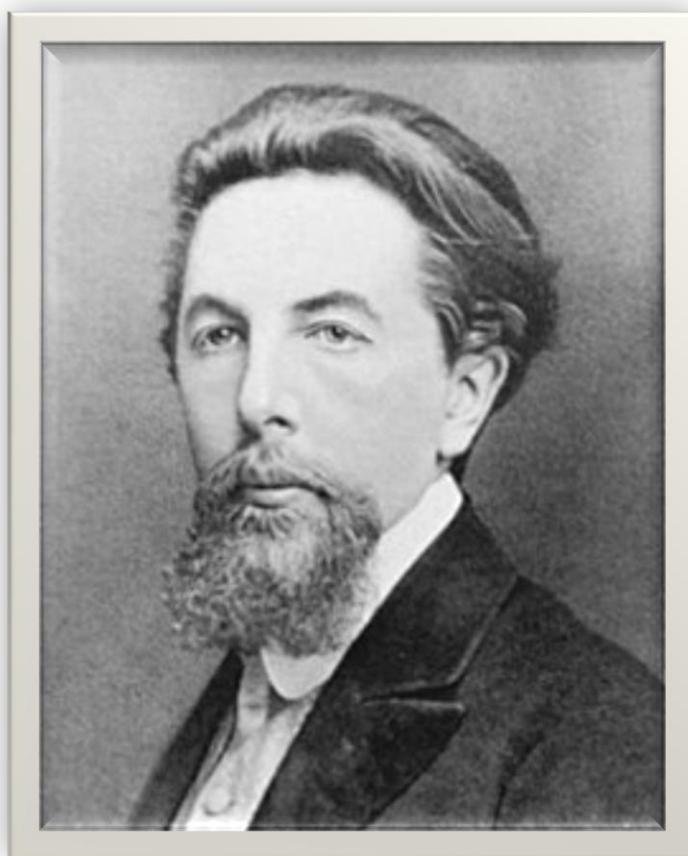


Рис. 1 Михаил Семенович Цвет (14 мая 1872 — 26 июня 1919) — русский ботаник-физиолог и биохимик растений, создатель хроматографического метода.

Классический опыт Михаила Цвета выглядел следующим образом. В расположенную вертикально стеклянную трубку с порошком мела Цвет залил раствор пигментов растительного происхождения. В верхней части трубки образовалось окрашенное кольцо. Затем по каплям непрерывно М.С. Цвет стал подавать в верхнюю часть трубки бензол. Окрашенное зеленое кольцо начало опускаться вниз, постепенно расширяясь и разделяясь на

несколько колец, имеющих разную окраску. В итоге колец оказалось шесть: верхнее желтое, затем оливково-зеленое, темно-зеленое и три желтых. М.С. Цвет извлек столбик мела из трубки, разрезал на отдельные цилиндрики, выделил индивидуальные вещества из мела спиртом и стал исследовать их. В результате М.С. Цвет показал, что хлорофилл это не индивидуальное соединение, а смесь двух веществ, которые разделились в трубке с мелом и дали оливково-зеленый и темно-зеленый слои. Остальные четыре желтых слоя были ксантофиллами.

М. С. Цвет назвал получаемую при разделении исходного экстракта разноцветную картину хроматограммой, а сам метод разделения - хроматографией.

В 1901 году 12 апреля М.С. Цвет представил к защите диссертацию «Физико-химическое строение хлорофиллового зерна», которую блестяще защитил осенью того же года, и в которой, по его же словам, были заложены основы хроматографического метода разделения.

В 1903 году 8 марта М. С. Цвет выступил в Варшавском обществе естествоиспытателей со своим знаменитым докладом «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу», в котором детально описал метод адсорбционного хроматографического анализа.

Название метода хроматография (цветопись), как писал М.С. Вигдергауз [1], было подобрано очень остроумно. Во-первых, оно говорит об историческом опыте, когда была получена разноцветная картина, а во-вторых, напоминает об имени первооткрывателя. Конечно, дело не в том, что разделяемые вещества окрашены, главное это возможность разделять вещества по их различной склонности к сорбции. Об этом писал сам М. С. Цвет [2]: «Само собой разумеется, описанные явления присущи не только хлорофильным пигментам: ясно, что самые разнообразные окрашенные или бесцветные химические соединения подчиняются тем же закономерностям».

Оставшиеся недолгие и очень трудные годы М.С. Цвет посвятил совершенствованию своего метода и применению его для практических задач. К сожалению, во время первой мировой войны при эвакуации Варшавского политехнического института, в котором он служил, все книги, рукописи и рабочие журналы М.С. Цвета погибли. В 1916 году некоторое время М.С. Цвет провел в Нижнем Новгороде, куда был эвакуирован его институт.

В сентябре 1918 года труды Цвета рассматривались Нобелевским комитетом, но эксперт судил о работах Цвета, как о работе по хлорофиллу, которая, по его мнению, была не доведена до конца, а результаты были спорны, и Нобелевской премии труды Цвета не получили, а открытие принципиально нового метода анализа прошло для научного мира практически незамеченным. Лишь через 70 лет в России узнали о номинировании работ

Цвета на Нобелевскую премию. Умер М.С. Цвет в болезни и нищете 26 июня 1919 года в Воронеже.

Были попытки приписать заслугу открытия хроматографического метода другим ученым, дать методу другое название, однако на сегодняшний день, и, думается, уже навсегда, приоритет М.С. Цвета признан во всем мире, а термин хроматография является одним из наиболее часто используемых в науке и технике.

В 1950-х годах в рамках НПО «Химавтоматика» было создано Дзержинское опытно-конструкторское бюро автоматики (ОКБА) с опытным заводом. Основным направлением Дзержинского ОКБА была разработка и выпуск хроматографического оборудования. Эти хроматографы носили имя «Цвет». До середины 90-х годов хроматографы «Цвет» Дзержинского ОКБА были самыми массовыми советскими хроматографами. К сожалению, в настоящее время хроматографы марки «Цвет» спросом не пользуются. Но традиции хроматографического приборостроения в г. Дзержинске успешно поддерживает группа компаний «Хромос», выпускающая хроматографы как газовые, так и жидкостные, под маркой «Хромос». Основным производителем хроматографической аппаратуры в России на сегодняшний день является ЗАО «СКБ ХРОМАТЭК» (г. Йошкар-Ола), выпускающий хроматографы «Хроматэк-Кристалл».

Хроматографические процессы протекают и в естественных, природных условиях как в микро, так и в глобальных масштабах. Это и миграция нефти, и образование руд и распределение в них различных металлов, и поглощение кислорода гемоглобином в легких.

Неоднократно применяли хроматографию и до М.С. Цвета, и после него. Наиболее крупным скачком в развитии хроматографии после основополагающих работ М.С. Цвета считают создание методов распределительной хроматографии английским химиком А. Мартином и его сотрудниками Р. Сингом и А. Джемсом. В 1952 году за разработку распределительной хроматографии и различных ее вариантов Мартин и Синг были удостоены Нобелевской премии.

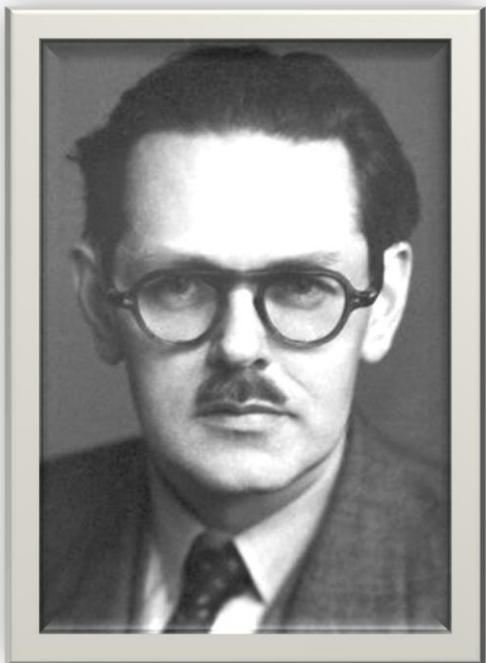


Рис. 2. А. Мартин



Рис. 3 Р. Синг

В развитии хроматографии оставили след российские и советские ученые. Первый эффективный армейский противогаз разработал в 1915 году выдающийся русский химик Николай Зелинский. Именно он впервые в мире предложил использовать в качестве защиты от отравляющих газов как адсорбент активированный древесный уголь. Простота и надёжность его изобретения оказались столь поразительными, что уже к концу 1916 года все воюющие страны взяли на вооружение русский противогаз Зелинского.



Рис.4 Н.Д. Зелинский

В 1938 году Измайлов Н.А. и Шрайбер М.С. сообщили о проведении круговой хроматографии на слое оксида алюминия, нанесённом на стеклянную пластинку. При этом слои разделяемых веществ приобретали вид концентрических кругов. Это практически положило начало развитию тонкослойной хроматографии. Исследователи продемонстрировали, что метод можно применять для испытания сорбентов и элюентов для колоночной хроматографии.

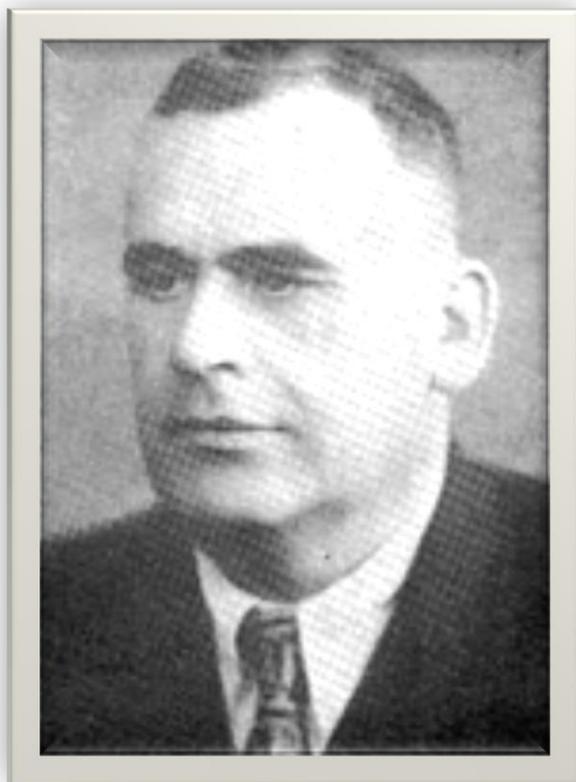


Рис. 5 . Н.А. Измайлов

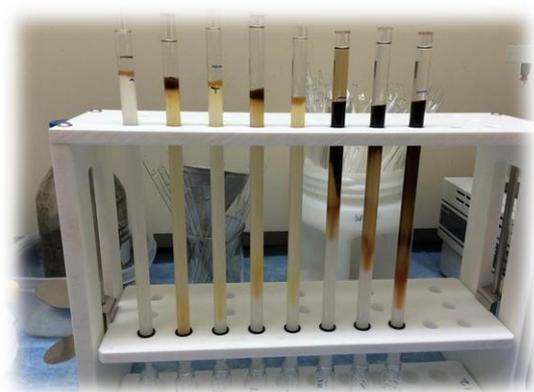
Первая работа по хроматографическому анализу газов в СССР была опубликована в 1949 г. Н.М. Туркельтаубом, который выполнил ее под руководством А.А. Жуховицкого и К.А. Гольберта. Однако еще в 1936 г. М.М. Дубинину с сотрудниками удалось получить вытеснительную хроматограмму смеси паров толуола и спирта при разделении их на колонке с углем. Таким образом, уже тогда исследователи заинтересовались возможностью разделения в паровой фазе и легких, и более тяжелых веществ.

В 1951 году А. А. Жуховицкий с сотрудниками предложили хроматермографию.

В 1953 году одновременно с чешским ученым Я. Янаком советский ученый, профессор Горьковского университета Д.А. Вяхирев в качестве одного из первых детекторов для газовой хроматографии предложил азотомер. Подчеркнем, что это было сделано на самом раннем этапе развития хроматографии.

2. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

2.1. Сущность хроматографического метода. Виды хроматографии и их возможности



Хроматографией называется физико-химический метод разделения смесей веществ в результате многократного перераспределения компонентов пробы между двумя фазами, одна из которых является неподвижной, а другая подвижной. Когда разделяемые вещества (сорбаты) находятся в несорбированном состоянии в подвижной фазе (элюенте), они переносятся элюентом в направлении его движения. Когда сорбаты находятся в сорбированном неподвижной фазой (сорбентом) состоянии, они элюентом не перемещаются, то есть удерживаются сорбентом. Если сорбент к двум разделяемым сорбатам проявляет различную активность (селективность), то есть удерживает их различное время, то данные сорбаты движутся по слою сорбента с разной скоростью и в итоге разделяются и находятся в виде двух несмешанных между собой зон (полос, пятен, пиков и т.п.). Основным преимуществом хроматографического метода перед другими является именно разделение смесей сложного состава на отдельные составляющие, а уж затем с ними производится дальнейшая работа: идентификация, количественное определение и т.д. В задачу разделения исходной смеси может входить как выделение отдельного вещества (или веществ) или полное разделение всех компонентов пробы.

Хроматографических методов довольно много. Их классификацию проводят по различным признакам.

По способу перемещения сорбата различают *проявительную, фронтальную* и *вытеснительную* хроматографию. Сюда же можно отнести *электрохроматографию*.

По агрегатному состоянию подвижной фазы различают *жидкостную хроматографию*, когда подвижной фазой является жидкость. Когда же подвижной фазой является газ, то говорят о *газовой хроматографии*.

По физико-химической природе процесса удерживания: адсорбция, растворение, хемосорбция.

По аппаратному оформлению хроматографического процесса различают *колоночную хроматографию* и *хроматографию на плоскости* (бумажная, тонкослойная).

По цели проведения хроматографического процесса имеем *аналитическую хроматографию, препаративную хроматографию, хроматографию для физико-химических измерений.*

М.С. Цвет сделал свое открытие как раз на примере *проявительного варианта жидкостно-адсорционной колоночной хроматографии, совместив и аналитическую и препаративную хроматографию.*

В настоящее время как в рутинной аналитической, так и в исследовательской практике наиболее часто используются варианты проявительной колоночной жидкостной и газовой хроматографии.

В газовой хроматографии можно отметить еще одну классификацию, которая очень важна для аппаратного оформления. Большинство газовых хроматографов во всем мире выпускаются серийно (массово) как *лабораторные хроматографы универсального назначения.* Эти хроматографы предназначены изначально для решения очень широкого круга аналитических задач. Основой такого хроматографа является универсальный аналитический блок, который и выпускается производителем серийно. Для решения конкретной аналитической задачи такой серийный блок комплектуется нужными дозирующими устройствами, разделительными колонками и детекторами. Такие хроматографы относительно дешевы в изготовлении как раз за счет серийности. Лабораторные хроматографы можно доукомплектовать, переукомплектовать под другие, ранее не планировавшиеся аналитические задачи.

Кроме таких хроматографов выпускают еще так называемые *поточные хроматографы.* Такие хроматографы называют еще *промышленными.* Они предназначены для работы в автоматическом режиме практически без участия человека (оператора). Для повышения надежности их работы такие хроматографы конструктивно изготавливаются под конкретную узкую аналитическую задачу. Конечно, такие хроматографы стоят гораздо дороже.

Особое место занимают *препаративные хроматографы.* Они предназначены для получения в «чистом» виде индивидуальных веществ. Решения этой задачи можно добиться и на обычном лабораторном хроматографе, но в этом случае количество получаемого вещества очень мало. В специализированном же препаративном хроматографе можно получить очень быстро и с высокой степенью чистоты заметные количества (до нескольких сотен мг) вещества. Это достигается в первую очередь за счет использования колонок большого диаметра до 30 мм. Контроль за разделением осуществляют с помощью обычных аналитических детекторов (пламенно-ионизационный или по теплопроводности), в который

направляют небольшой поток (обычно около 1 %) элюента. Производятся как газовые, так и жидкостные препаративные хроматографы.

Все рассмотренные выше хроматографы представляют собой приборы, предназначенные для анализа или препаративного разделения широкого круга веществ. Кроме этого, выпускаются хроматографы для определения определенных элементов в пробе (CHN-анализаторы), для определения аэрозольных частиц, для физико-химических исследований, например для изучения каталитических процессов, измерения удельной поверхности твердых тел, коэффициентов распределения, активности, диффузии.

2.2 Примеры практического применения хроматографии

В настоящее время невозможно представить ни одну область человеческой деятельности, где бы не использовалась хроматография. Так различные виды хроматографии широко используются в самых разных областях: неорганическая химия, нефтехимия и горное дело, биохимия, медицина и фармацевтика, пищевая промышленность, криминалистика, экология и т.д.

Список этот неполон, но отражает охват отраслей, которые не могут обойтись без хроматографических методов анализа, разделения и очистки веществ. Во всех областях применения хроматографии, от научных лабораторий до промышленного производства, роль этих методов еще более возрастает по мере внедрения современных технологий обработки информации, управления и контроля над сложными процессами.

В рутинной аналитической практике наибольшее распространение получила колоночная хроматография, как жидкостная так и, особенно, газовая хроматография. Самое важное отличие между ними с точки зрения природы разделяемых объектов состоит в том, что газовая хроматография может использоваться для работы только с теми веществами, которые являются летучими, могут испаряться и не разрушаться при этом. Только около 20% известных органических соединений могут быть проанализированы с помощью газовой хроматографии без предварительной обработки компонентов пробы. Однако именно газовая хроматография, несмотря на столь меньший круг потенциальных объектов исследования по сравнению с жидкостной хроматографией, получила наибольшее распространение среди хроматографических методов. К ее достоинствам и преимуществам по сравнению с жидкостной хроматографией можно отнести в первую очередь большую эффективность разделения.

Существенным преимуществом газовой хроматографии является наличие большого выбора систем детектирования, многие из которых демонстрируют высочайшую чувствительность, большой диапазон линейности и ряд других достоинств.

Газовая хроматография отличается универсальностью, высокой точностью, позволяет проводить определение состава сложных смесей десятков компонентов, что редко осуществимо в ходе жидкостной хроматографии. Метод характеризуется высокой экспрессивностью, а благодаря возможности изменения большого числа параметров (длины колонны, носителя, неподвижной фазы, скорости газа-носителя, температуры и др.) газохроматографический метод отличается большой гибкостью, позволяющей использовать его для решения самых разнообразных задач.

Хотя жидкостная хроматография и получила меньшее распространение по сравнению с газовой, есть области её применения, в которых достойной альтернативы методу жидкостной хроматографии найти не удастся. По сравнению с газовой хроматографией, как уже было отмечено, главным преимуществом ВЭЖХ является возможность работать с нелетучими веществами, лабильными соединениями, биологически активными веществами и полимерами. Кроме того, достоинством жидкостной хроматографии является возможность регулирования разделения компонентов пробы за счет смены как стационарной, так и подвижной фазы. Растворитель в ВЭЖХ играет не только транспортную роль, но и в значительной мере определяет параметры удерживания и селективность. Метод жидкостной хроматографии позволяет работать с веществами в большом диапазоне молекулярных масс. Так, к примеру, эксклюзионная жидкостная хроматография является наиболее широко применяемым методом для исследования молекулярно-массовых характеристик синтетических и биополимеров, значения молекулярных масс которых доходят до миллионов дальтонов. В большинстве случаев анализ в жидкостной хроматографии характеризуется мягкостью условий. В большинстве случаев анализ в жидкостной хроматографии характеризуется мягкостью условий (комнатная температура, отсутствии контакта с воздухом).

Благодаря несложной технике выполнения продолжает иметь некоторое практическое значение и хроматография на плоскости, особенно тонкослойная хроматография, хотя новых методик с использованием данного метода массово уже не разрабатывается. Одно из преимуществ тонкослойной хроматографии состоит в том, что хроматографировать можно **одновременно** несколько образцов, что экономит время и позволяет в рамках **одного** эксперимента сравнивать свойства нескольких различных препаратов.

2.2.1 Применение хроматографии в экологии



Методы хроматографии, имея столь развитые возможности в области качественного и количественного анализа многокомпонентных смесей, естественным образом находят широкое применение для решения различных задач в области экологии. Хроматография выступает одним из лучших методов контроля загрязнений объектов окружающей среды, позволяя не только определять общее содержание органических веществ в пробах, но и предоставлять количественные данные об отдельных компонентах, присутствующих даже в качестве микропримесей и в следовых количествах.

Тонкослойная хроматография, хотя и теряет свои позиции в связи с успехами методов газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии, продолжает оставаться одним из методов хроматографии, применяемых для решения ряда задач в области экологии. Простота и доступность химико-аналитического метода тонкослойной хроматографии позволяет данной технике находить новые решаемые задачи и приложения в области экологии и защиты окружающей среды. В качестве иллюстрации использования тонкослойной хроматографии можно представить исследование «Идентификация следов нефтяного загрязнения органогенных донных отложений комбинированным методом твердофазной экстракции и тонкослойной хроматографии»[3], в котором данный метод был использован для идентификация следов нефтяного загрязнения органогенных донных отложений (рис. 4). Тонкослойная хроматография позволяет обнаружить в экстрактах загрязненных проб специфические нефтяные ароматические углеводороды.

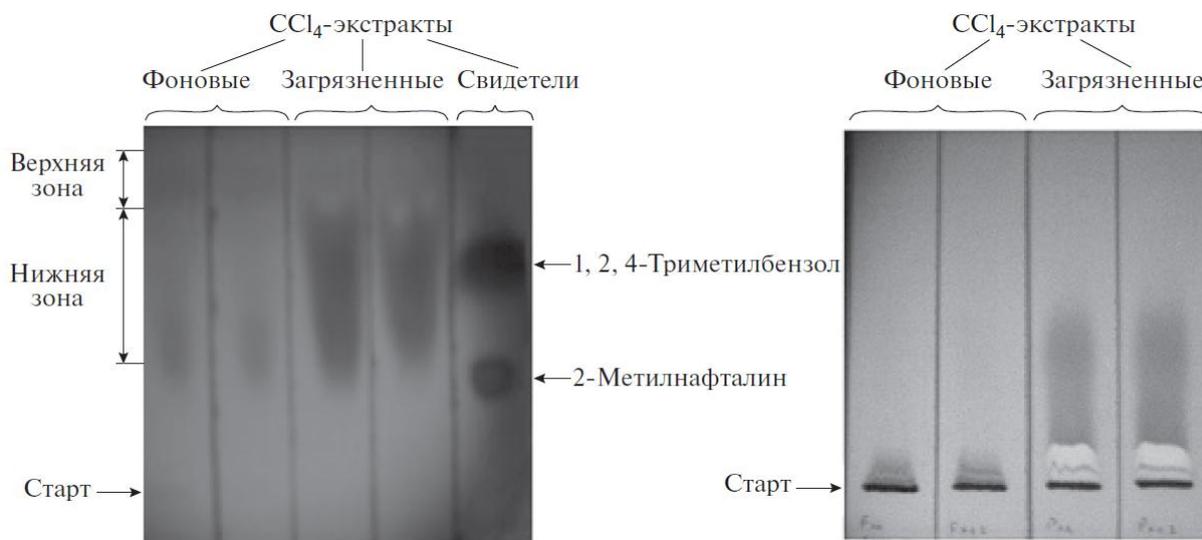


Рис. 4. Вид в УФ-свете ТСХ-пластинки гексановой фракции (слева) и бензольной фракции (справа) CCl_4 -экстрактов фоновых и загрязненных образцов верхового торфа.

Газовая хроматография эффективна при анализе органических загрязнителей в питьевой и сточных водах, определении содержания загрязнений в атмосферном воздухе, при анализе состояния почв. К примеру, с помощью метода газовой хроматографии может быть определено содержание в почве соединений такого класса, как диалкилфталаты, которые широко применяют в качестве пластификаторов при изготовлении бытовой химической и медицинской продукции, строительных материалов, одежды, пищевых упаковочных материалов[4]. Хроматограмма с успешным разделением шести диалкилфталатов представлена на рис. 5.

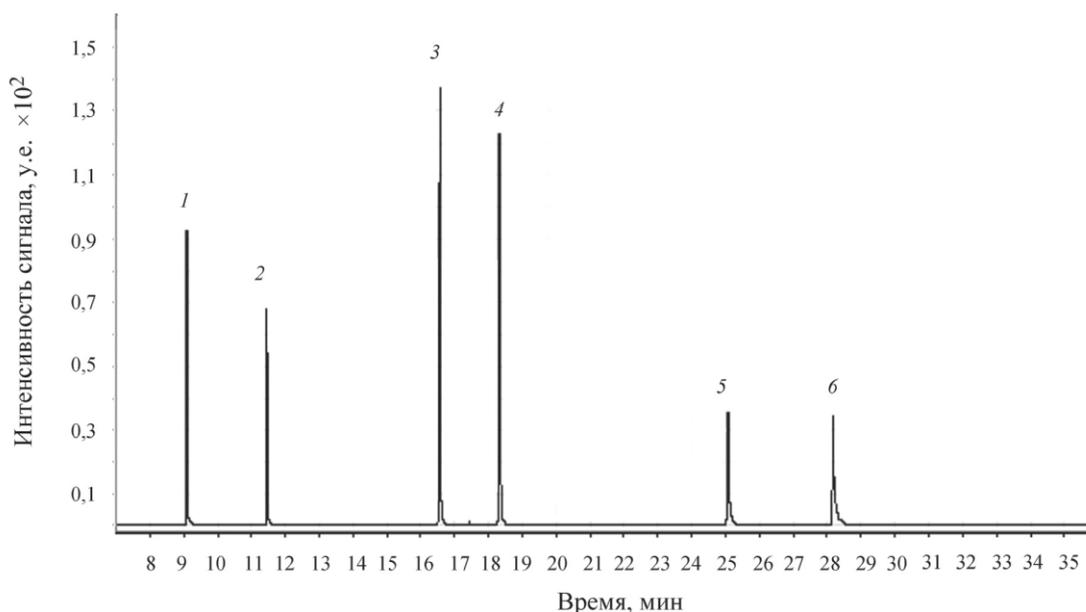


Рис. 5. Хроматограмма экстракта диалкилфталатов из почвы, полученная методом газовой хроматографии. Колонка HP-5MS (30 м × 250 мкм × 0,25 мкм). Подвижная фаза – гелий, скорость подвижной фазы 1 мл/мин. Температурный градиент: 40°C → 30°C/мин → 130°C → 5°C/мин → 250°C → 10°C/мин → 300°C. Пики: 1 – диметилфталат, 2 – диэтилфталат, 3 – ди-изо-бутилфталат, 4 – дибутилфталат, 5 – бензилбутилфталат, 6 – (2-этилгексил)фталат.

Газовая хроматография позволяет определять содержание в воздухе таких компонентов, как кислород, водород, метан, углекислый газ, окиси углерода, окислы азота, хлор, диоксид серы, сероводород, сероуглерод и меркаптаны, альдегиды и кетоны. Методом газовой хроматографии оценивают состав выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания и производят оценку загрязнений атмосферы выхлопными газами. Еще одной сложной задачей является определение в воздухе винилхлорида и формальдегида в воздухе жилых и производственных помещений.

Важной задачей газовой хроматографии является анализ качества питьевых и сточных вод. В них определяют нефтепродукты, пестициды, хлорированные углеводороды, металлоорганические соединения, полициклические ароматические углеводороды, фенолы, алкильные производные ртути, олова и свинца. Так, метод газожидкостной хроматографии в

сочетании с пламенно-ионизационным детектированием применен для идентификации органических загрязнителей сточных вод, образующихся при промывке технологического газа цеха известковых печей [6]. В качестве объектов для исследования были выбраны промывные воды электрофильтров ЦИП1, ЦИП2 и песчаных фильтров опытно-промышленной установки по очистке сточных вод (ОПУ), в которых наблюдалось периодическое повышение содержания нефтепродуктов. С помощью метода газожидкостной хроматографии установлено, что в составе органических веществ, содержащихся в промывных водах, преобладают труднолетучие высококипящие компоненты, в которых присутствуют тяжелые парафины, асфальтены и тяжелые смолистые вещества нефтяного происхождения (смолы силикагелевые, тяжелые битуминозные включения) с незначительным содержанием сернистых соединений и ароматики. Пример полученной хроматограммы представлен на рис. 6.

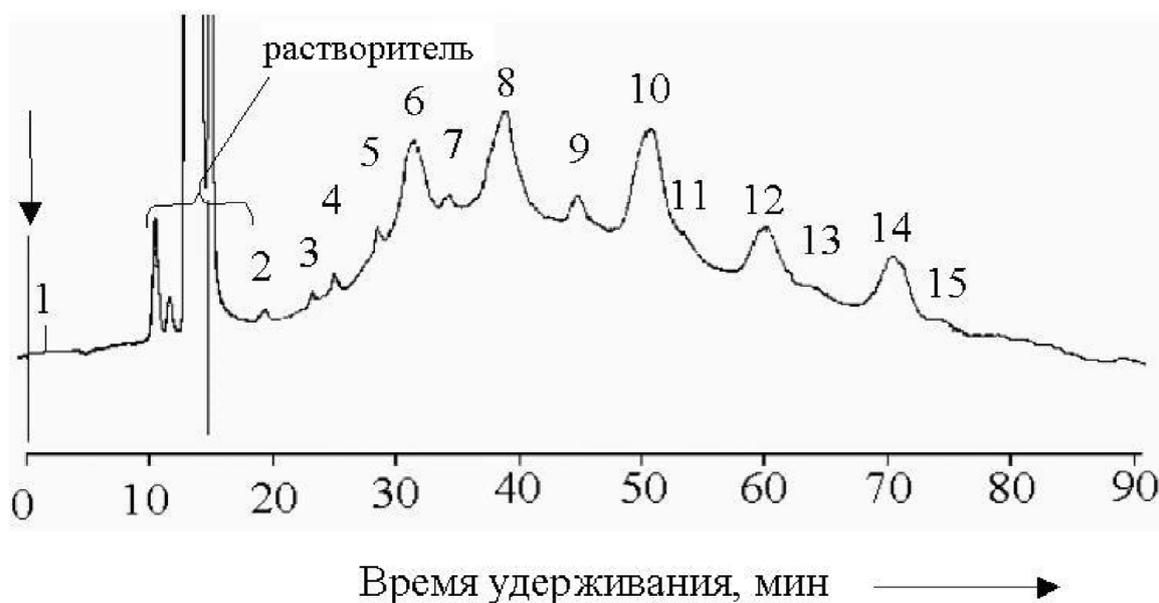


Рис. 6. Хроматограмма экстракта промывной воды электрофильтров ЦИП 1.

Хотя газохроматографическое разделение, к примеру, таких компонентов как метанол и этанол, и представляет собой несложную на первый взгляд задачу, при анализе объектов окружающей среды зачастую приходится иметь дело с такими концентрациями аналитов, что методика определения существенно усложняется ввиду необходимости использования того или иного метода концентрирования определяемых веществ. Так, на рис. 7 представлена хроматограмма образца сточных вод, содержащих низкомолекулярные спирты, предварительно сконцентрированные комбинацией методов высаливания и капиллярной твердофазной микроэкстракции из газовой фазы [6]. Как видно из представленной

хроматограммы, использование указанных методов концентрирования позволяет добиться приемлемой величины сигналов определяемых компонентов и их уверенной идентификации и количественной оценки.

Вышеописанная методика определения углеводородного состава донных отложений методом тонкослойной хроматографии может быть сопоставлена с использованием для решения данной задачи метода газовой хроматографии [7]. На рис. 8 можно видеть, что в случае газовой хроматографии в течение 30 мин можно установить содержание не менее двух десятков компонентов. Преимущества газовой хроматографии при сравнении двух рассматриваемых методик очевидны.

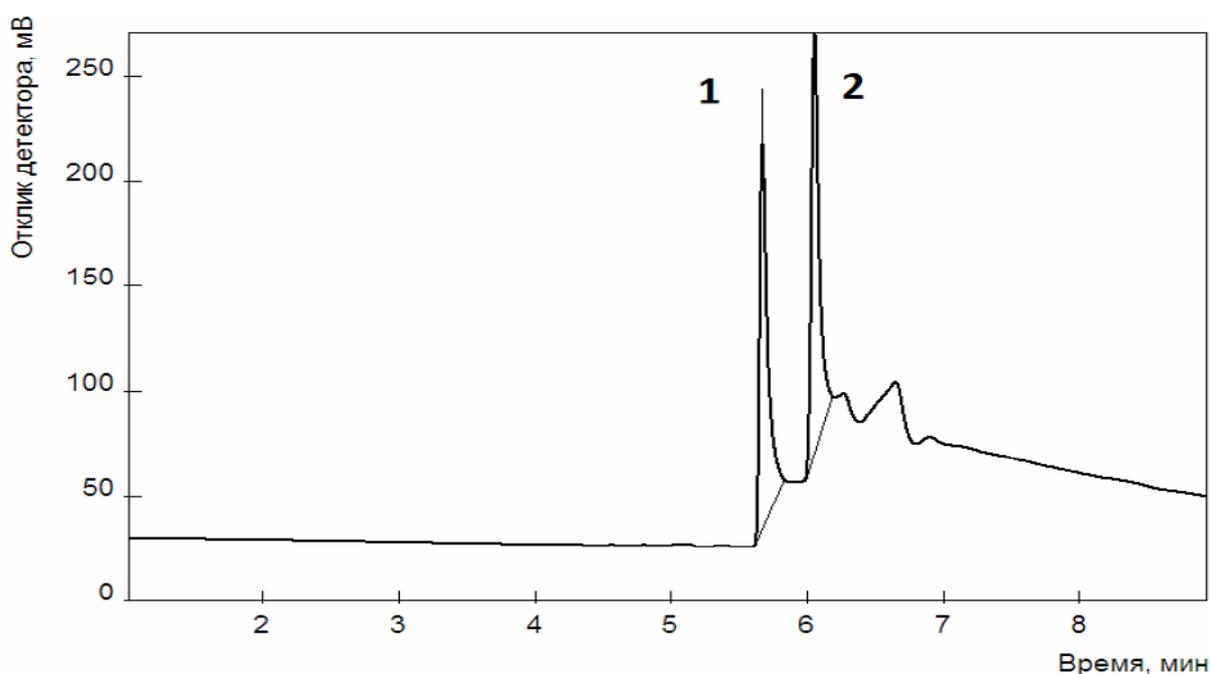


Рис. 7. Хроматограмма смеси спиртов: 1 - метанол, 2 - этанол.

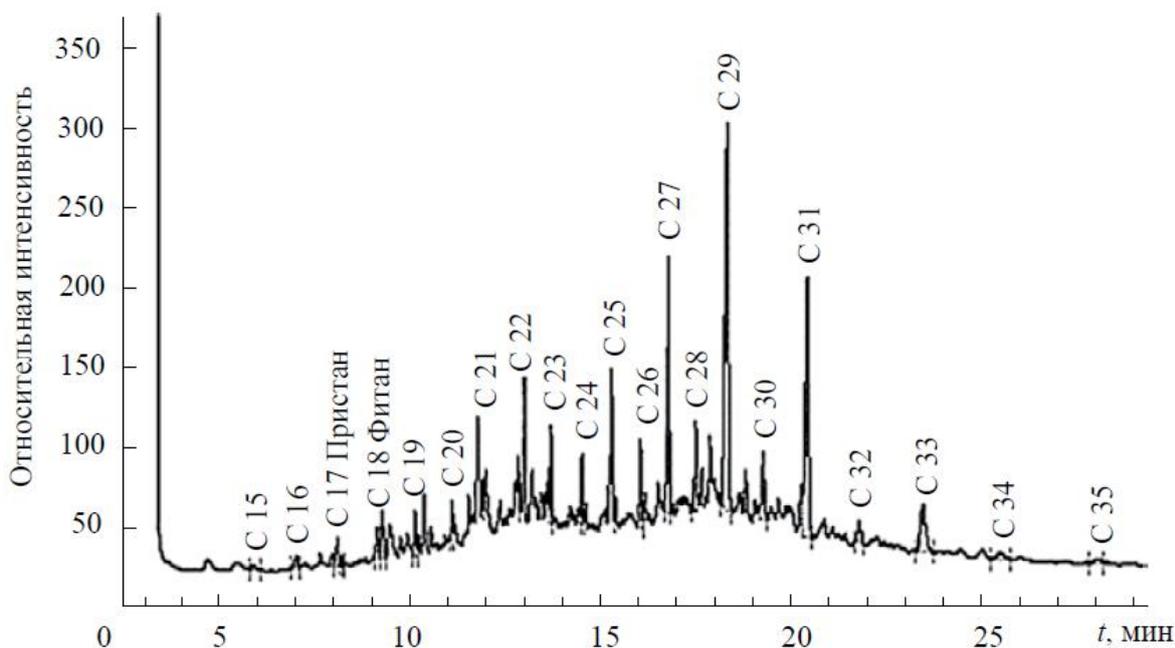
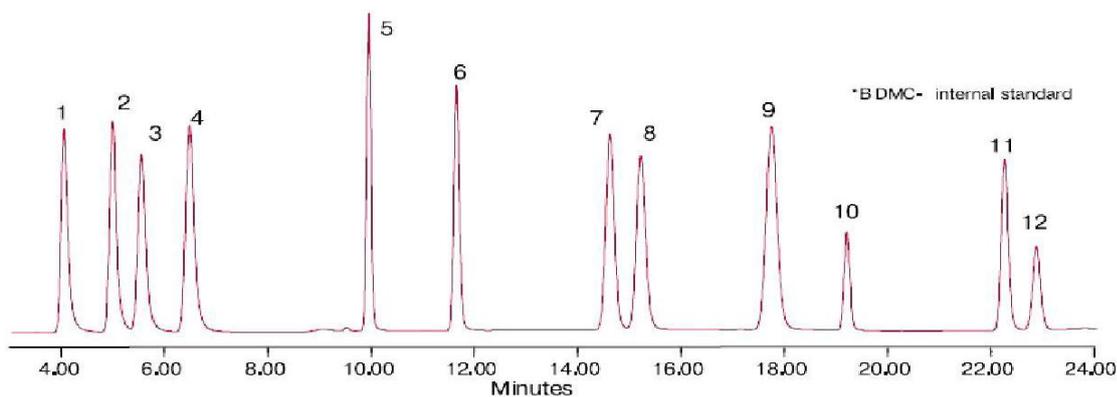


Рис. 8. Хроматограмма углеводородов, выделенных из донных отложений Азовского моря

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) нашла широкое применение при оценке состояния окружающей среды и в первую очередь при определении загрязнений в воде и почве. Так, методом ВЭЖХ определяют пестициды (рис. 9), фенол и его хлорпроизводные и нитропроизводные, полиароматические соединения, хлорированные углеводороды, диоксины, нитрозоамины, различные агрохимикаты, высокомолекулярные вещества и многое другое.



- | | |
|------------------------|-------------------------------|
| 1. Aldicarb Sulfoxide | 7. Propoxur |
| 2. Aldicarb Sulfone | 8. Carbofuran |
| 3. Oxamyl | 9. Carbaryl |
| 4. Methomyl | 10. 1-Naphthol |
| 5. 3-Hydroxycarbofuran | 11. Methiocarb |
| 6. Aldicarb | 12. BDMC* внутренний стандарт |

Рис. 9. Пример определения карбаматных пестицидов методом обращенно-фазовой ВЭЖХ

Важной задачей ВЭЖХ является определение фенолов в сточных и природных водах, которое проводят методом обращено-фазной хроматографии с использованием высокочувствительных детекторов по отношению к определяемым компонентам или предварительного концентрирования образцов. Методом обращено-фазной хроматографии определяют также содержание и полициклических ароматических углеводородов в водах и почвах. На рис. 10 представлена хроматограмма экстракта пробы нефтешлама, содержащего полициклические ароматические углеводороды, полученная на хроматографе с флуориметрическим детектором [8]. Можно видеть, что метод позволяет провести анализ смеси из пятнадцати компонентов в течение получаса.

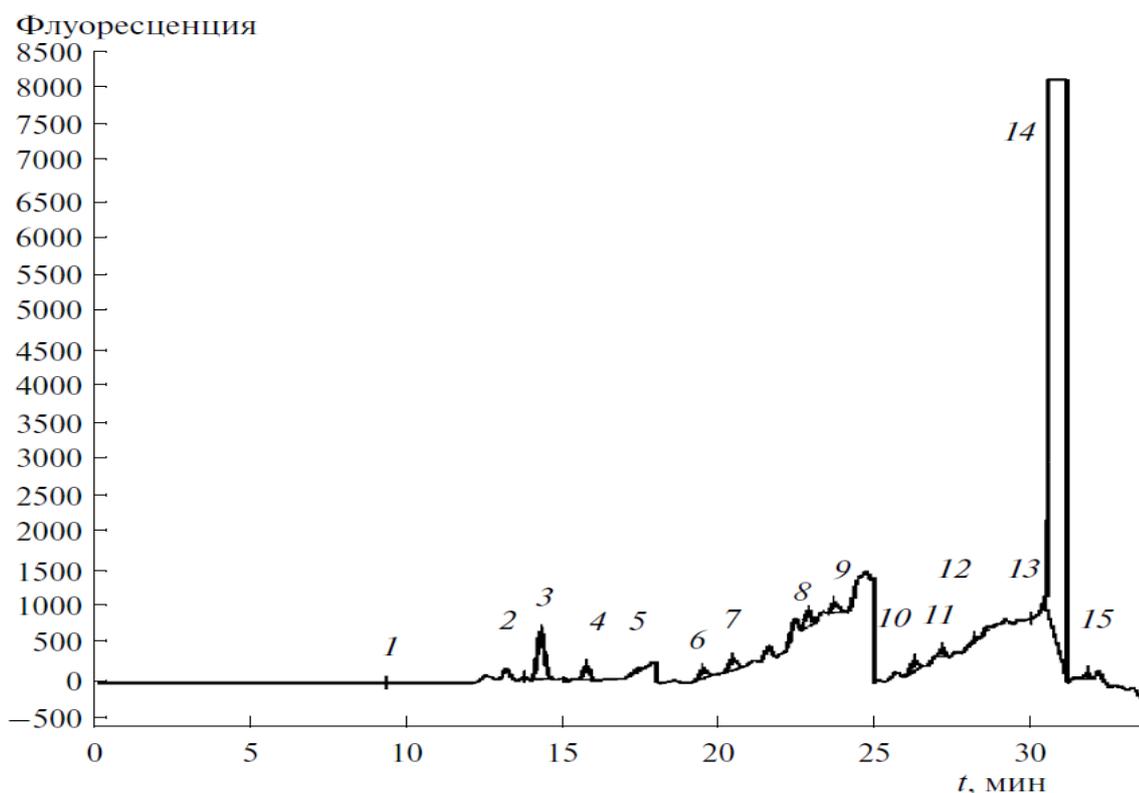


Рис. 10. Хроматограмма экстракта пробы отхода с флуориметрическим детектором: 1 – нафталин, 2 – аценафтен, 3 – флуорен, 4 – фенантрен, 5 – антрацен, 6 – флуорантен, 7 – пирен, 8 – бенз[а]антрацен, 9 – хризен, 10 – бенз[б]флуорантен, 11 – бенз[к]флуорантен, 12 – бенз[а]пирен, 13 – дибенз[а, h]антрацен, 14 – бенз[g, h, i]перилен, 15 – индено[1, 2, 3_сd]пирен. Условия хроматографирования: колонка (250 × 4.6 мм) Vydac 201 TP54 – C18 (5 мкм); градиентный режим элюирования смесями ацетонитрил–вода: (50 : 50) до 5 мин, линейный градиент до 100 об. % ацетонитрила от 5 до 26 мин, 100 об. % ацетонитрила от 26 до 34 мин, (50 : 50) от 34 до 38 мин.

Еще одной важной областью применения ВЭЖХ к решению задач экологического контроля является установление содержания различных пестицидов в водах и почвах, а также продуктах питания. Так, обращенно-фазная хроматография может быть использована

для определения содержания пестицидов в огурцах, луке, томатах, моркови, картофеле и др. [10]. Пример определения аметоктрадина в картофеле представлен на рис. 11.

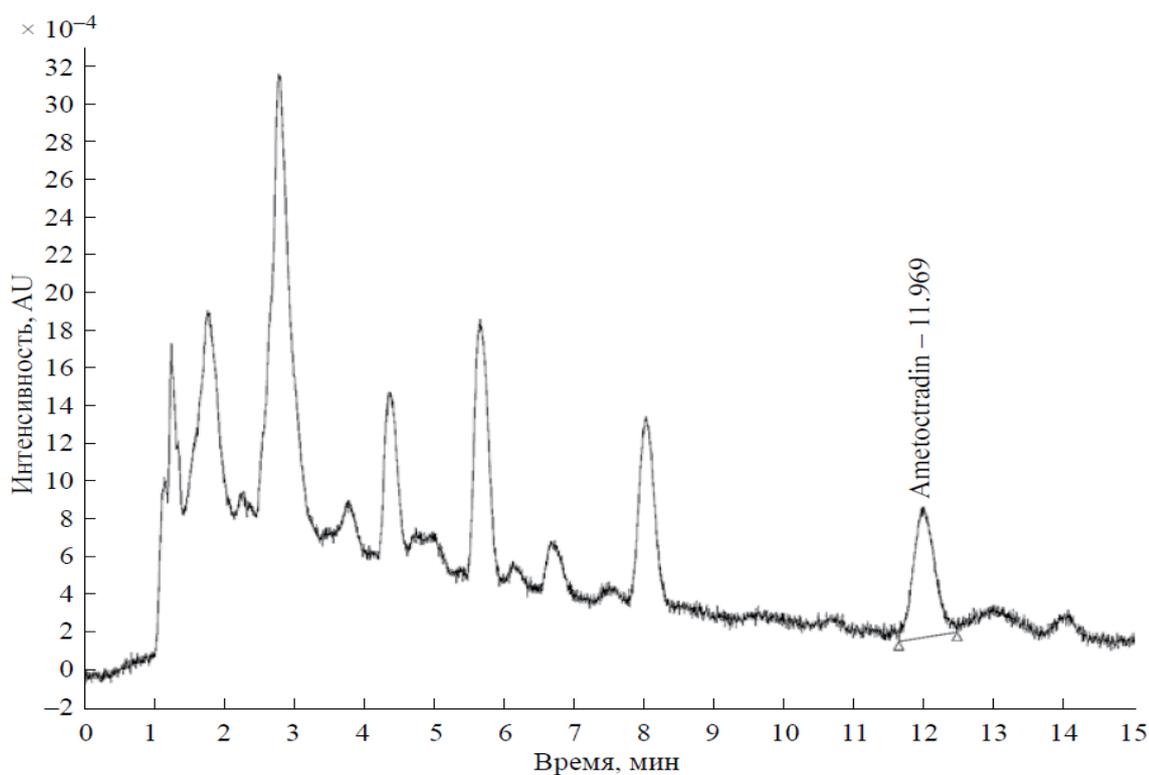


Рис. 11. Хроматограмма экстракта клубней картофеля с добавкой аметоктрадина 0.01 мг/кг.

Хотя методы ВЭЖХ не так широко используются для контроля загрязнения воздуха, как газовая хроматография, некоторые приложения жидкостной хроматографии применяются и для анализа содержания в воздухе диоксинов, фенолов, аминов и других веществ.

Жидкостная хроматография находит место и при определении отравляющих веществ, таких как зарин, табун, циклозарин, зоманх [11]. Это стало актуальным в связи с обеспечением безопасности персонала и населения в процессе хранения, транспортировки и уничтожения химического оружия, что предполагает реализацию системы непрерывного контроля за уничтожением отравляющих веществ и их содержанием в окружающей среде.. На рис. 12 представлена хроматограмма водной пробы, содержащей фосфорорганические отравляющие вещества.

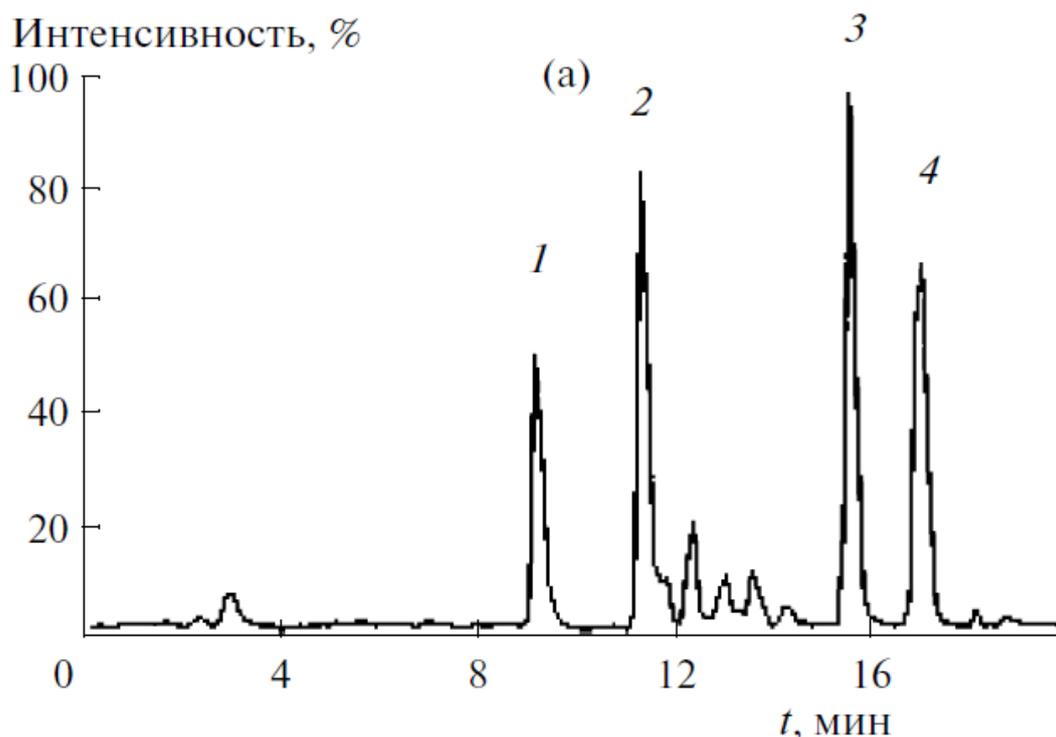


Рис. 12. Хроматограмма водной пробы, содержащей фосфорорганические отравляющие вещества. Капиллярная колонка (150 мм × 0.32 мм), сорбент Zorbax C18 SB (5 мкм), градиентное элюирование 0.1%-ным раствором CF₃COOH в воде (А) – 0.1%-ным раствором CF₃COOH в смеси (95 : 5) CH₃CN-вода (В), с увеличением содержания (В) от 1 до 75 об. % за 30 мин; расход подвижной фазы 5 мкл/мин; масс-спектрометрический детектор с ионизацией электрораспылением. 1 – зарин; 2 – табун; 3 – циклозарин; 4 – зоман (концентрация 0.1 мг/см³).

Ионная хроматография в первую очередь применяется для установления содержания неорганических катионов и анионов в составе вод различного назначения, однако может использоваться и для определения органических ионов, таких как ацетат, формиат и др. Кроме анализа воды, ионную хроматографию применяют для оценки состояния почв и загрязнений воздуха.

Для примера использования ионной двухколоночной хроматографии для установления содержания неорганических анионов в составе вод, можно представить исследование, в котором в качестве объекта изучения были использованы образцы воды р. Енисея [12]. Хроматограммы стандартной смеси анионов и вод реки представлены на рис. 13 и 14 соответственно. Можно видеть, что метод ионной хроматографии позволил уверенно разделить пять неорганических ионов стандартной смеси и установить их наличие и концентрацию в водах реки.

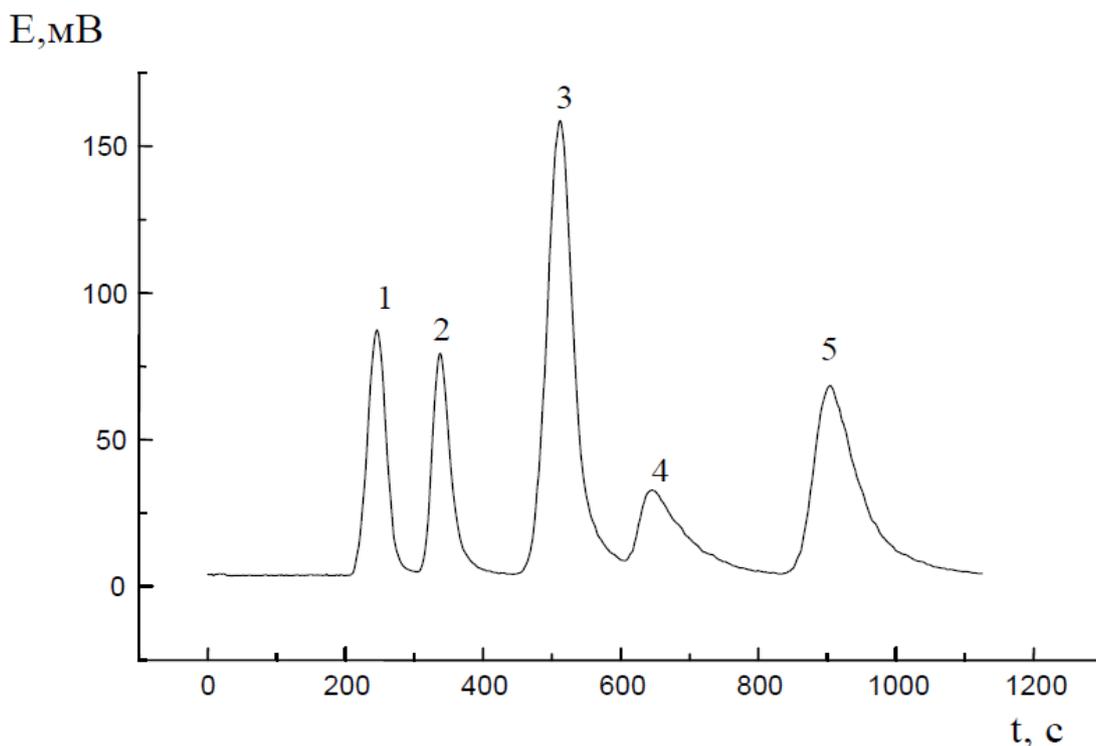


Рис. 13. Хроматограмма стандартной смеси анионов: 1) F^- , 2) Cl^- , 3) HPO_4^{2-} , 4) NO_3^- , 5) SO_4^{2-}

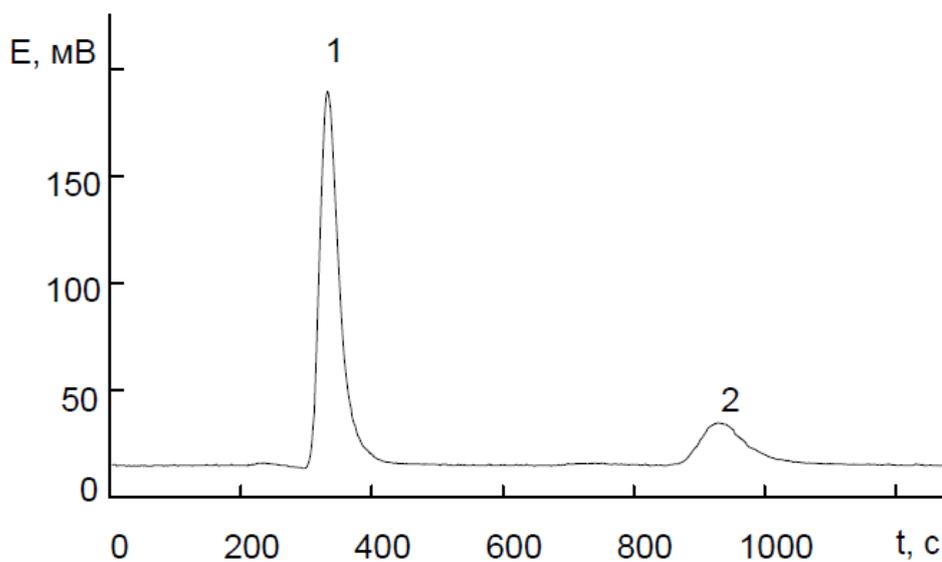


Рис. 14. Хроматограмма образца воды: 1) Cl^- ; 2) SO_4^{2-}

Еще одним примером применения ионной хроматографии для определения содержания анионов может послужить исследование состава снежного покрова. Получены сравнительные данные по содержанию неорганических и органических анионов в пробах снега методами ионной хроматографии с применением ступенчатого элюирования (рис. 15). [13].

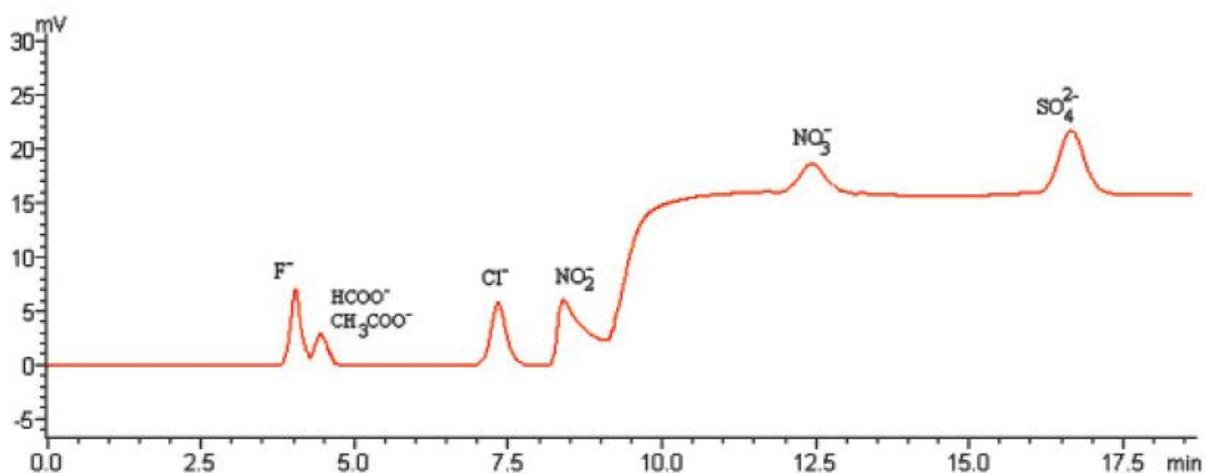


Рис. 15. Хроматограмма пробы снега

Применение ионной хроматографии в экологическом мониторинге и защите окружающей среды не сводится только к определению неорганических ионов. Важной задачей является контроль сточных вод в отношении патогенной микрофлоры.

Для экспресс-диагностики патогенов, включая анаэробных возбудителей, особенно эффективно применение метода ионной хроматографии, основанного на хроматографическом определении в исследуемом материале специфических продуктов метаболизма бактерий. В ряде случаев к ним относятся сложные кислоты. На рис. 16 представлена хроматограммы смеси сложных кислот для определения содержания патогенов в сточных водах [14].

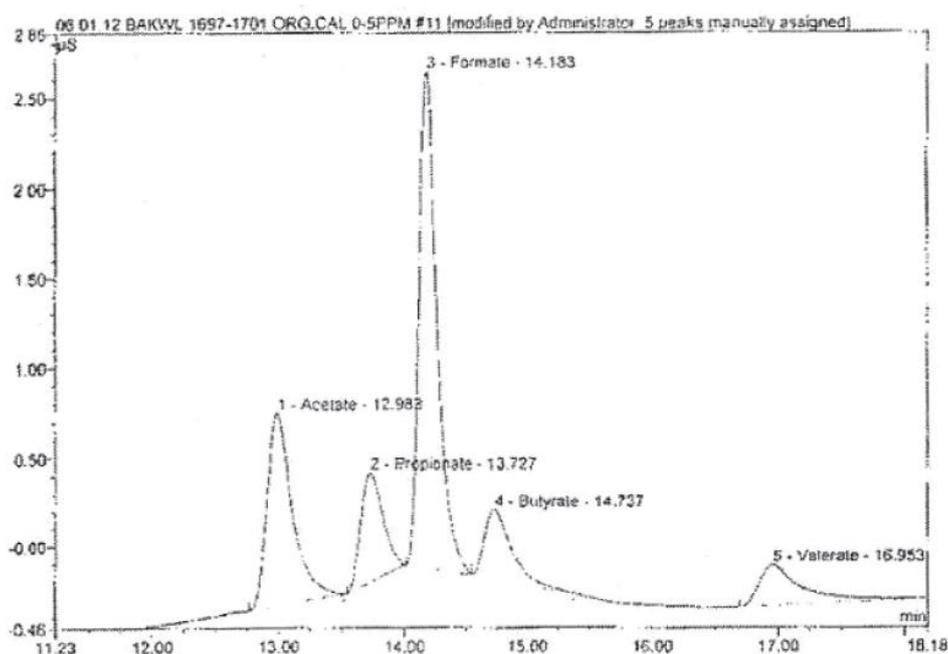


Рис. 16. Пики выхода кислот из контрольных образцов

2.2.2 Применение хроматографии в медицине



В связи с введением в практику фармацевтического производства России GMP повышается значимость использования современных унифицированных методов анализа, как на предприятиях-производителях: так и в системе государственного контроля качества лекарственных средств.

Базовым методом анализа качества субстанций и готовых лекарственных средств в странах с развитой фармацевтической промышленностью (США, Англия, Япония, страны ЕС) является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Данный метод по своим характеристикам соответствует требованиям количественного анализа около 80-90% препаратов.

Хроматографические методы находят широкое применение в клинической практике. Хроматография на бумаге и ТСХ используют для определения аминокислот, углеводов, нуклеотидов, кетокилот, гормонов и др. в биологических жидкостях (сыворотка крови, моча, слюна, пот) или в экстрактах из тканей в норме и при различных патологических состояниях.

Методом хроматографии на бумаге установлены состав и содержание свободных аминокислот в плазме крови и в моче здоровых людей и при некоторых заболеваниях с нарушением азотистого обмена, например при болезнях печени, почек, болезни Вильсона (гепато-церебральная дистрофия), синдроме Фанкони (цистиноз), недостаточности витаминов, фенилкетонурии и других психических заболеваниях, вызванных токсическим действием отдельных аминокислот или продуктов их неправильного обмена на ЦНС.

В нормальной моче человека на двухмерной бумажной хроматограмме могут быть обнаружены глютаминовая кислота (или глютамин), аланин, глицин, таурин, β -аминоизомасляная кислота (β -АИМК), гистидин или метилгистидин. В-АИМК впервые открыта при помощи хроматографии на бумаге. Эта аминокислота встречается в больших количествах у отдельных индивидуумов (семейный признак); она найдена примерно у 5—10% населения. Остальные аминокислоты могут быть выявлены на хроматограмме после сгущения мочи. Аминоацидурия хроматографически выявляется при печеночной коме, некрозах печени, злокачественных новообразованиях, нефритах, ожогах, голодании. Обнаружение на хроматограммах в моче детей аргининоянтарной кислоты (АЯК) впервые

позволило описать и выяснить патогенез наследственного психического заболевания детей, названного аргининоянтарной ацидурией; причиной заболевания является утрата гена, связанного с синтезом сукцинаргиназы. Высокое содержание АЯК в цереброспинальной жидкости вызывает отравление ЦНС.

Хроматография оказалась незаменимой для изучения патогенеза болезней, протекающих с нарушением различных других сторон обмена веществ, что открыло новые диагностические возможности и указало пути к рациональной терапии некоторых заболеваний. Широкое применение находит хроматография в судебно-медицинской экспертизе.

2.2.3 Применение хроматографии в промышленности



Хроматография широко применяется в лабораториях и в промышленности для качественного и количественного анализа многокомпонентных систем, контроля производства, особенно в связи с автоматизацией многих процессов, а также для препаративного (в том числе промышленного) выделения индивидуальных веществ (например, благородных металлов), разделения редких и рассеянных элементов.

С помощью хроматографического исследования делают анализ смесей веществ, находящихся в различном состоянии:

- газообразной структуре;
- жидкой среде;
- твердом предмете;
- для препаративного выделения соединений и химических, физических свойств газов.

Нефтехимическая и газовая отрасли занимают весомую долю исследований с помощью хроматографии. 90% всех выполняемых анализов приходится именно на дорогостоящие виды сырья для топлива. На предприятиях и промышленных комплексах органического синтеза контролировать качество получаемого сырья, полупродуктов и продуктов переработки допускается с использованием анализа методом хроматографии.

Также и в других науках и отраслях промышленности применяют хроматографию. Лесопромышленный комплекс использует данный способ в технологиях обработки древесины. Лесохимическая и пищевая промышленности нуждаются в точных данных на стадиях обработки сырья и получения готовой продукции. Почти треть анализов для контроля за состоянием окружающей среды производится газохроматографическими вариантами.

Метод хроматографии представляет собой распространенную и универсальную диагностику разделения различных смесей. Ключевые преимущества хроматографии заключаются в:

- хорошей распределяющей способности и возможности разделения веществ в небольшом количестве;
- незаменимости при распределении, разделении сложных структурных веществ;

- отбору компонентов, состав которых приближен между собой;
- возможности очистки химических веществ или выделения индивидуальных соединений.

Компонентность исследования хроматографии позволяет идентифицировать состав и распределить вид веществ, при этом молекулярная масса единичных структур может составлять до 10⁶. Условия выполнения хроматографического исследования зависят от состава объекта исследования. Газовая хроматография используется для анализа летучих термостабильных веществ.

2.2.4 Применение хроматографии в криминалистике



Тонкослойная хроматография приходит на помощь аналитикам и тогда, когда они не располагают никакими данными о составе образцов, поступивших на анализ. Правда, этот метод не дает возможности выяснить их количественный химический состав, но он позволяет получить важную информацию, опираясь на которую можно планировать дальнейшие аналитические исследования.

Так, применяя тонкослойную хроматографию, удастся ответить на вопрос, в каком растворителе вещества, нанесенные на стартовую линию, начинают перемещаться по пластинке, а в каком остаются без движения. Кроме того, с помощью этого метода можно получить представление о том, сколько компонентов входит в состав анализируемой смеси, и даже установить соотношение этих компонентов.

Приведем пример конкретного применения тонкослойной хроматографии для проведения судебно-химической экспертизы.

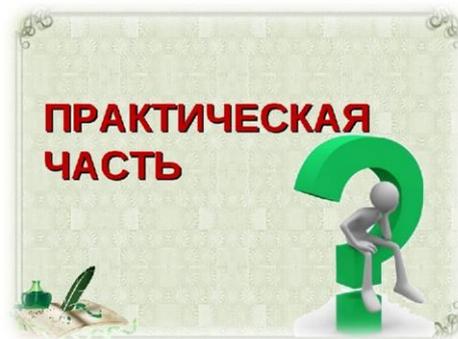
Девушка, написав расписку очень торопилась, и вместо суммы прописью указала цифру – 500. Когда «кредитор» потребовал сумму в 5000, девушка не согласилась с выдвинутыми требованиями и расписку передали на экспертизу. Вначале она попала к эксперту-графологу, и он попытался сравнить особенности написания последней цифры «0» с почерком автора расписки. Однако установить наличие подделки в данном случае, когда речь идет об одном знаке – практически неразрешимая для графолога задача.

Затем за дело взялся эксперт-химик, которому предстояло выяснить, написаны ли текст и все три нуля одними и теми же чернилами. Вот как происходило расследование.

Прежде всего эксперт вырезал из расписки образцы-кружочки бумаги диаметром ~0,5 мм так, чтобы в образец попала часть каждой цифры «нуль»; затем кружочки были помещены на стартовую линию пластинки с тонким слоем адсорбента. Край пластинки погрузили в соответствующий растворитель, выдержали необходимое время и хроматограмму проявили. После проявления на пластинке выступило пять зон, но если зоны от двух нулей находились на том же самом расстоянии от стартовой линии, что и зоны от букв текста, то зона от третьего нуля находилась на значительном удалении от остальных пятен. На этом основании был сделан вывод, что последняя цифра в расписке написана совсем другими чернилами.

3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.

Газохроматографическое определение содержания в воздухе оксида углерода (угарного газа)



3.1 Выбор конфигурации хроматографа

Конфигурация хроматографа (его основные узлы: колонка, детектор, дозатор) определяется аналитической задачей.

Наша задача – определение содержания оксида углерода (СО) в воздухе на уровне ПДК. ПДК СО в рабочей зоне составляет 17-20 мг/м³, в атмосферном воздухе 2,5 мг/м³.

Детектор по теплопроводности, являясь универсальным, может обнаруживать СО, но только начиная с 50-100 мг/м³, пламенно-ионизационный детектор (ПИД) позволяет обнаруживать вещества от 0,1 мг/м³, но оксиды углерода он не чувствует. В анализе оксидов углерода прибегают к *реакционной газовой хроматографии*. При этом в ходе хроматографического процесса некоторые компоненты пробы подвергают химической реакции с превращением их в соединения другой химической структуры. При анализе оксидов углерода их переводят в метан за счет реакции гидрирования. Эта операция называется «метанирование», а устройство, в котором эта реакция протекает, называют «метанатором». Метанатор представляет собой трубочку из нержавеющей стали, в которую помещают небольшое (около 1 г) количество катализатора, содержащего никель. В водородной среде при температуре 300-400⁰С оксиды углерода превращаются в метан, который затем регистрируется ПИД.

Естественно, что метанатор нужно устанавливать между хроматографической колонкой и ПИД, а колонка должна разделять между собой оксиды углерода и метан, отделяя их при этом от других компонентов пробы. В этом случае на хроматограмме будут присутствовать три пика «метана», а именно, метана, полученного из оксида углерода, метана, полученного из диоксида углерода, и собственно самого метана. При этом и диоксид углерода, и метан в воздушных пробах всегда присутствуют, а СО в пробе воздуха может и отсутствовать.

Если в пробе нужно определять и диоксид углерода, то в качестве наполнителя хроматографической колонки чаще всего используют сорбенты типа активированного угля. В этом случае порядок выхода компонентов из колонки будет СО, метан, диоксид углерода. Если диоксид углерода определять не нужно, в качестве сорбента можно взять молекулярные сита (цеолиты) типа СаА или NaX.

В этом случае порядок выхода компонентов из колонки будет метан, СО, а диоксид углерода из колонки выходить не будет, улавливаясь ею необратимо в условиях анализа. Кроме диоксида углерода, колонка с молекулярными ситами будет поглощать из проб воздуха и воду, и все органические вещества (примеси). По мере «насыщения» колонки подобными веществами ее разделительная способность будет ухудшаться, что потребует время от времени удалять из колонки эти вещества при более высокой температуре (300-350⁰С). Этот прием называется в хроматографии *кондиционированием*.

Газовые пробы, как в нашем случае пробы воздуха, можно вводить в хроматограф медицинскими шприцами в объеме от 0,1 до 5-10 мл, или специальными «газоплотными» шприцами. Но более лучший (повторяемый) результат дает ввод газовой пробы специальными кранами-дозаторами.

Таким образом, состав хроматографа определен в двух вариантах.

1 Вариант- определение в воздухе только оксида углерода. Состав хроматографа: кран-дозатор с дозирующей петлей 1мл, колонка металлическая длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная цеолитом СаА фракцией 0,25-0,50 мм, метанатор, ПИД.

Режим (примерный) работы хроматографа:

- газ-носитель азот с расходом 30 мл/мин, водород-30 мл/мин, воздух- 300 мл/мин,
- температура:
- крана-дозатора- не обогревается,
- колонки- 70⁰С,
- метанатора- 320⁰С,
- ПИД- 150⁰С.
- Длительность анализа не превышает 5 минут.

2 Вариант- определение в воздухе оксида и диоксида углерода. Состав хроматографа: кран-дозатор с дозирующей петлей 0,25 мл, колонка металлическая длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная активированным углем фракцией 0,16-0,25 мм, метанатор, ПИД. Работа проводится на хроматографе «Хромос ГХ-1000».



Рис.17. Общий вид хроматографа «Хромос ГХ-1000»

Режим работы хроматографа:

- газ-носитель аргон с расходом 25 мл/мин, водород-30 мл/мин, воздух- 300 мл/мин,
- температура:
- крана-дозатора- не обогревается,
- колонки- 50⁰С,
- ПИД совмещенный с метанатором- 380⁰С
- длительность анализа не превышает 10 минут.

3.2 Включение хроматографа и оценка его состояния

3.2.1. Подать из баллона с азотом газ-носитель, включить генератор водорода, компрессор воздуха.

3.2.2. Включить хроматограф в электросеть и через компьютер загрузить в хроматограф рабочий режим.

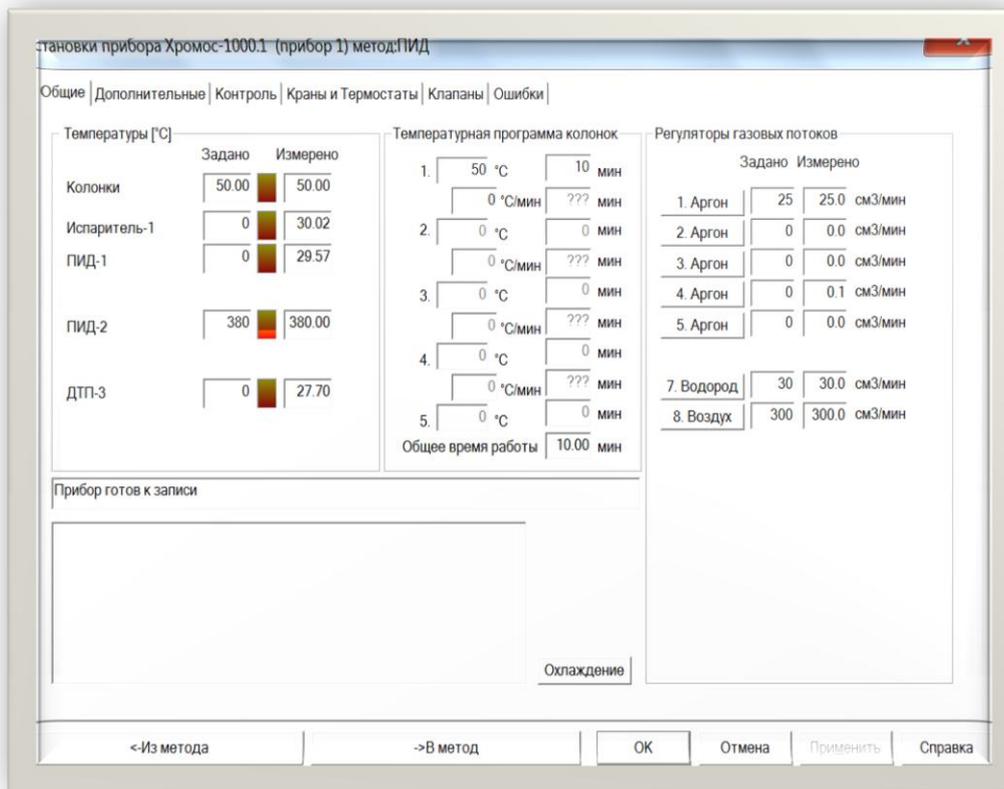


Рис.18. Панель управления. Задание режима работы хроматографа

3.2.3. После выхода хроматографа в рабочий режим оценить фоновый сигнал ПИД.

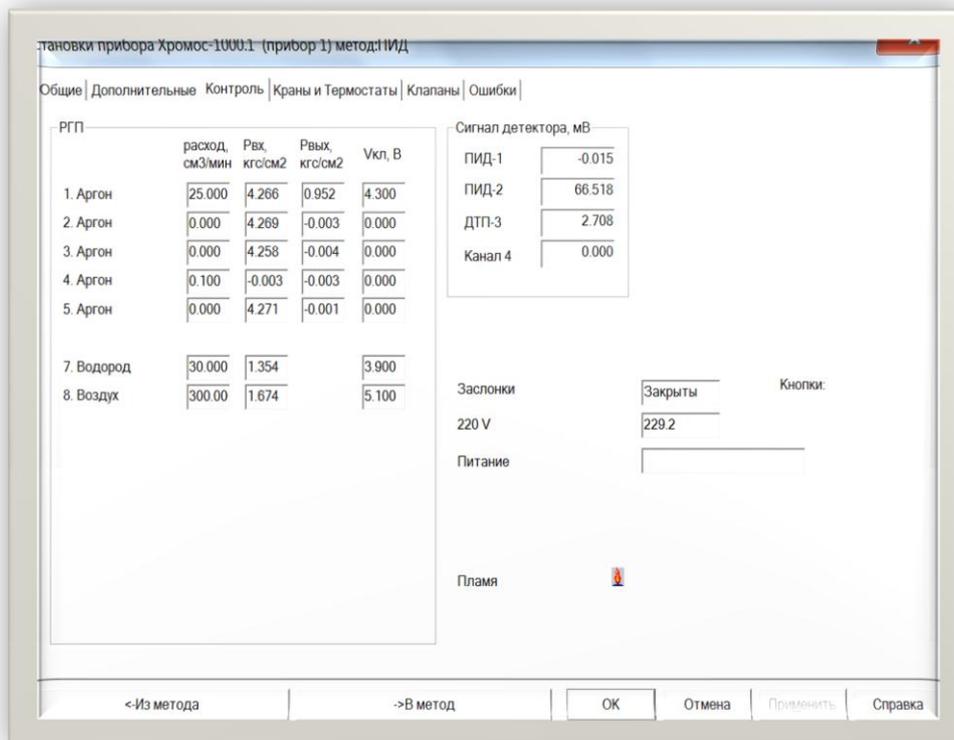


Рис.19. Панель управления. Закладка контроль.

3.2.4. Записать холостую хроматограмму и оценить величину фонового сигнала детектора.

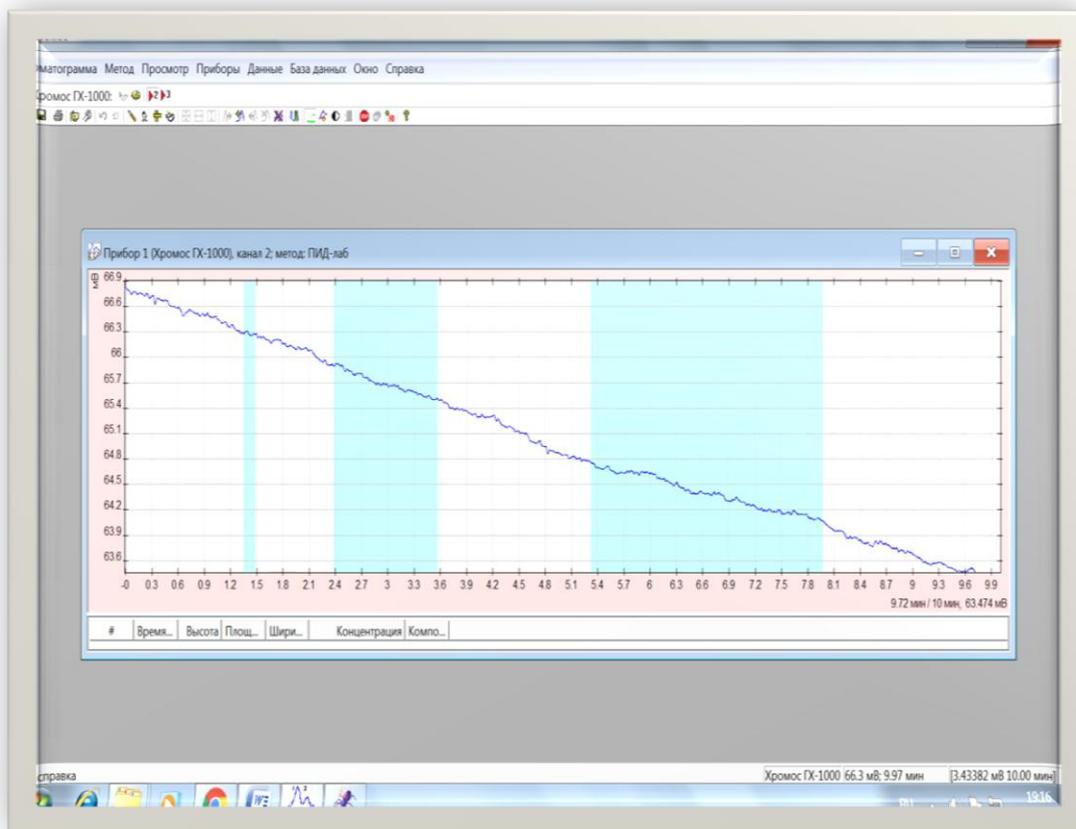


Рис.20. Хроматограмма «холостая»

Сравнение величины текущего фона детектора с его обычным для данного режима значением позволяет хроматографисту оценить состояние хроматографа. Обычно у исправного, стабильно работающего в одном и том же режиме хроматографа величина фонового сигнала детектора примерно одинакова. Значительное же отличие величины фона от обычного значения свидетельствует об изменениях в состоянии хроматографа, что требует более пристального внимания оператора к оценке состояния хроматографа.

3.2.5. По полученной «холостой» хроматограмме рассчитать программными средствами величину шума детектора. Для этого нажать на клавиатуре кнопку N, левой кнопкой мыши выставить курсоры на отрезке наблюдения нулевой линии. Появится окно с отображением величины шумов, измеренных программой на выбранном отрезке хроматограммы.

Если измеренная величина шума имеет обычное значение (укладывается в норму), то можно продолжать работу. Если же величина шума больше нормы, то нужно искать и устранять причину повышенного шума.

3.3 Градуировка хроматографа

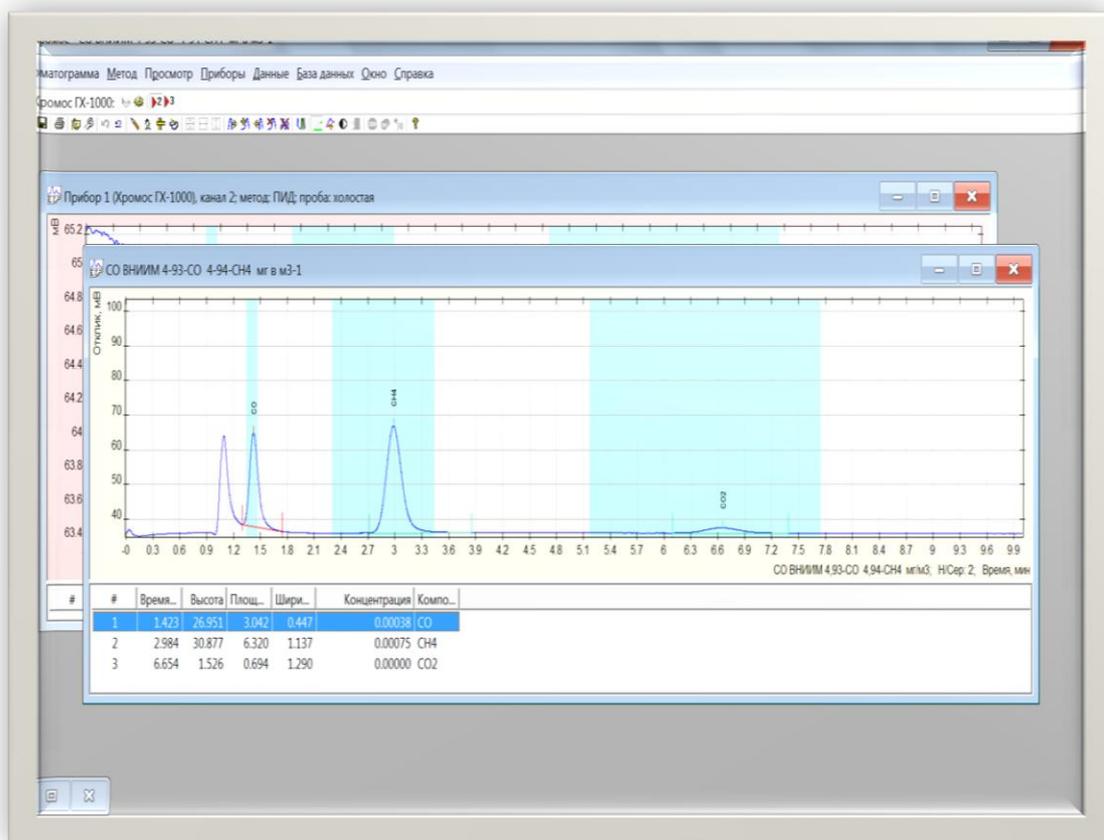


Рис. 21. Хроматограмма градуировочной смеси

3.3.1. Ввести в хроматограф поверочную газовую смесь (ПГС), содержащую известное количество CO, CO₂ и CH₄, записать хроматограмму и обработать ее, разметив на ней все нужные пики.

3.3.2. В меню Хроматограмма→Паспорт сделать отметку о том, что это градуировочная хроматограмма.

Паспорт

АНАЛИЗ: ПИД_281118_141523 лаборатория
 Файл: C:\Users\Public\Documents\Chromos\Data\Березники\Пробы\ПИД_281118_141523
 Дата: 28.11.18 14:15:23 Номер БД: 0

ПРОБА: ▾
 Объем Разведение

Дата и время отбора: ..2018 :: Виала: 1 Номер в серии: 2
 Пункт отбора: ▾ Точка отбора: ▾

МЕТОД:

Продолж.: мин Шум: 0.000 мВ Дрейф: 0.0 мВ/ч
 Оператор: ▾ Детектор:

Колонка: Номер:

Диаметр внутренний: мм Длина: м Фракция: мм

Газовые параметры: ▾

Температурные параметры: ▾

Рис.22. Паспорт хроматограммы.

3.3.3. В окне хроматограммы в таблице результатов в графе Концентрация занести значения концентраций веществ в соответствии с паспортными значениями.

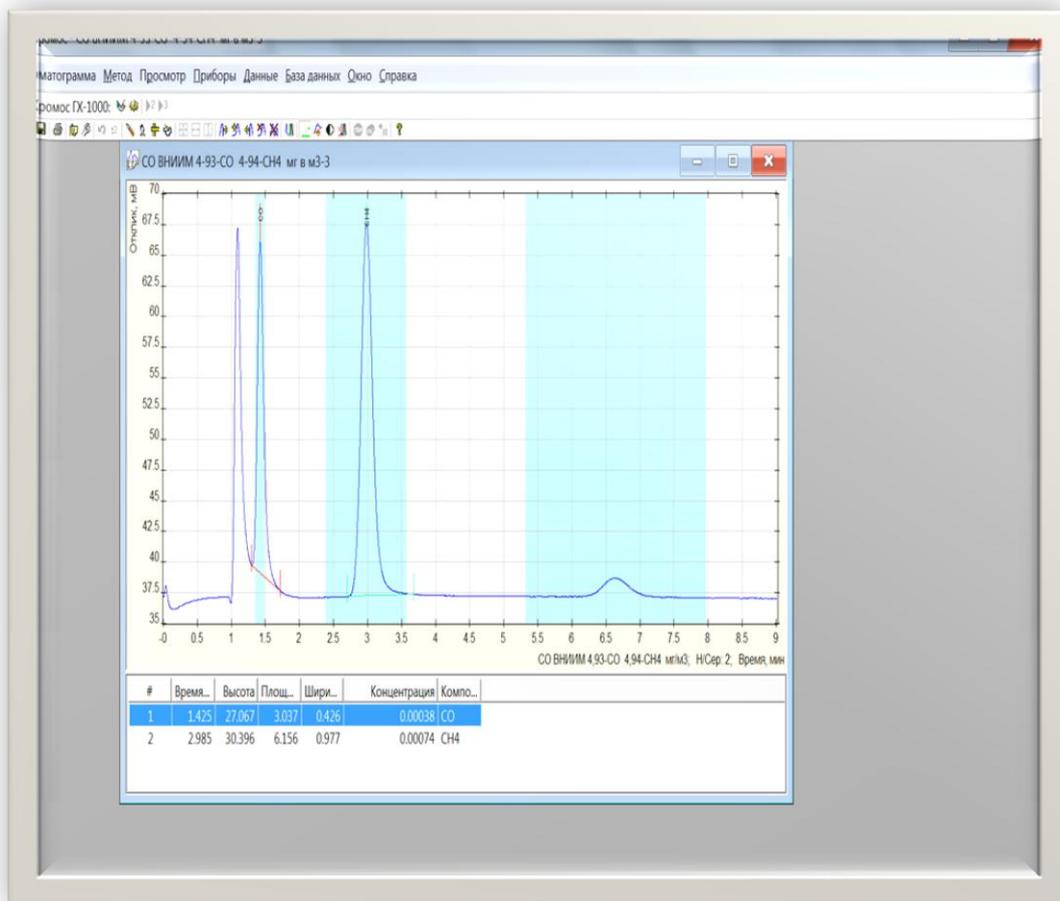


Рис.23. Задание величины концентрации в хроматограмме градуировочной смеси.

3.3.4. Занести полученный результат в градуировку. Для этого выполнить команду Метод→+Точка градуировки.

3.3.5. В появившемся окне метода нажать кнопку Градуировка и в появившемся окне Градуировка посмотреть значение рассчитанного программой градуировочного коэффициента и положение полученной градуировочной точки на графике.

3.3.6. Для оценки повторяемости градуировочный анализ нужно провести несколько раз. Результаты градуировки показаны в окне Градуировка

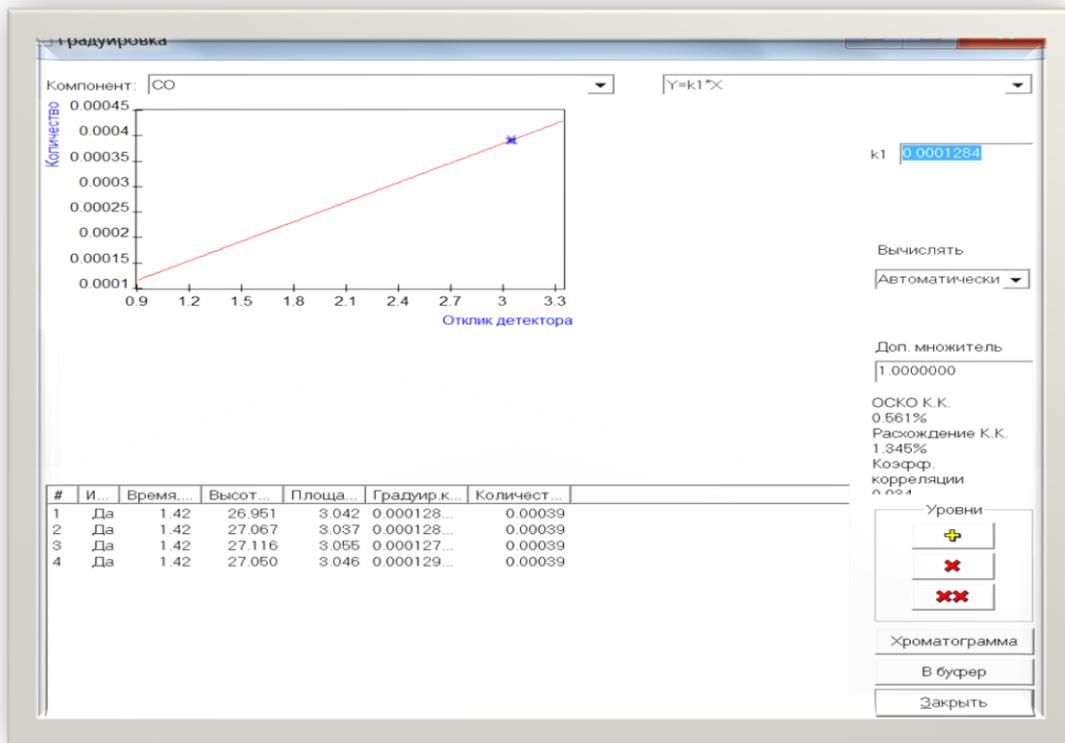


Рис. 24. Результаты градуировки хроматографа по оксиду углерода

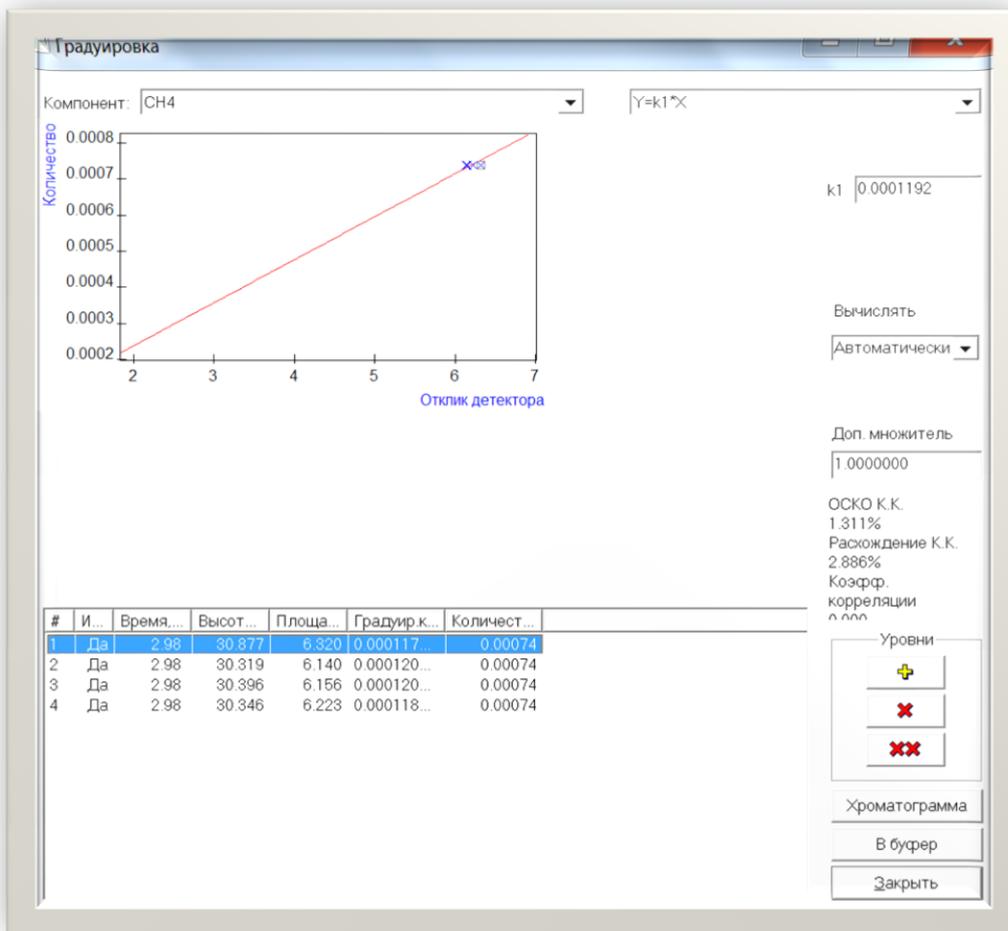


Рис. 25. Результаты градуировки хроматографа по метану

3.4. Проведение рабочего анализа

3.4.1. Набрать в шприц объемом 20 мл воздух в рабочем помещении, продуть из него кран-дозатор и ввести пробу в хроматограф. После записи хроматограммы провести ее обработку и оценить наличие компонентов в пробе.

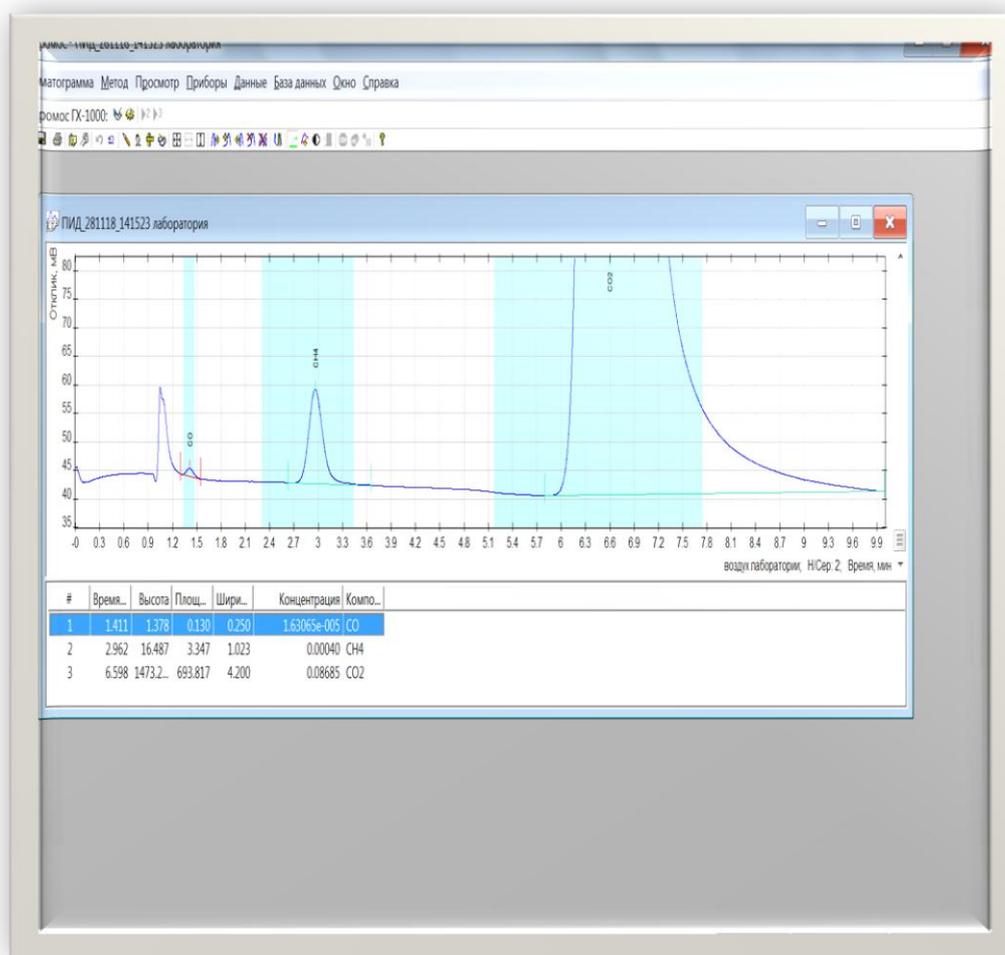


Рис.26. Результаты хроматографического анализа воздуха в лабораторном помещении

3.4.2. Набрать в шприц объемом 20 мл воздух вблизи выхлопной трубы работающего автомобиля, надеть на канюлю шприца заглушку, принести пробу в лабораторию, продуть пробой кран-дозатор и ввести пробу в хроматограф. После записи хроматограммы провести ее обработку и оценить полученный результат.

3.4.3. Сделайте вывод о составе воздуха в лабораторном помещении, о воздействии на атмосферу работы автомобиля.

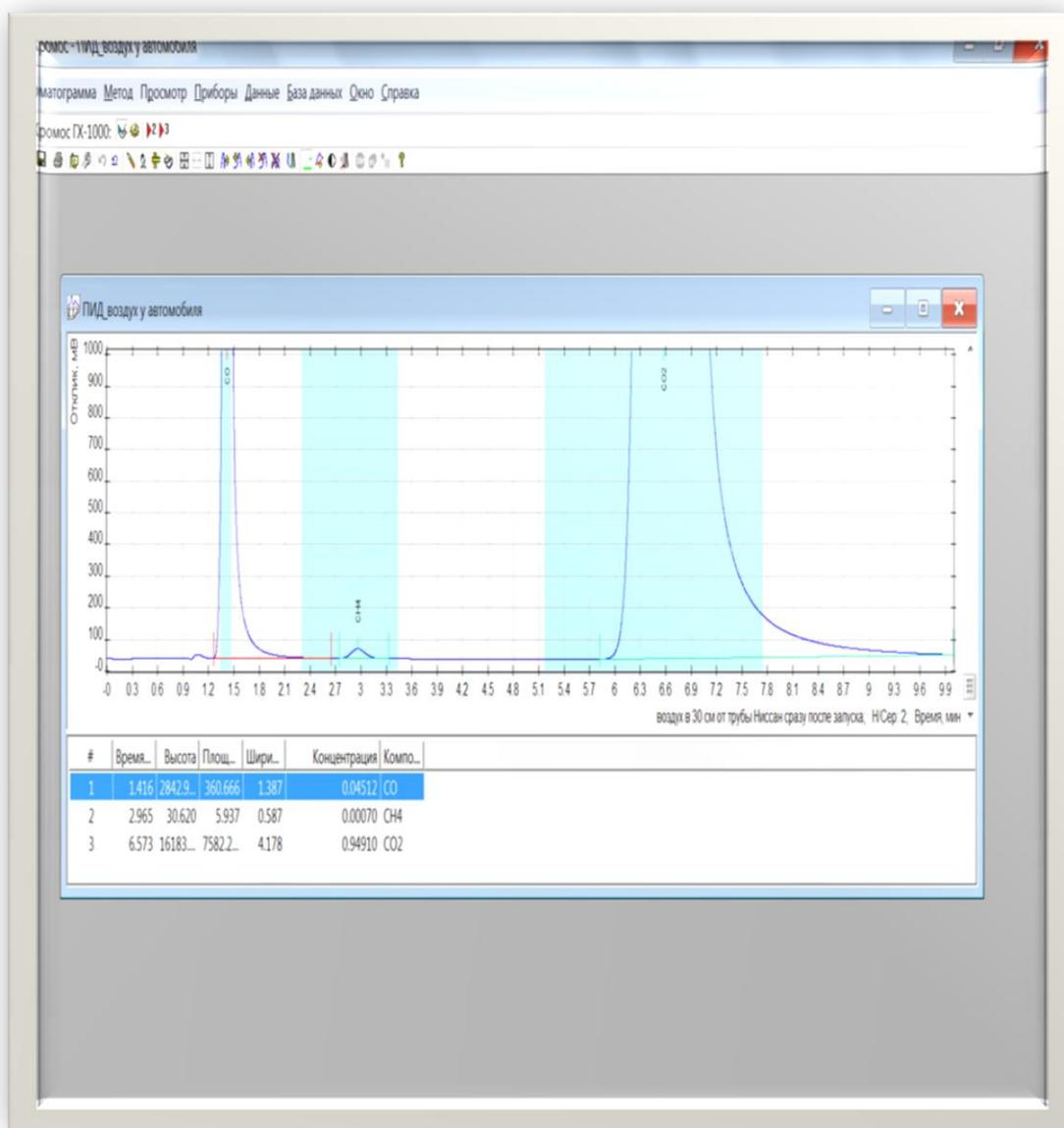


Рис.27.Хроматограмма анализа воздуха, отобранного возле работающего легкового автомобиля.

Контрольные вопросы для самопроверки

1. Расскажите об истории происхождения термина «хроматография» и его двойном смысле. Как связан этот термин с М.С.Цветом?
2. В чем заключаются основные преимущества хроматографии по сравнению с другими аналитическими методами?
3. Назовите основные варианты (методы) хроматографии. В чем различие газовой и жидкостной хроматографии, аналитической и препаративной?
4. Назовите марки (модели) отечественных хроматографов.
5. В каких областях человеческой деятельности применяются хроматографические анализы?
6. Объясните ход процесса газохроматографического определения содержания в воздухе оксида углерода (угарного газа).

Литература

1. Вигдергауз, М. С. Цветопись [Текст] / М. С. Вигдергауз. - М. : Химия, 1980. - 95 с.
2. Цвет М.С. Хроматографический адсорбционный анализ. М.: Изд-во АН СССР, 1948г. 352с.
3. М. Г. Кульков, Д. С. Воробьев // Журнал аналитической химии, 2017, т. 72, № 2, с. 177–186
4. Экстракция и последующее определение диалкилфталатов в почве методом газовой хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией [Текст] / А.В. Пирогов, Н.Г. Толмачева, О.А. Шпигун Шатов А.А., Еремеева Л.Ф., Сулейманов А.Р. // Вестн. Моск. Ун-Та. Сер. 2. Химия. 2014. Т. 55. № 4. с. 207-213.
5. Определение органических загрязнителей сточных вод методом газожидкостной хроматографии [Текст] / А. А. Шатов, Л. Ф. Еремеева, А. Р. Сулейманов // Химическая промышленность сегодня. - 2005. - N 7. - С. . 50-53. - Библиогр.: с. 53
6. Об ограниченности термина “нефтепродукты” при определении нефтяного загрязнения донных отложений [Текст] / З. А. Темердашев, Л. Ф. Павленко, И. Г. Корпакова, Г. В. Скрыпник, Т. Л. Клименко, Т. В. Вотина, Я. С. Ермакова // Журнал аналитической химии, 2017, том 72, № 10, с. 952–958
7. Эколого-химические аспекты применения карбаматных пестицидов [Текст] / Великородов А.В., Тырков А.Г., Епинетов М.А. // Естественные науки, 2011. - № 3 (36). - с. 163-176.
8. Хатмуллина Р.М. Хроматографическое определение полициклических ароматических углеводородов в нефтешламах // Р.М. Хатмуллина, В.И. Сафарова, Ф.Х. Кудашева, И.М. Китаева // Журнал аналитической химии. – 2012, Т. 67, № 3. – С. 290.- с. 290–296.
9. Определение аметоктрадина в растительных остатках и объектах окружающей среды методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектором [Текст] / А. С. Комарова, Т. Д. Черменская, В. В. Человечкова // Журнал аналитической химии, 2017, том 72, № 10, с. 904–909.
10. Жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием для определения отравляющих веществ и продуктов их деструкции [Текст] /

Алексенко С.С. / Журнал аналитической химии, 2012. - Т. 67. - № 2. - с. 116-132

11. Исследование анионного состава объектов окружающей среды промышленной зоны г. Красноярска методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза [Текст] / Бондарева Л.Г., Калякина О.П., Бурмакина Г.В., Сурсякова В.В., Калякин С.Н., Рубайло А.И. // Журнал сибирского федерального университета. Серия: химия. 2009. - Т. 2. - № 4. - с. 368-376.
12. Применение ступенчатого элюирования для определения некоторых органических и неорганических анионов в снежном покрове. [Текст] / Гуляева У.Е., Калякина О.П., Качин С.В., Полинцева Е.А., Сурсякова В.В., Азнаева М.Р.// Фундаментальные исследования, 2012. - №6. - с. 689-693
13. Использование метода ионной хроматографии (их) для микробиологического контроля загрязненных вод [Текст] / Гулиева Г.А., Бабаева Э.М.// Успехи современного естествознания, 2012. - №9. - с. 19-24.

Владимир Иванович Логутов

Денис Михайлович Каморин

Павел Сергеевич Решетов

Анна Владимировна Шишулина

Павел Юрьевич Иванов

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
для проведения практического занятия в лаборатории хроматографии
по дисциплине «ЭКОЛОГИЯ»

Учебно-методическое пособие

федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»

603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23