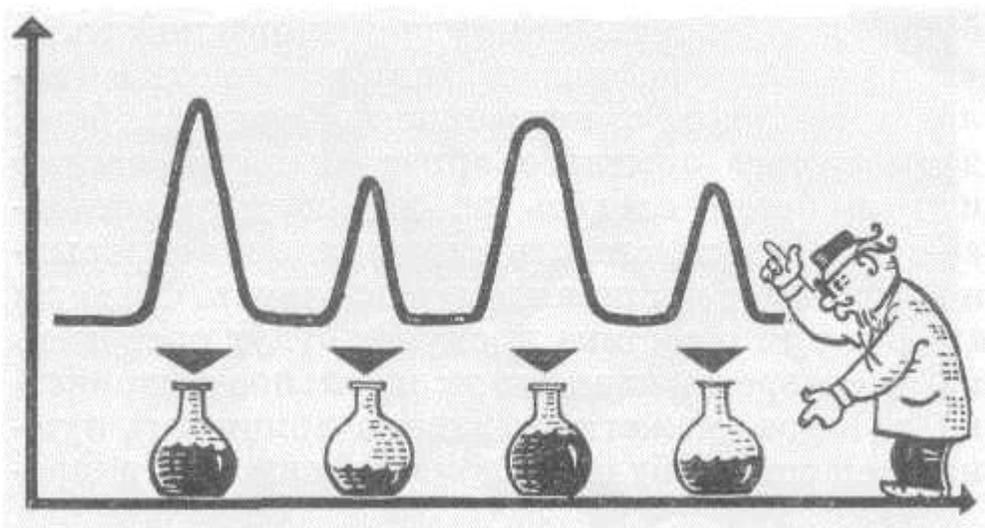


*Физико-
химические
методы
анализа*

Хроматография



Основные этапы развития хроматографии

- 1903 г. Открытие хроматографии (Цвет М.С.)
- 1938 г. Тонкослойная или планарная хроматография (Измайлов Н.А., Шрайберг М.С.)
- 1941 г. Жидкостная распределительная хроматография (Martin A.D.P., Synge R.L.M.)
- 1952 г. Газовая распределительная хроматография (Martin A.D.P., James A.)
- 1956 г. Капиллярная газовая хроматография (Golay M.)
- 1975 г. Ионная хроматография (Small H., Stevens T.S., Bauman W.W.)

В основе метода хроматографии лежит явление сорбции

Сорбция – процесс поглощения газов, паров и растворенного вещества твердыми или жидкими сорбентами

Виды сорбции

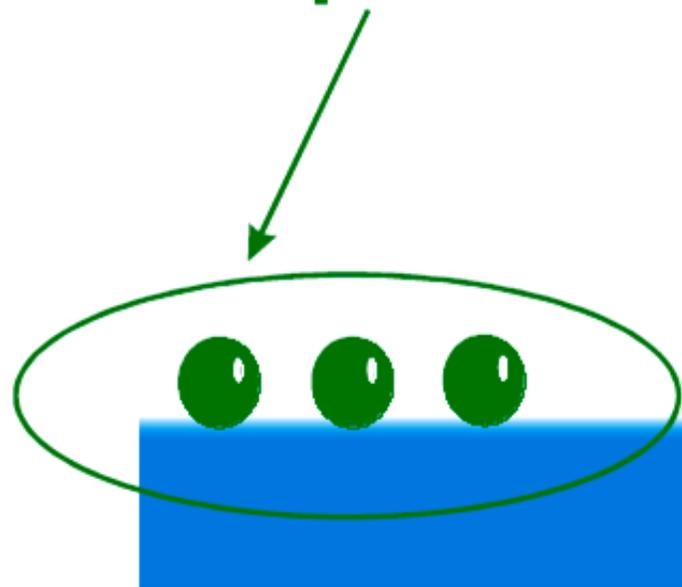
Адсорбция – концентрирование вещества на поверхности раздела фаз

Абсорбция – распределение веществ между двумя несмешивающимися фазами
(растворитель и жидкая фаза на твердом носителе)

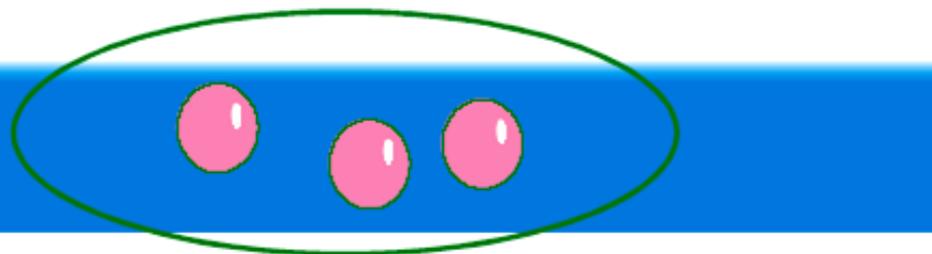
Капиллярная конденсация – образование жидкой фазы в порах и капиллярах твердого сорбента при поглощении паров вещества

Обычно наблюдают смешанный механизм

адсорбция



абсорбция



Хроматография – это физико-химический метод разделения и определения веществ, основанный на многократном повторении актов распределения компонентов между двумя фазами – *подвижной* и *неподвижной*

НФ обычно твердое вещество (сорбент) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество

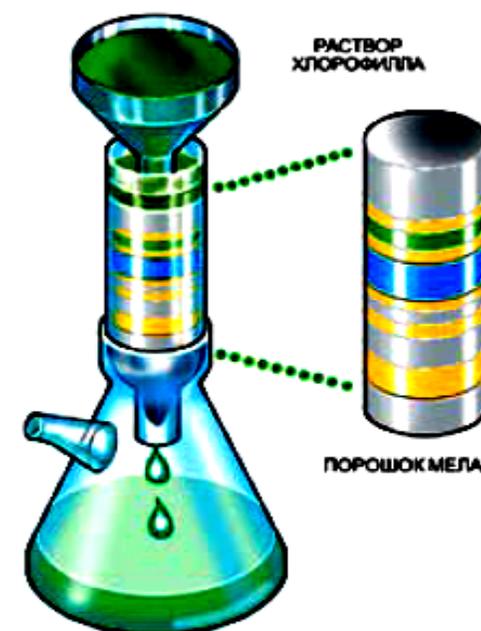
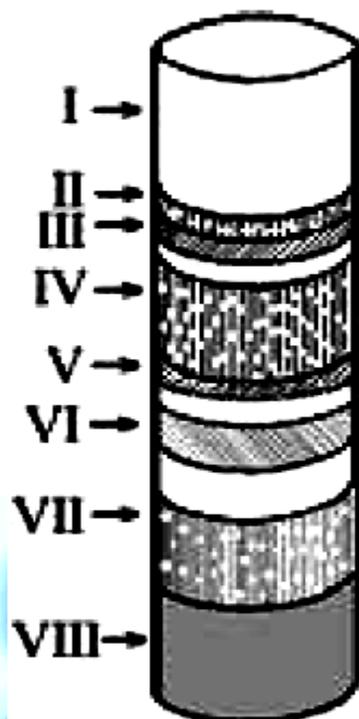
ПФ представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу

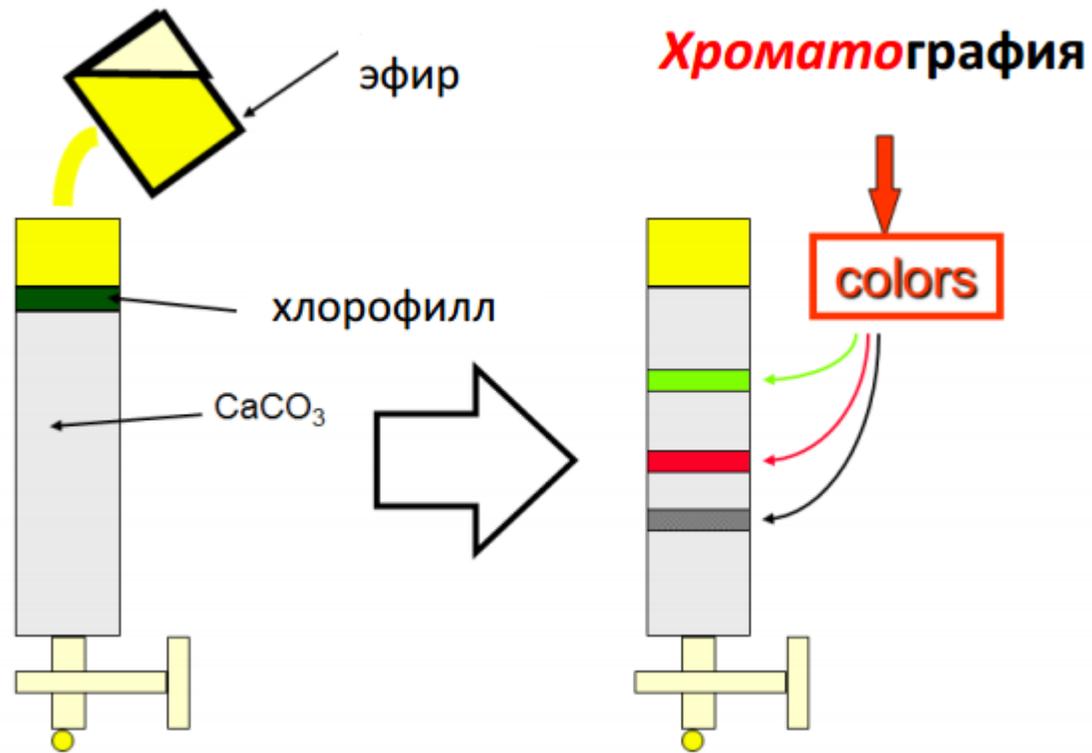


Метод хроматографии предложил русский ученый-ботаник **М.С.Цвет**, который впервые в 1903 г. применил явление адсорбции для анализа зеленой части хлорофилловых пигментов листьев

Разделение раствора хлорофилла

- I-бесцветный,
- II- ксантофилл *b* (желтый);
- III- хлорофиллин *b* - (желто-зеленый);
- IV- хлорофиллин (зелено-синий);
- V- ксантофилл (желтый);
- VI- ксантофилл *a'*(желтый);
- VII- ксантофилл *a* (желтый); VIII- хлорофиллин (серо-стальной)





Преимущества хроматографии перед другими методами анализа:

- 1. одновременное разделение и анализ веществ**
- 2. высокая эффективность** разделения, т.к. происходит многократность процессов сорбция – десорбция
 - Это обеспечивает эффективность хроматографического метода по сравнению с методами сорбции в статических условиях*
- 3. экономическое преимущество**
- 4. не только разделяет и анализирует, но и препаративно выделяет необходимое вещество**

Классификация хроматографических методов

по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз:

1.газовая (подв.)

а. газо-жидкостная(подв. + жидк.) *происходит растворение веществ в жидкой фазе.*

б. газо-твёрдофазная или газо-адсорбционная (подв. + тв.) *газы удерживаются поверхностью*

2.жидкостная(подв.)

а. жидкостно-жидкостная или распределительная(подв. + жидк.) *жидкости не смешиваются*

б. жидкостно-твёрдофазная или жидкостно-адсорбционная (подв. + тв.) *вещества удерживаются поверхностью*

Классификация хроматографических методов

По механизму разделения веществ:

1. Адсорбционная

различные способности в сорбции

2. Распределительная

разделение веществ происходит на различии растворимостей веществ

3. Ионнообменная

разделение веществ происходит в результате различий в способности к ионному обмену

4. Активная

на поверхности сорбента присутствуют селективные сорбенты

5. Гель-проникающая или Эксклюзионная

основана на различной сорбции веществ разного размера внутри пор сорбента

Классификация хроматографических методов

По технике выполнения:

1. Колоночная

в колонке находится неподвижная фаза

2. Плоскостная или Планарная

тонкий слой сорбента закрепляется на плоскости инертного вещества.

после чего край вещества погружают в емкость с жидкой фазой. за счет капиллярных свойства жидкость поднимается по сорбенту.. различные вещества имеют разную скорость. (могут окрашивать в разные цвета)

используется для качественного анализа.

Классификация хроматографических методов

По относительной полярности подвижных и неподвижных фаз:

Полярность - заряд в молекулах фаз.

- полярность может быть привита неполярной молекуле путем нанесения на её поверхность другого вещества (пример :бензин на силикагель)

1. Нормально-фазная

неподвижная фаза более полярна

карбонат кальция более полярна..... силикагель более полярна.

2. Обращённо-фазная

подвижная фаза более полярна чем неподвижная

Классификация хроматографических методов

По способу проведения процесса разделения:

Полярность - заряд в молекулах фаз.

1. Фронтальная

через колонку непрерывно пропускается анализируемая смесь

2. Проявительная

через колонку непрерывно пропускается анализируемая смесь, далее добавляется компонент -проявитель

3. Вытеснительная

Вводится анализируемая смесь компонентов, Затем колонка промывается более сорбирующим компонентом.

Т.о. Происходит последовательное вытеснение компонентов смеси.

Фронтальный метод

Через хроматографическую колонку с сорбентом *непрерывным потоком* пропускают раствор или газовую смесь исследуемых веществ,

сорбируемость которых увеличивается в ряду $A < B < C$

Соответственно этому компоненты располагаются в колонке

Однако они разделяются не полностью. В чистом виде можно выделить лишь часть наименее сорбирующегося компонента; он движется вдоль слоя сорбента впереди остальных

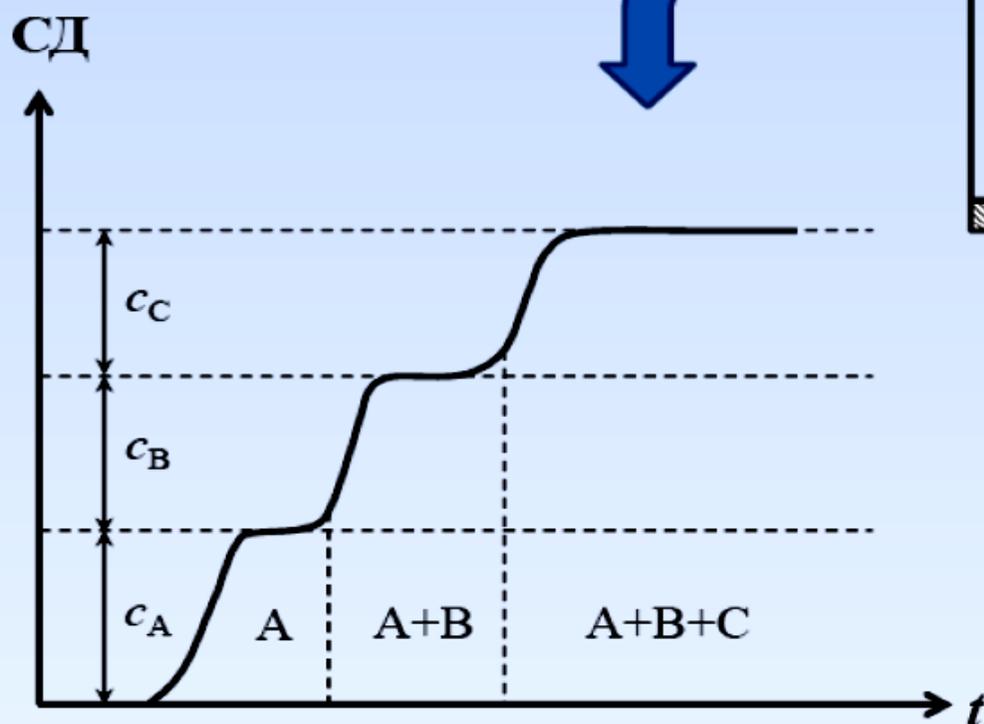
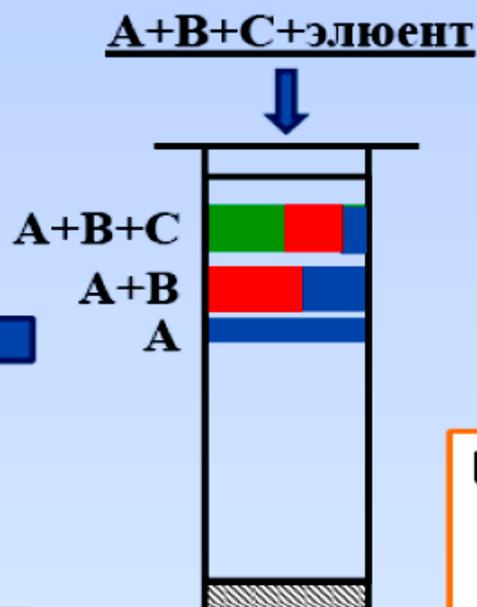
За зоной компонента А следует в непосредственном контакте зона, содержащая смесь компонентов А и В. Третья зона содержит смесь первого, второго и третьего компонентов

В некоторый момент времени сорбент насыщается, и наступает «проскок», т.е. из колонки начинают выходить компоненты в соответствии с их сорбируемостью

Фронтальная хроматография (ФХ)

Наиболее проста в выполнении

сорбируемость веществ увеличивается в ряду: $A < B < C$



- Метод не нашел широкого применения в анализе, т.к. не дает полного разделения смеси
- Метод эффективен для очистки веществ от примесей, если они сорбируются лучше, чем основной компонент
- Метод применяется при изучении изотерм сорбции из растворов

Если на выходе из колонки фиксировать концентрацию вещества в ПФ, полученная **выходная кривая** будет иметь форму ступенчатой кривой

Для разделения метод используется мало

Применим для очистки: умягчение воды

очистка воздуха от ОВ в противогазах

очистка лекарственных веществ

концентрирование ценных примесей в сточных водах

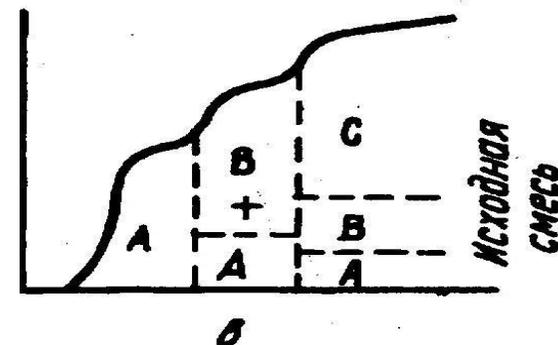
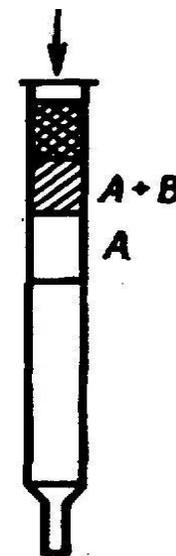


Схема разделения и выходная кривая фронтального метода

Вытеснительный метод

После введения порции исследуемой смеси колонку промывают подвижной фазой, к которой добавлено вещество (вытеснитель), **обладающее большей сорбируемостью**, чем любое из компонентов смеси:

$$A < B < C < D$$

По мере продвижения по колонке элюент вытесняет вещество *C*, которое в свою очередь вытесняет вещество *B* и т.д.

Разделяемые вещества и на колонке, и в элюате располагаются последовательно друг за другом

Каждый из компонентов выделяется в чистом виде, но не количественно, так как зоны компонентов не разделены промежутками чистого сорбента

В аналитических целях метод не используется, т.к. невозможно количественно получить компоненты разделяемой смеси

Для препаративных целей метод не потерял значения, так как высокоактивные и доступные адсорбенты (например, активированные угли) позволяют достигнуть высокой производительности

Еще одно достоинство метода - зоны не размываются в отличие от проявительного анализа

В аналитических целях метод не используется, т.к. невозможно количественно получить компоненты разделяемой смеси

Для препаративных целей метод не потерял значения, так как высокоактивные и доступные адсорбенты (например, активированные угли) позволяют достигнуть высокой производительности

Еще одно достоинство метода - зоны не размываются в отличие от проявительного анализа

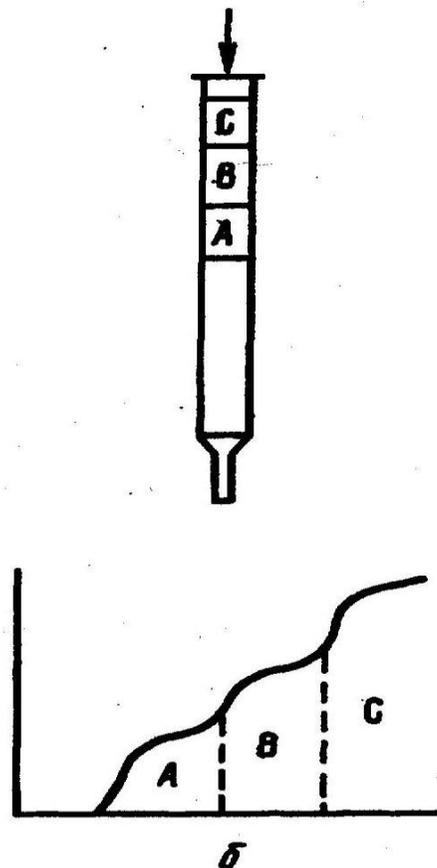


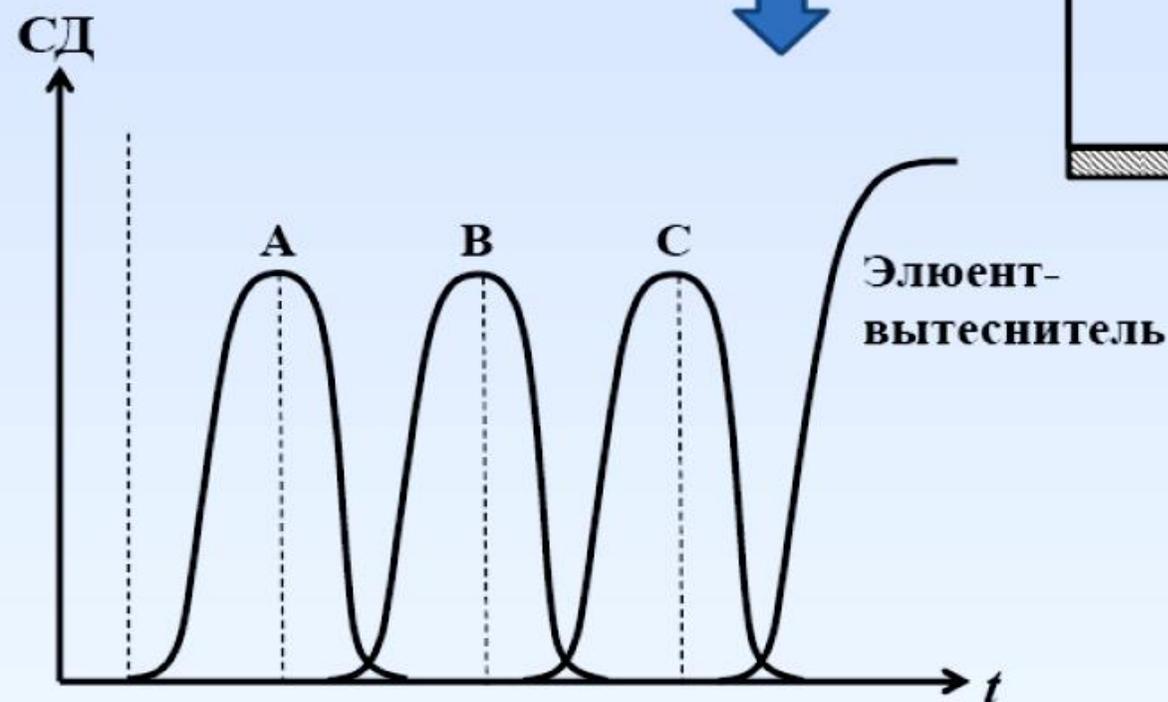
Схема разделения и выходная кривая вытеснительного метода

а Вытеснительная хроматография (ВХ)

сорбируемость веществ увеличивается в ряду: $A < B < C$



Элюент-вытеснитель



- Компоненты смеси не разбавляются р-телем, поэтому их концентрации мало изменяется
- Недостаток – образование между зонами разделяемых в-в смешанной зоны, содержащей два компонента.
- Метод редко применяется в анализе, но используется в препаративных целях

Проявительный (элюентный) метод

Хроматографическую колонку промывают растворителем или газом-носителем (*элюентом*), **обладающим меньшей сорбируемостью**, чем любое из разделяемых веществ: $E < A < B < C$

Затем в колонку вводят исследуемую смесь в виде *порции* раствора или газа и продолжают пропускать элюент

Разделяемые вещества перемещаются вдоль колонки с разными скоростями в соответствии с их сорбируемостью

Выходная кривая в виде ряда пиков, число которых соответствует числу разделенных компонентов

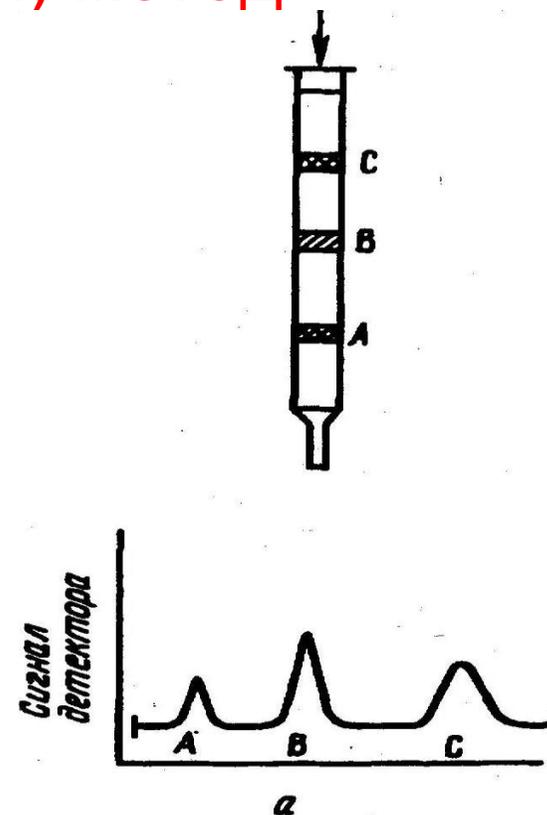


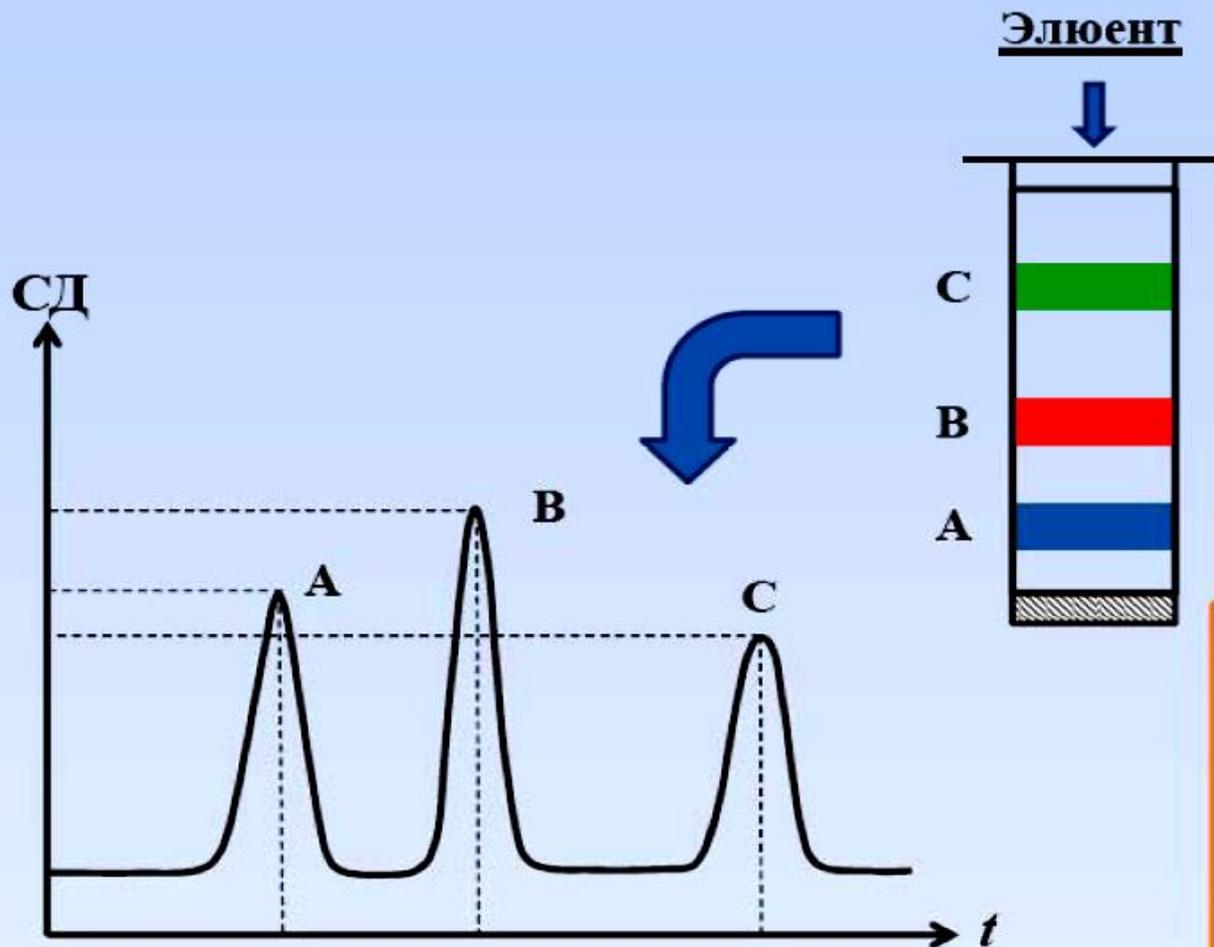
Схема разделения и выходная кривая проявительного метода

Элюентная (проявительная) хроматография (ЭХ)

сорбируемость веществ увеличивается в ряду: $A < B < C$



Элюент

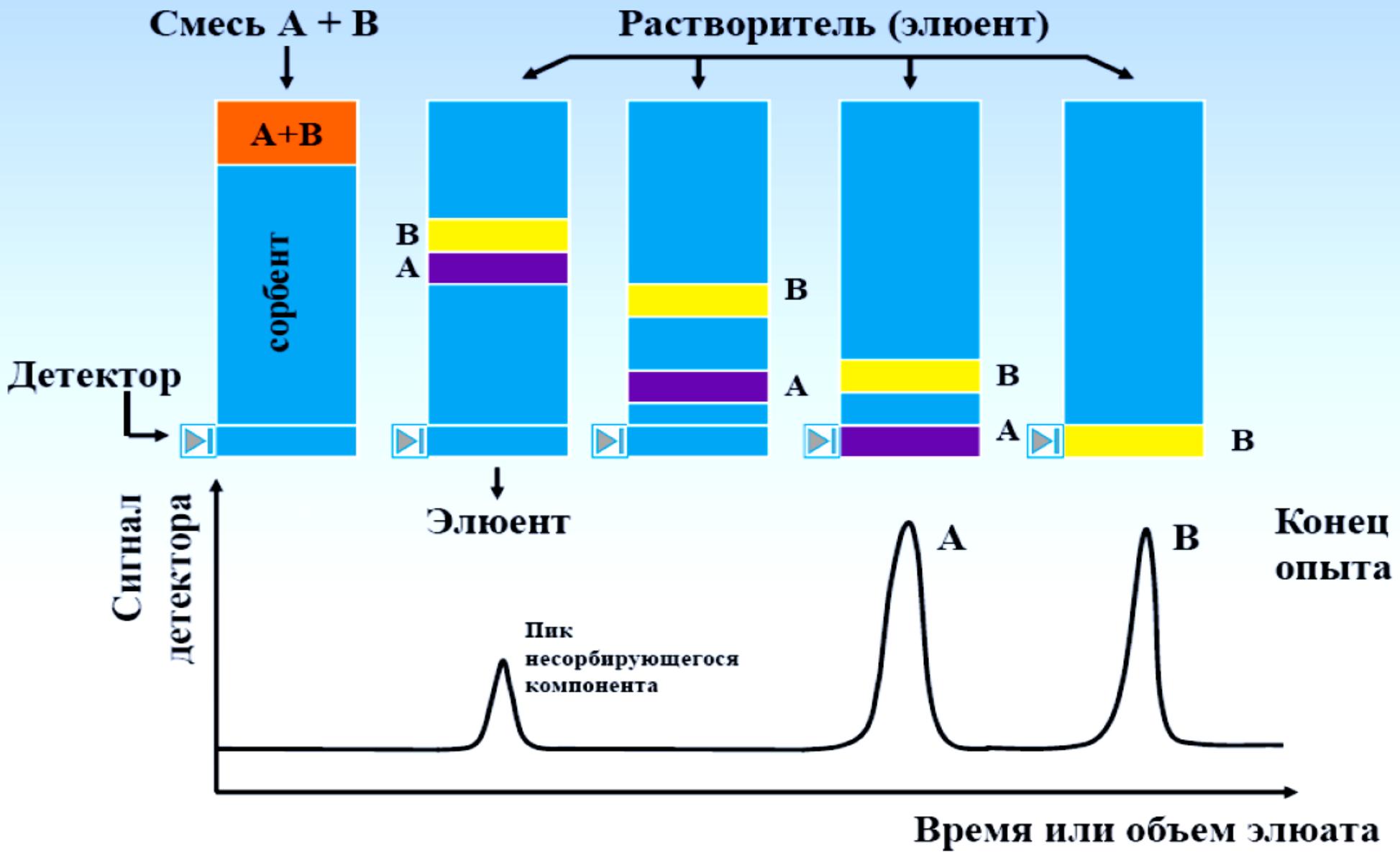


ЭХ позволяет разделять многокомпонентные смеси

- Преимущество – практически полное разделение компонентов многокомпонентной смеси
- Недостаток – необходимость разбавления

Схема элюентной хроматографии двухкомпонентной смеси

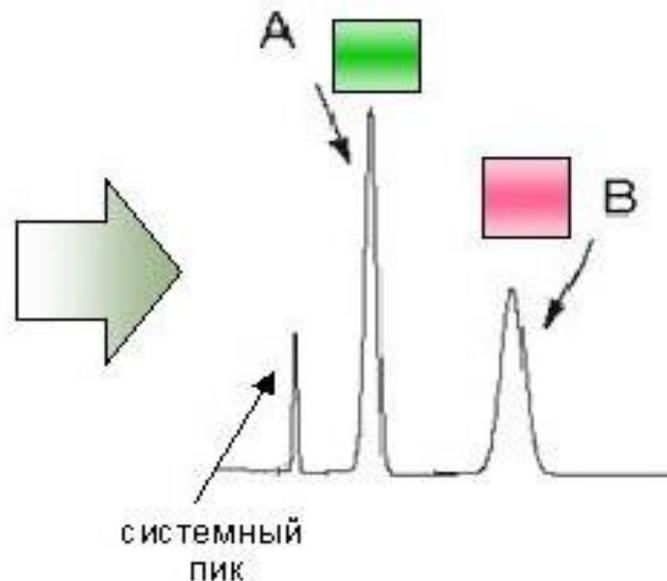
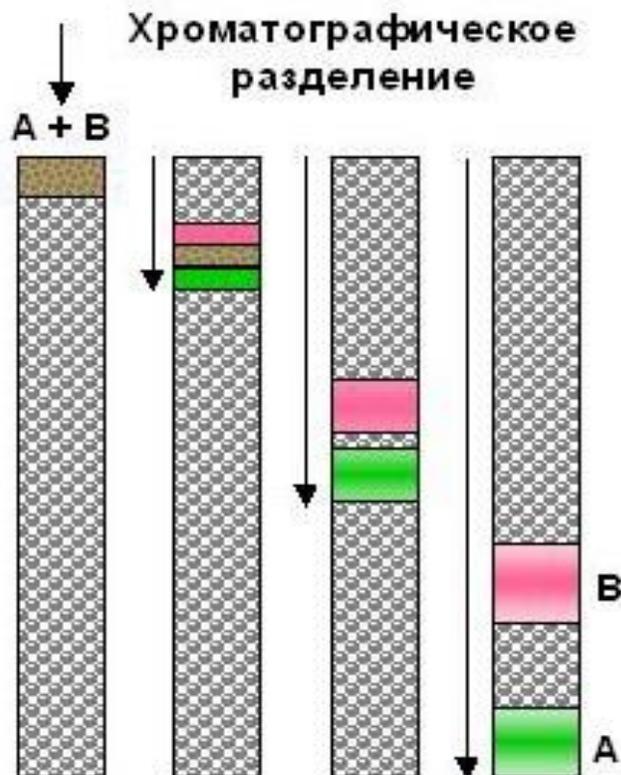
Процесс вымывания из колонки растворенных веществ пропусканием чистого растворителя называется **элюированием**, а такой способ разделения – **элюентной хроматографией**



Элюентный метод используют чаще всего, т.к.

- по хроматограмме можно установить качественный и количественный состав смеси

- он позволяет выделить компоненты в чистом виде и исследовать другими методами анализа



Классификация методов хроматографии

По агрегатному
состоянию фаз

Газовая
хроматография

Жидкостная
хроматография

По механизму
взаимодействия
сорбент-сорбат

Адсорбционная
хроматография

Распределительная
хроматография

Осадочная
хроматография

Ионообменная
хроматография

Эксклюзионная
хроматография

Аффинная
хроматография

По способу
перемещения фаз

Проявительная
хроматография

Фронтальная
хроматография

Вытеснительная
хроматография

По цели
применения

Аналитическая
хроматография
(качественный и
количественный
анализ)

Препаративная
хроматография

Промышленная
хроматография

Плоскостная хроматография

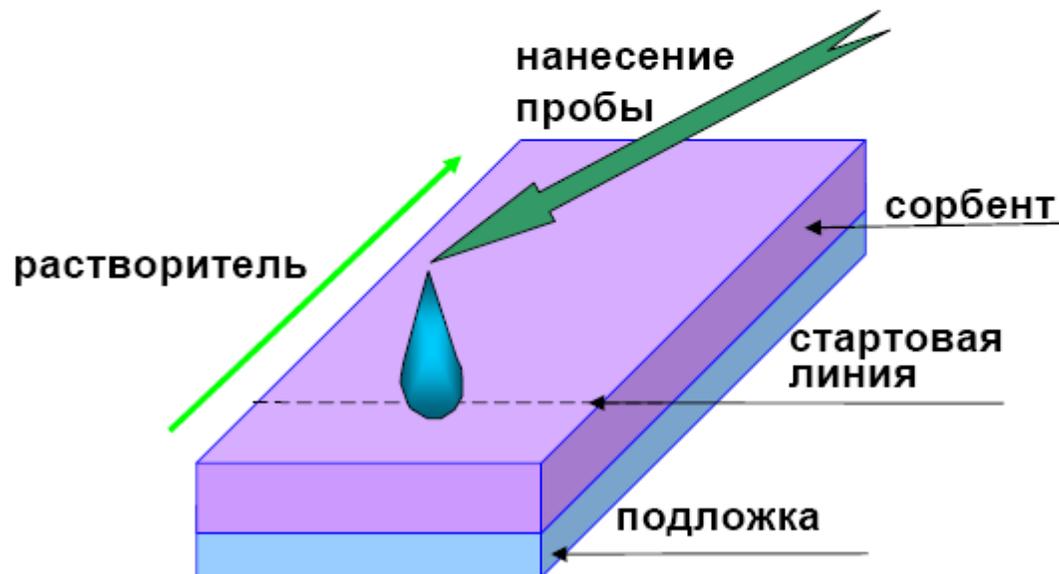
Подложка

- стекло
- пластмасса
- алюминий

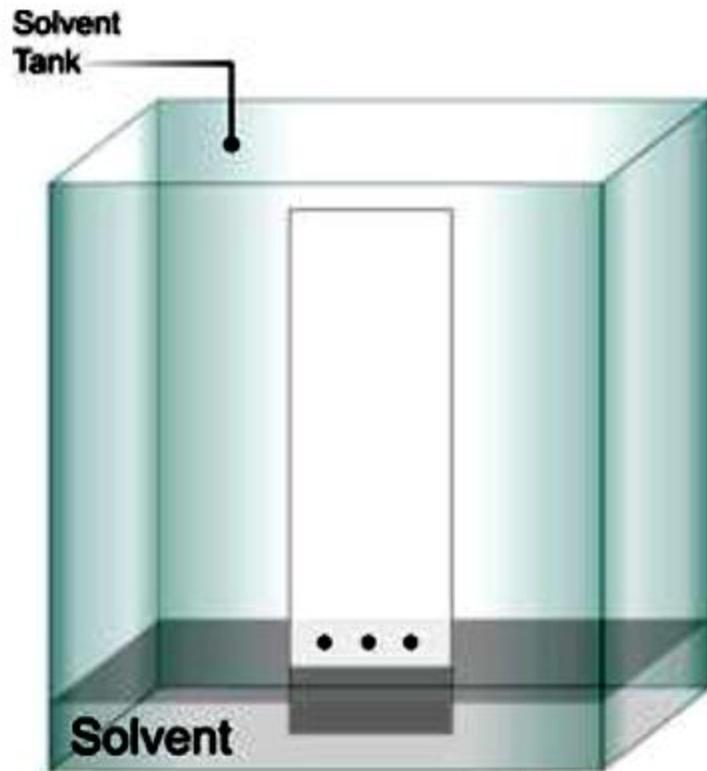
+

Сорбент

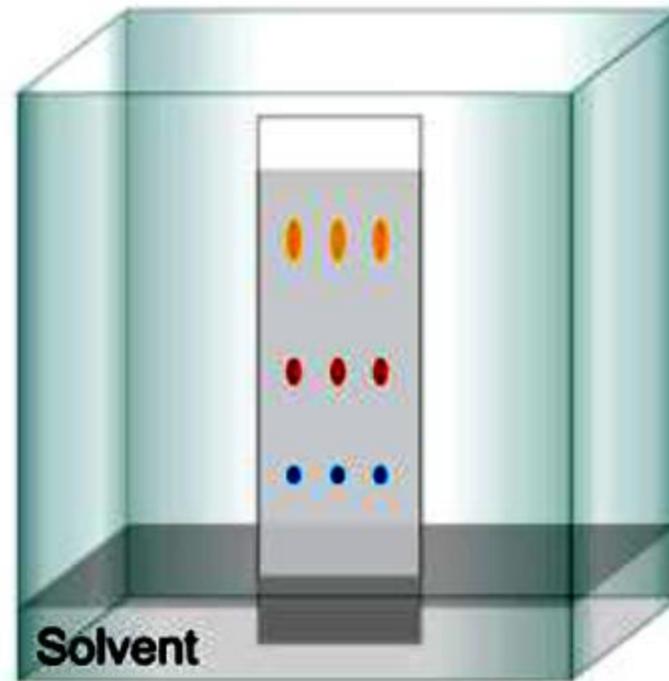
- силикагель
- целлюлоза
- оксид алюминия



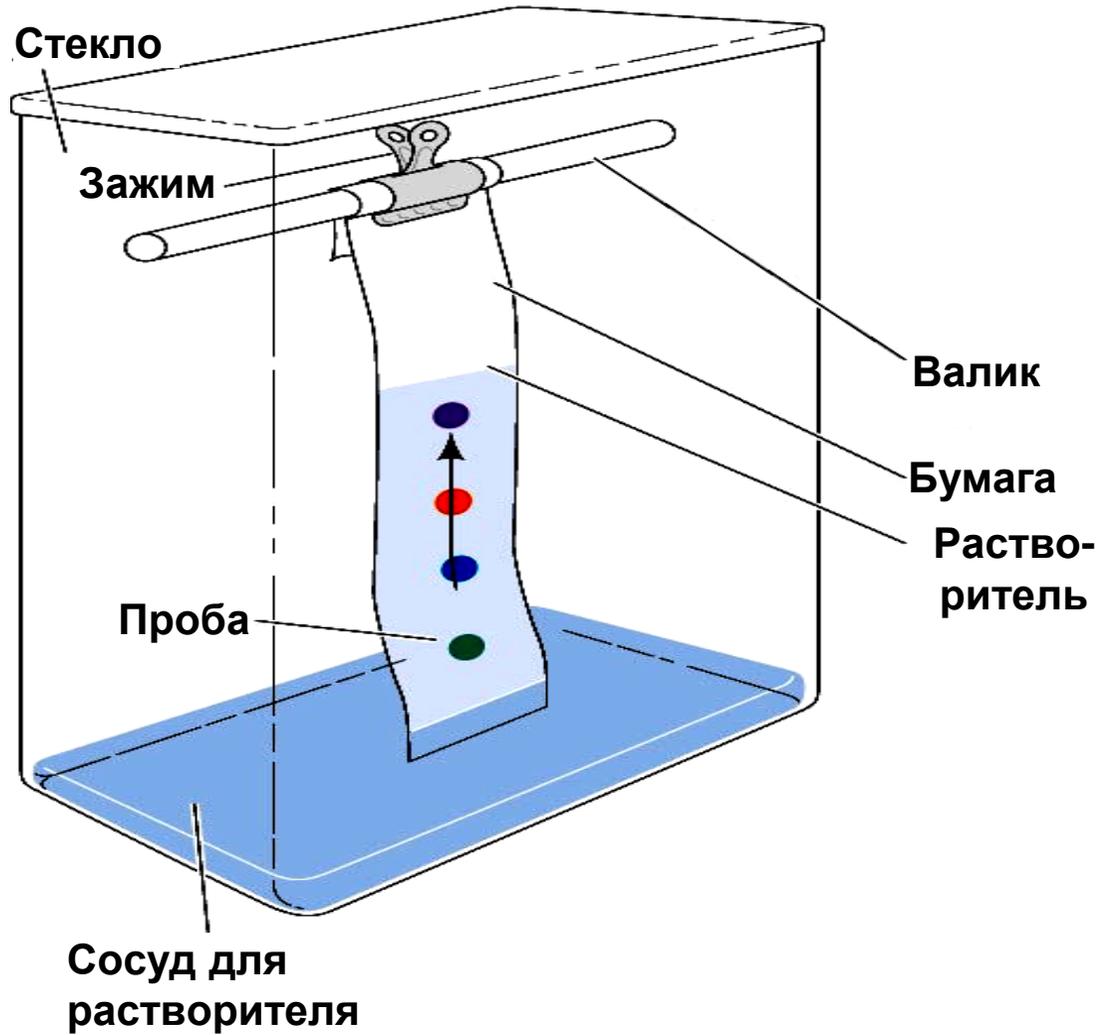
Восходящая тонкослойная хроматография



Time Zero

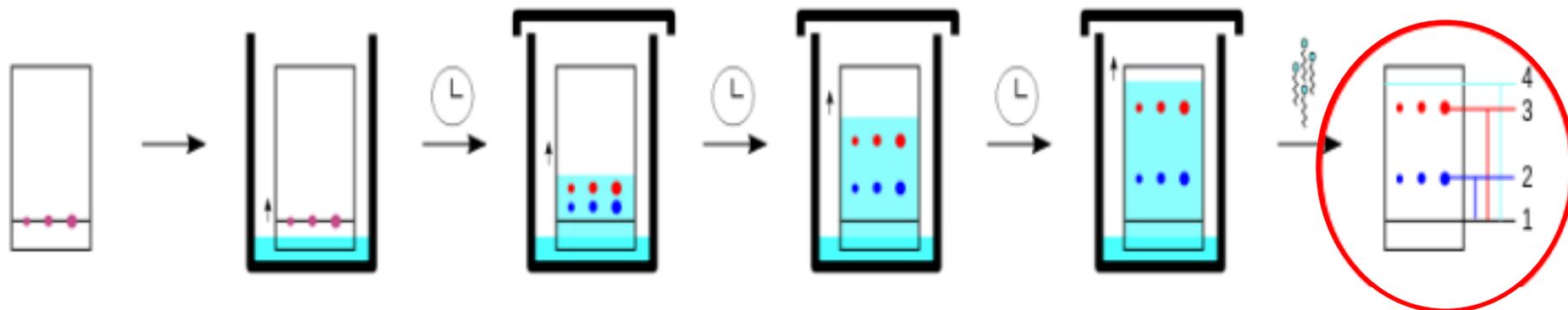


After Ten Minutes



Устройство камеры для бумажной хроматографии

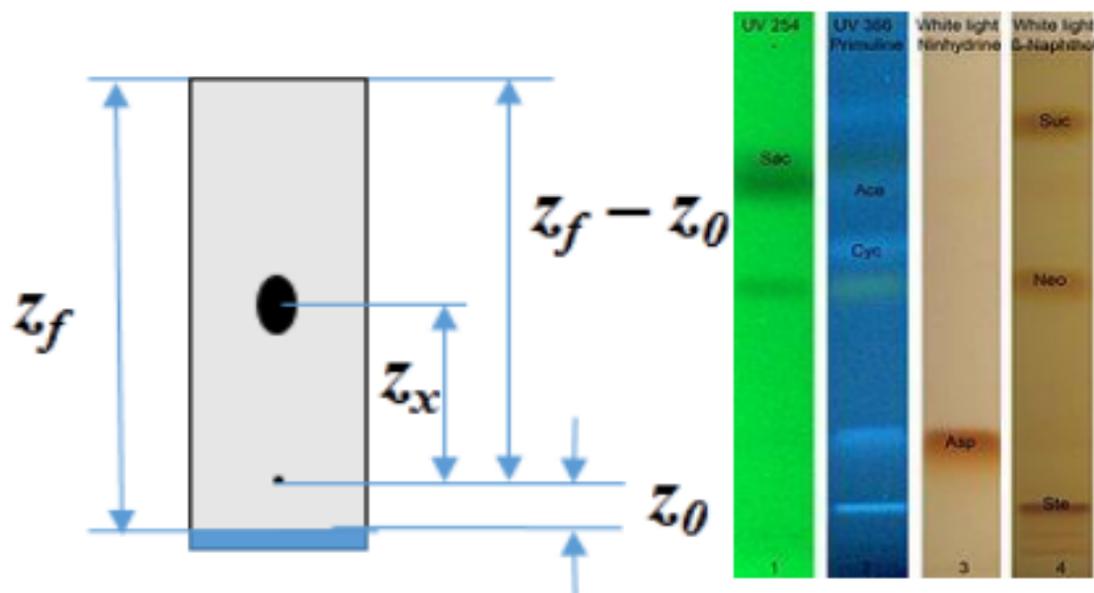
ТСХ является планарной разновидностью жидкостной хроматографии, в которой подвижная фаза движется в пористой среде слоя адсорбента



Элюирование в ТСХ: 1. Линия старта; 2. Зоны первого вещества; 3. Зоны второго вещества; 4. Линия фронта

$$R_f = \frac{z_x}{z_f - z_0}$$

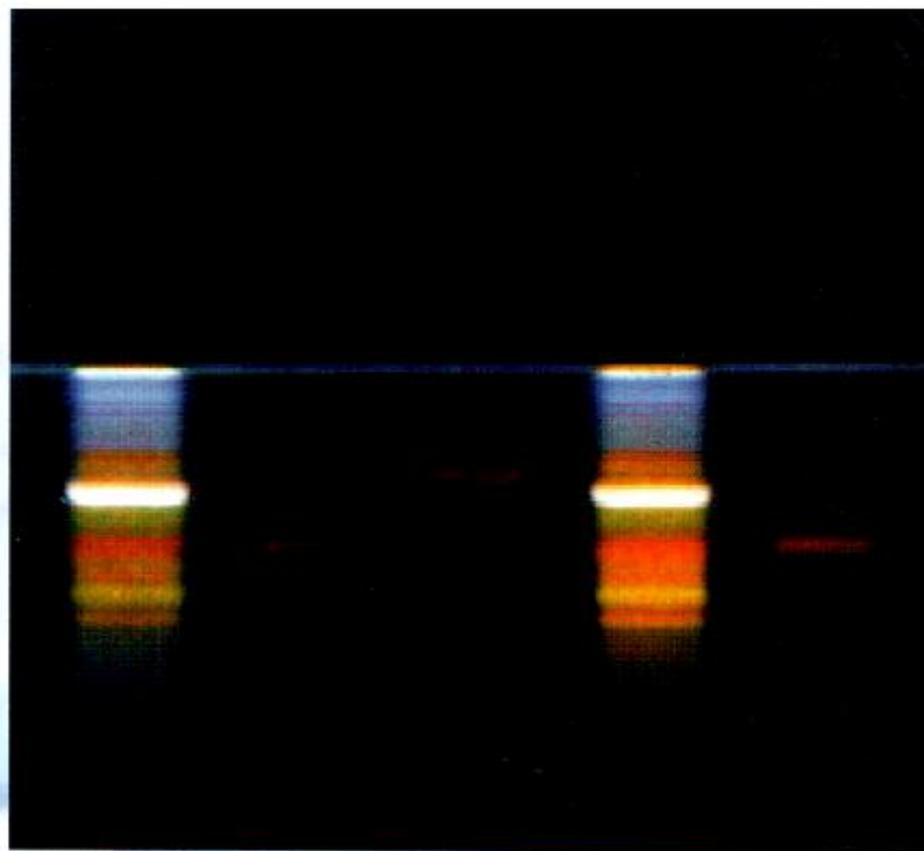
где
 R_f - коэффициент удерживания,
 z_x - расстояние, пройденное
 зоной,
 $z_f - z_0$ - расстояние от
 линии старта до фронта
 растворителя.



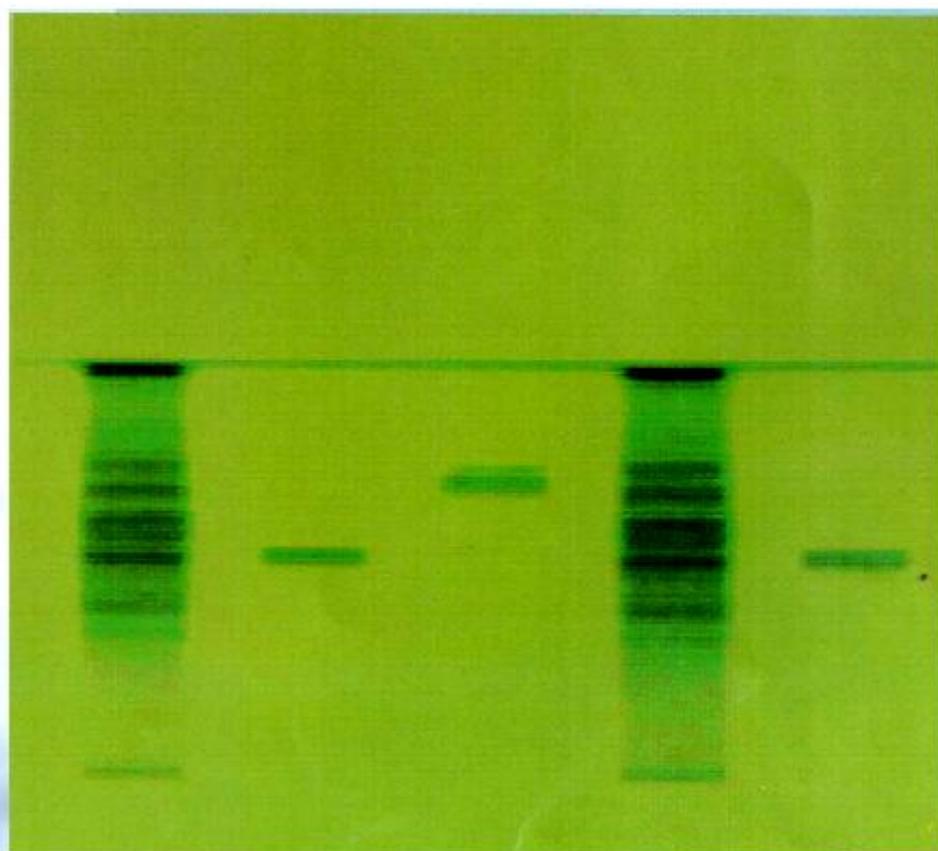


УФ-облучатель для обнаружения веществ на хроматограммах

Наблюдения под УФ-светом



366 нм



254 нм

«Отпечатки пальцев» образцов зеленого чая из разных географических зон

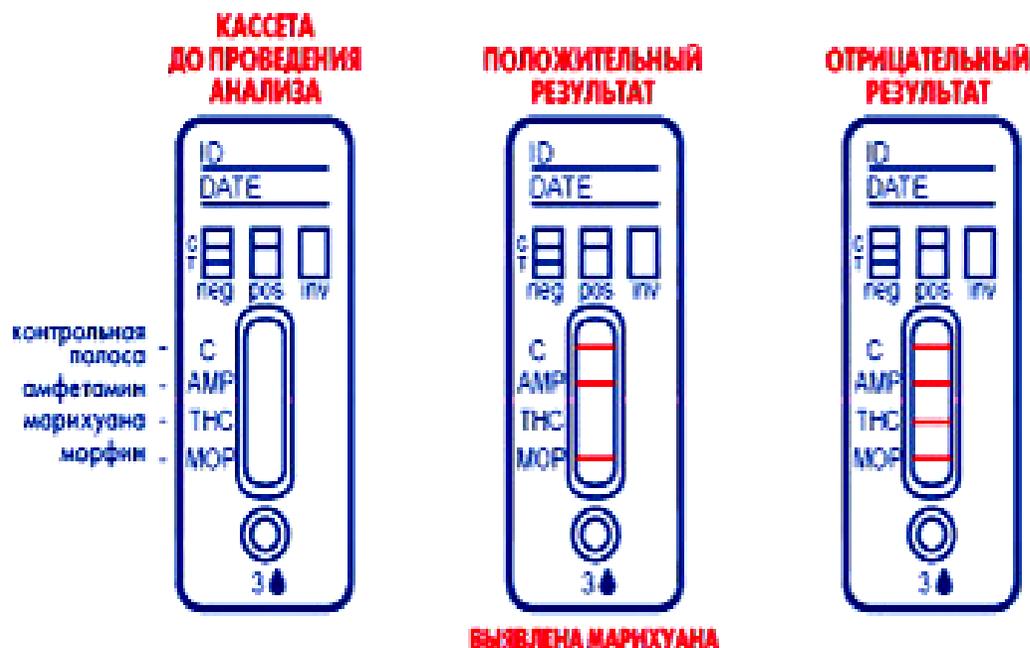


Травы, фито
препараты



Инструкция по применению:

- Вскрыть пакет, извлечь кассету и положить её на горизонтальную поверхность.
- С помощью пипетки внести 3 капли образца мочи в круглое окошко кассеты и оценить результат в течение 1-5 минут.



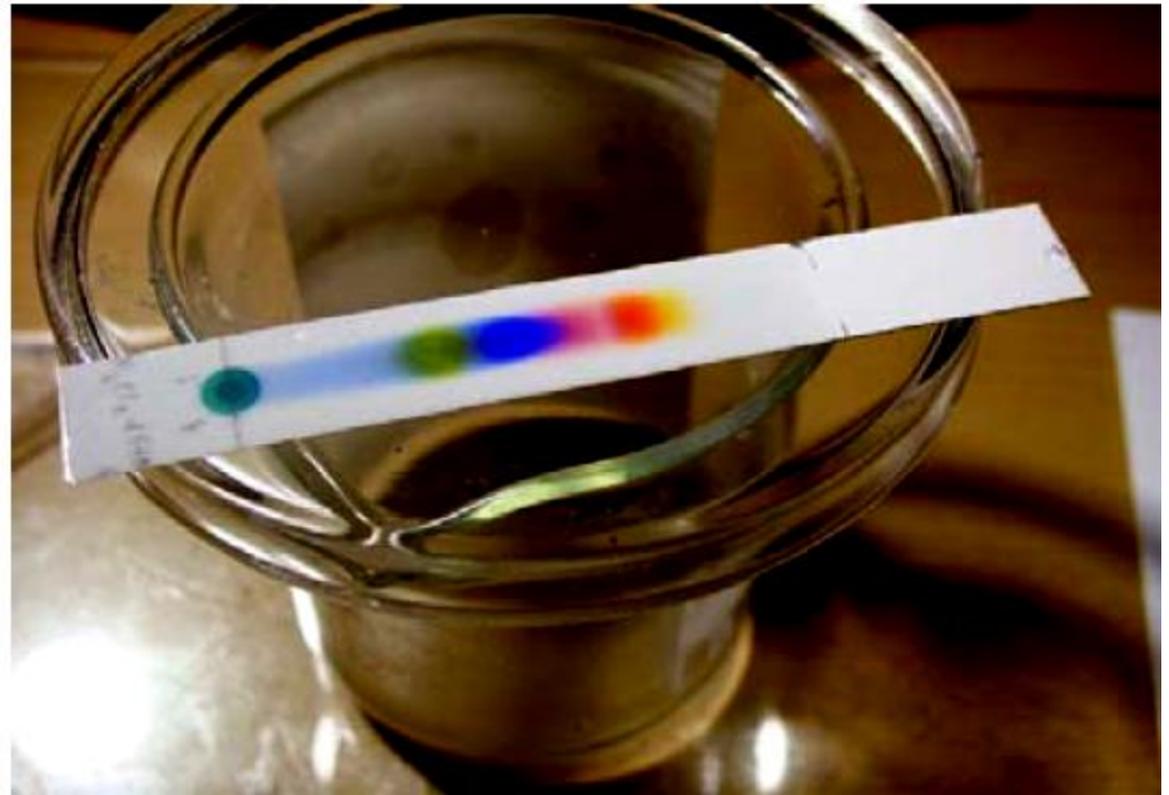
**Только для
in vitro
диагностики**

Чувствительность:
MOR (морфин) - 300нг/мл
THC (марихуана) - 50нг/мл
AMP (амфетамин) - 1000нг/мл

**Экспресс-тест для выявления 3 видов наркотиков
(морфин, марихуана, амфетамин)**

Достоинства метода ТСХ:

- ✚ прост по технике выполнения
- ✚ позволяет анализировать микрообъекты
- ✚ экспрессен
- ✚ не требует дорогостоящего оборудования



ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ



Клиника



Продукты
питания



Фарма



Травы, фито
препараты



Косметика



Промышленное
применение

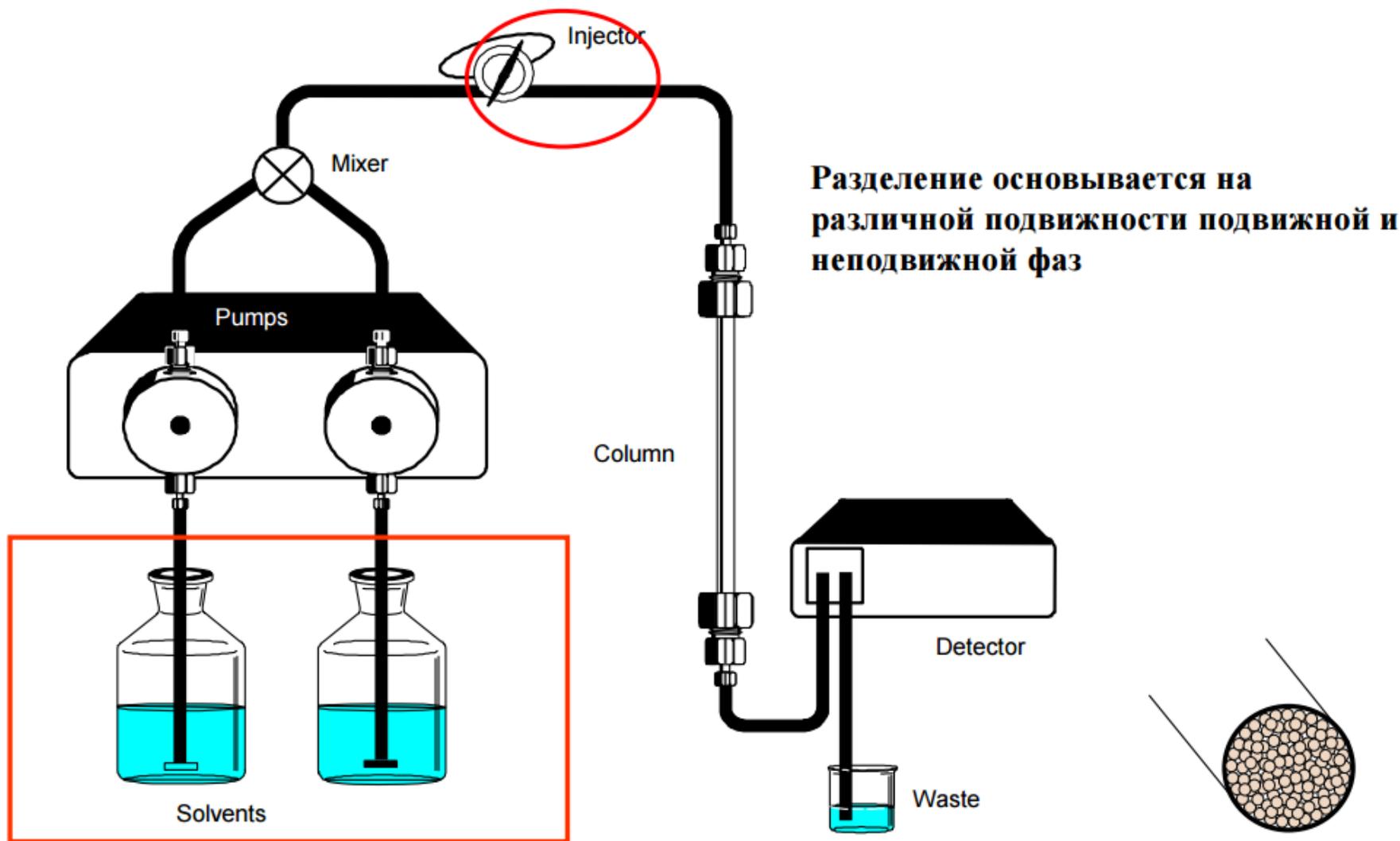


Криминалистика

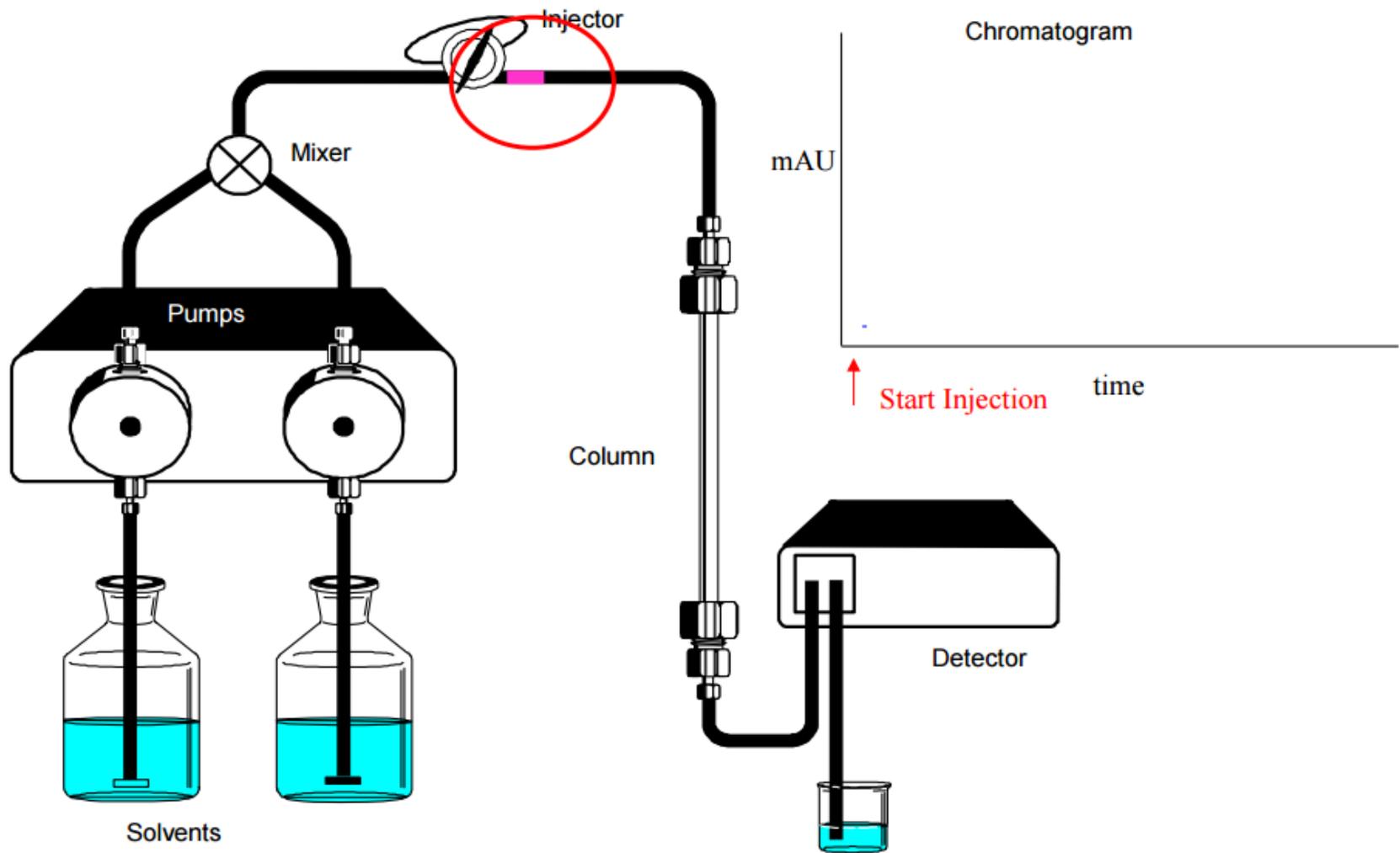


Окружающая
среда

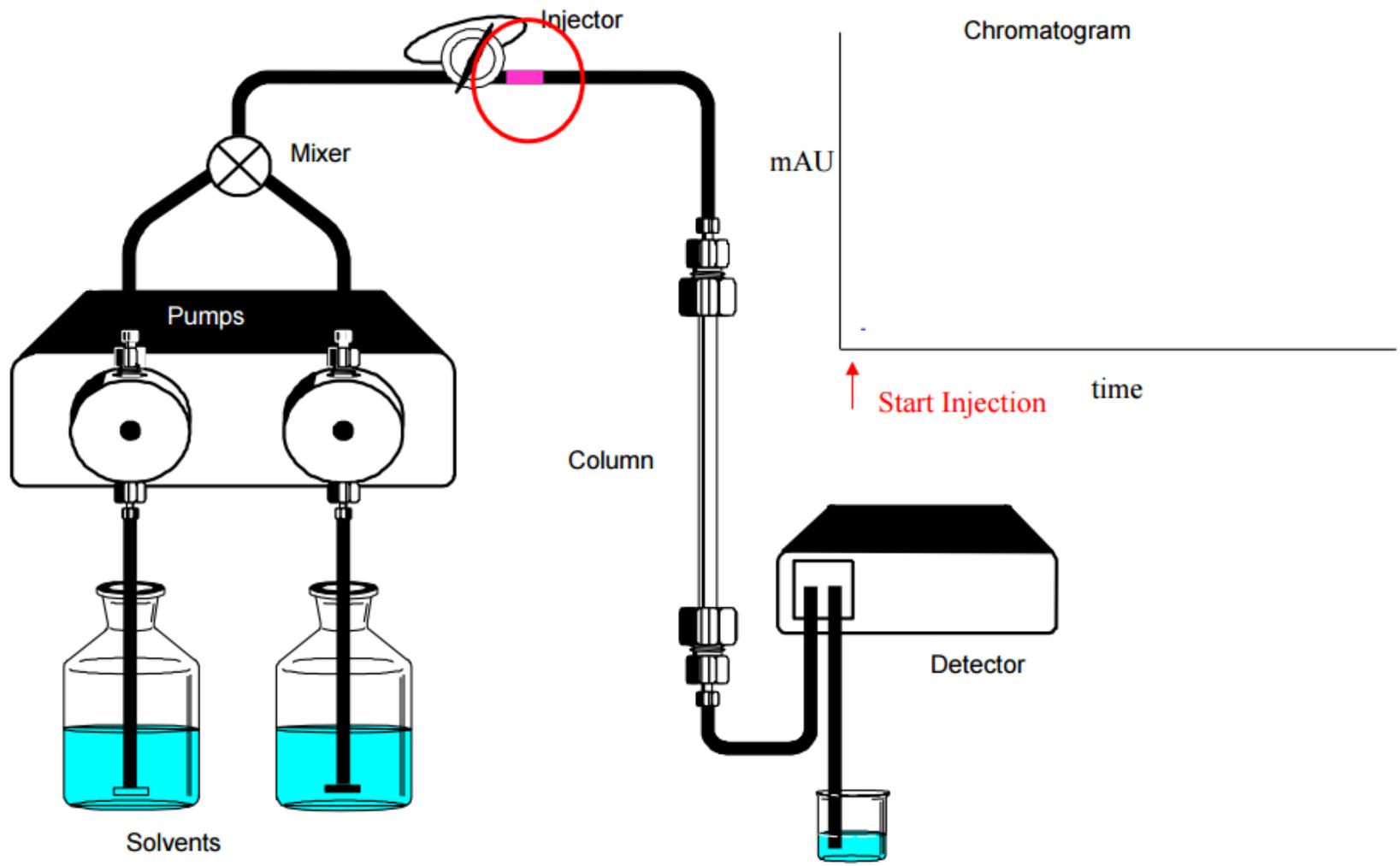
Жидкостная хроматография

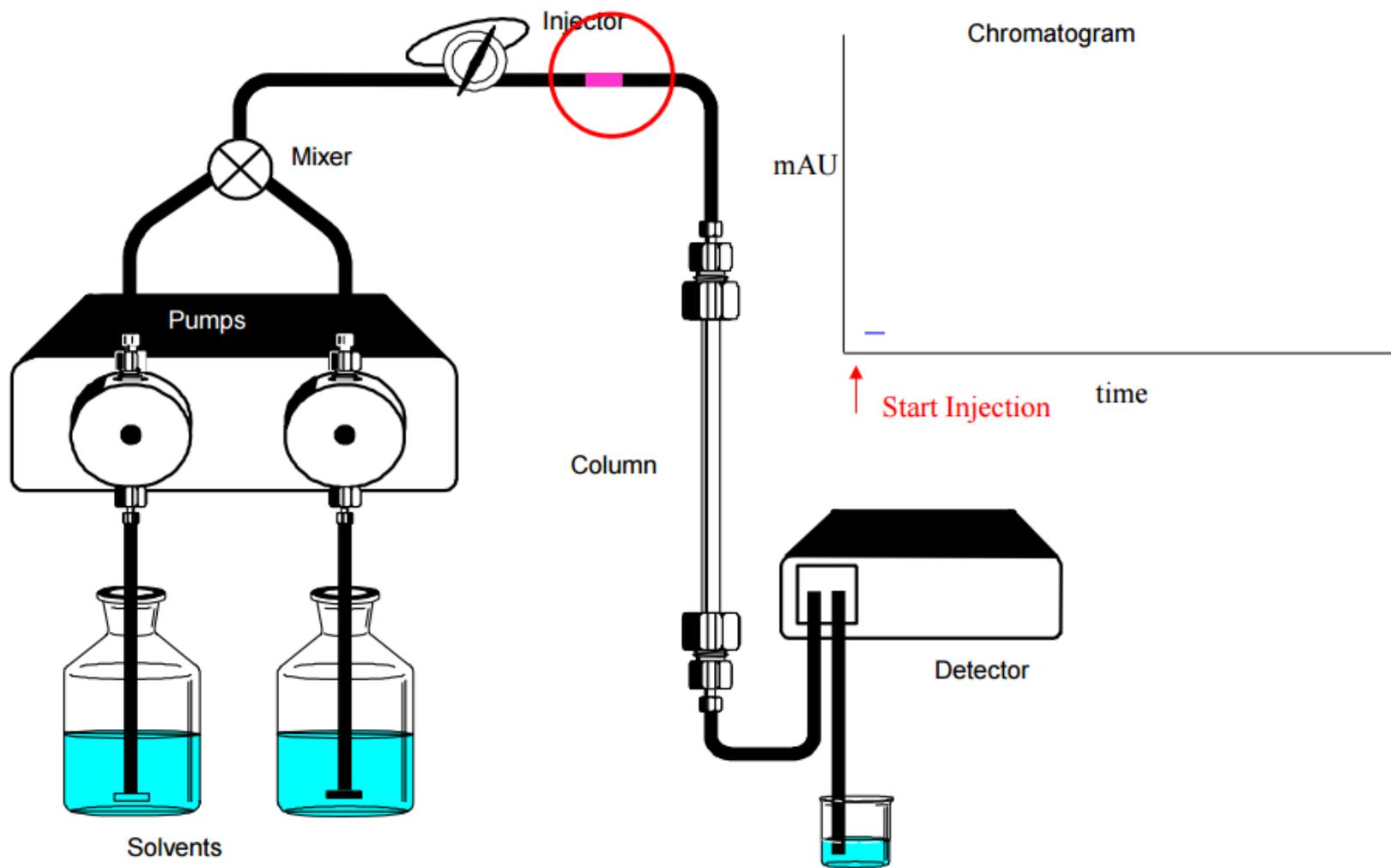


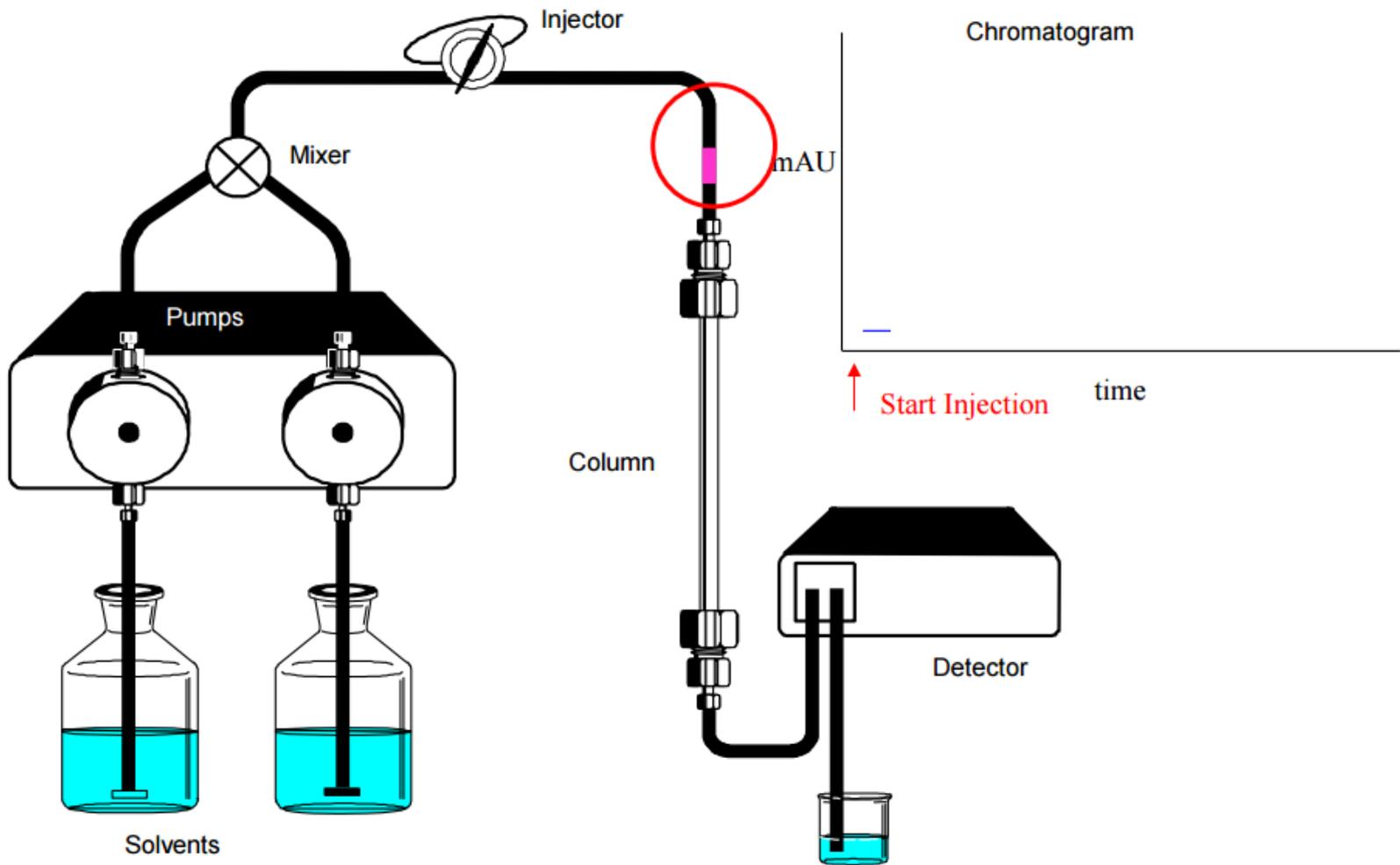
High Performance Liquid Chromatograph

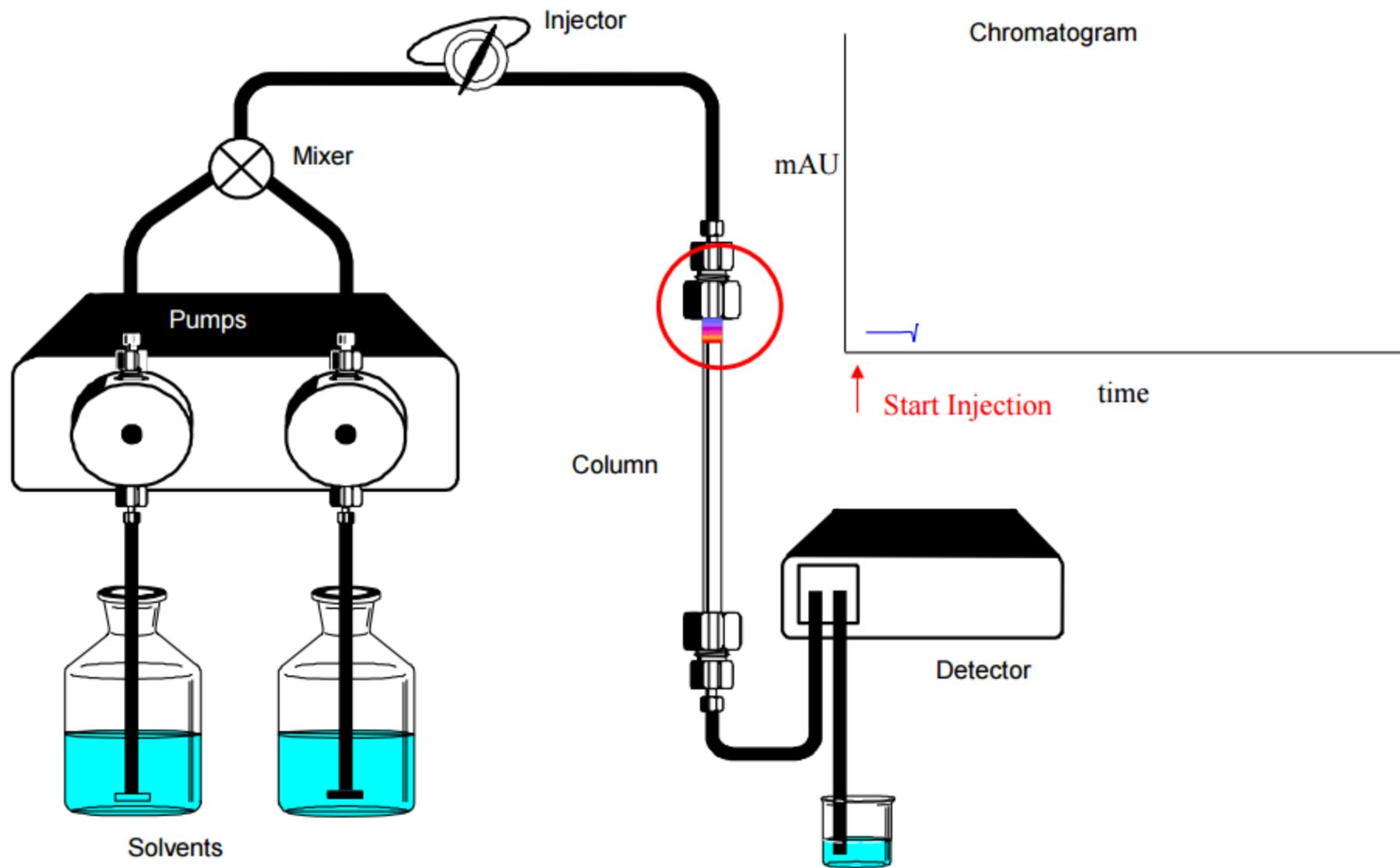


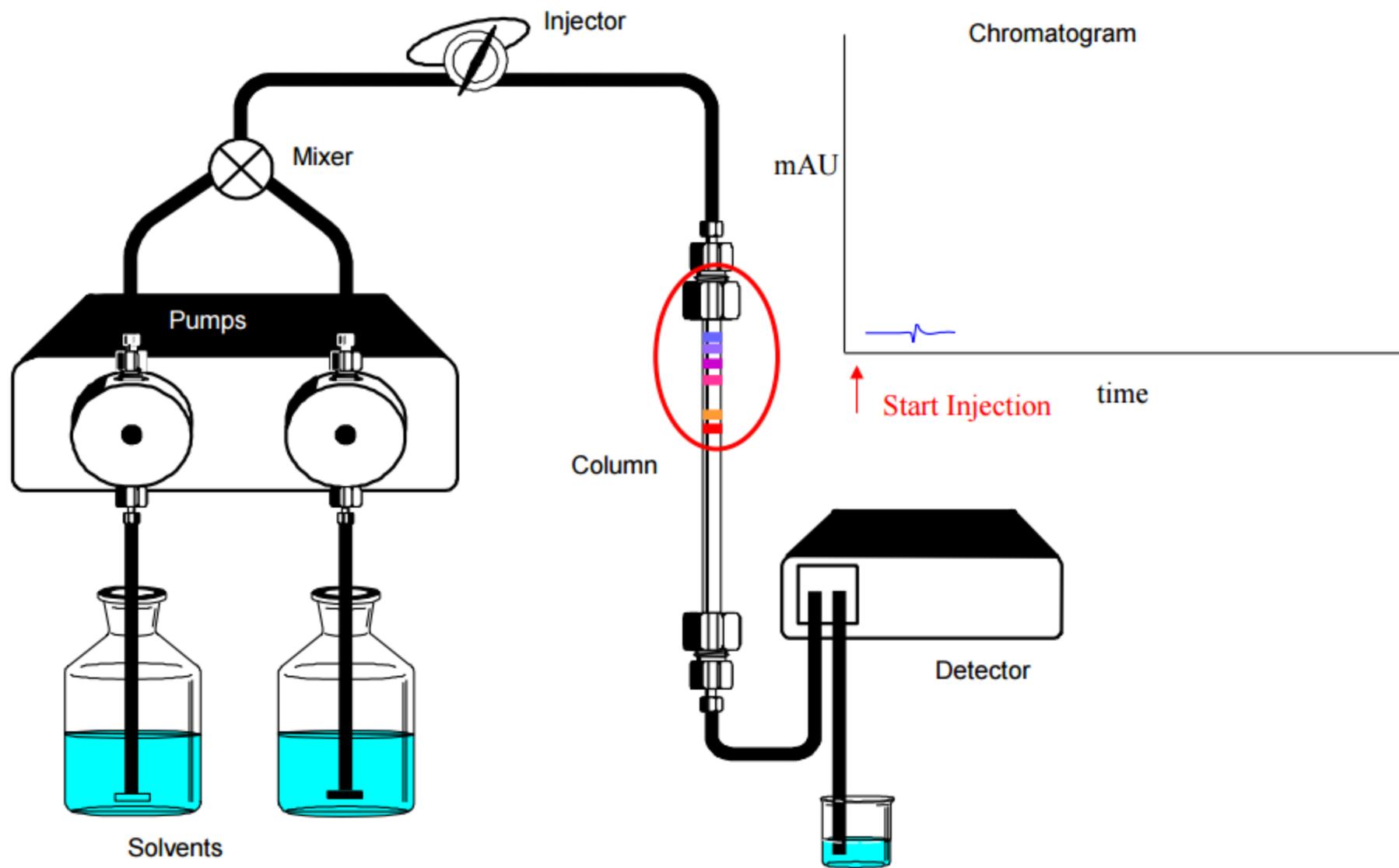
High Performance Liquid Chromatograph

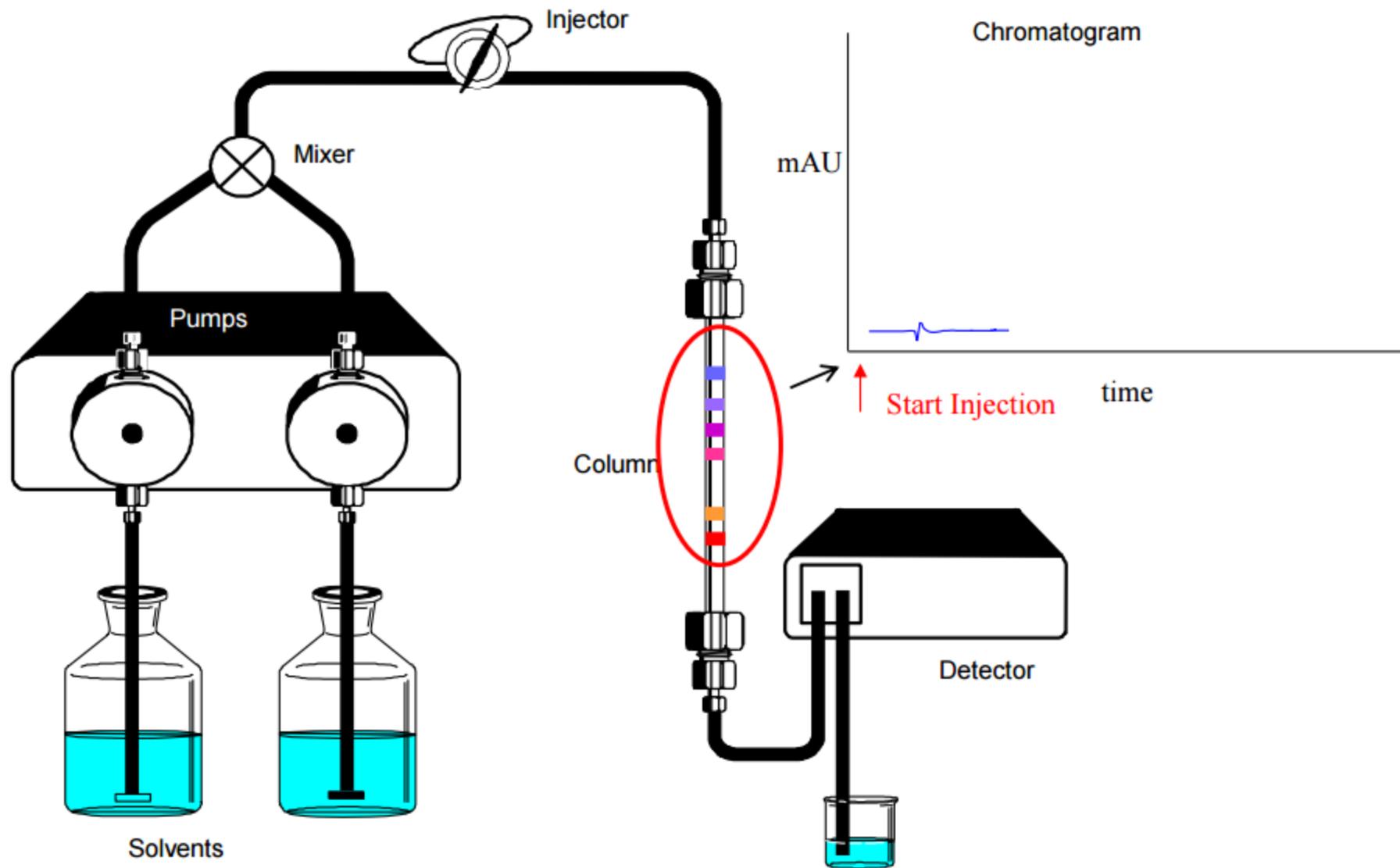


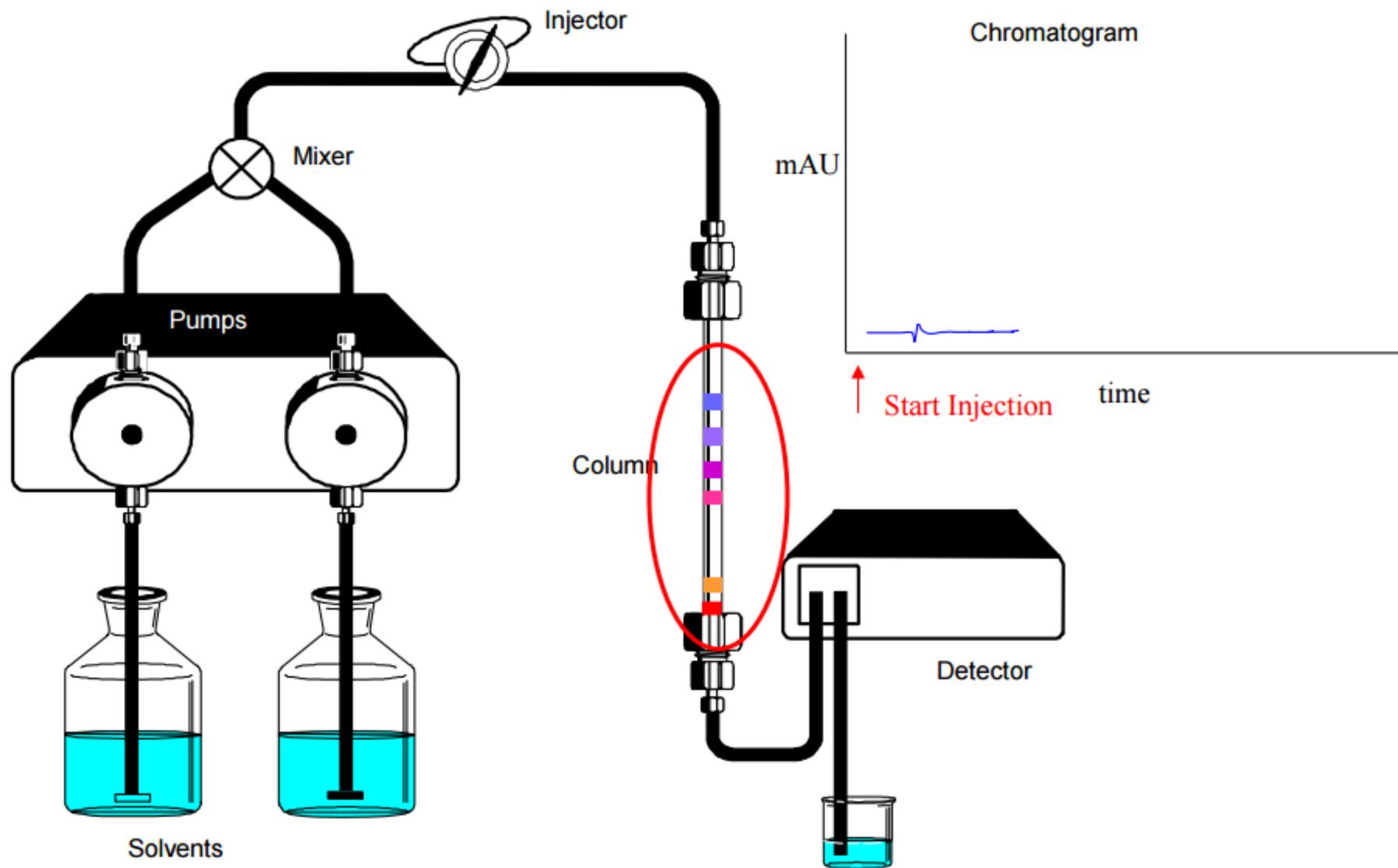


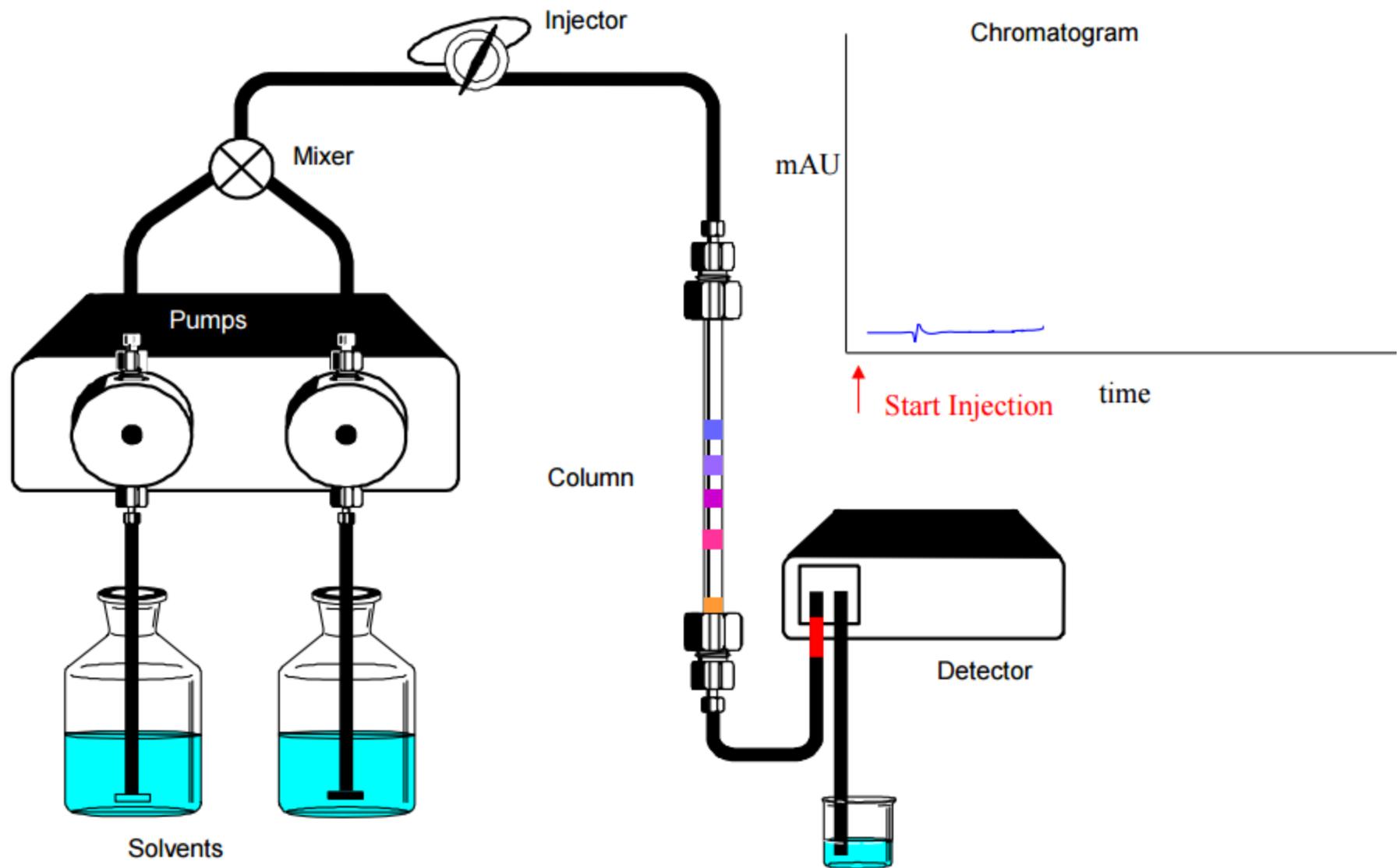


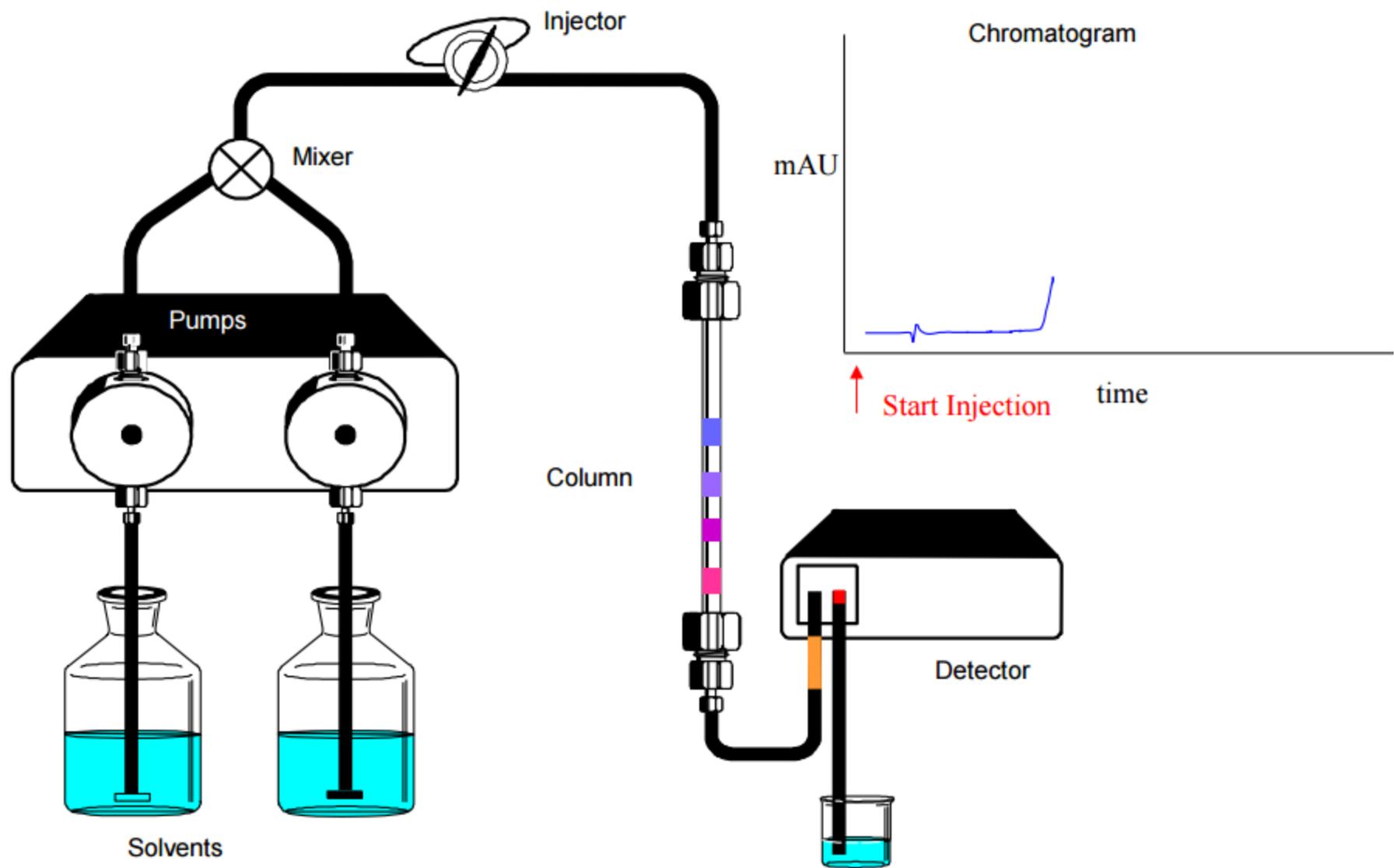


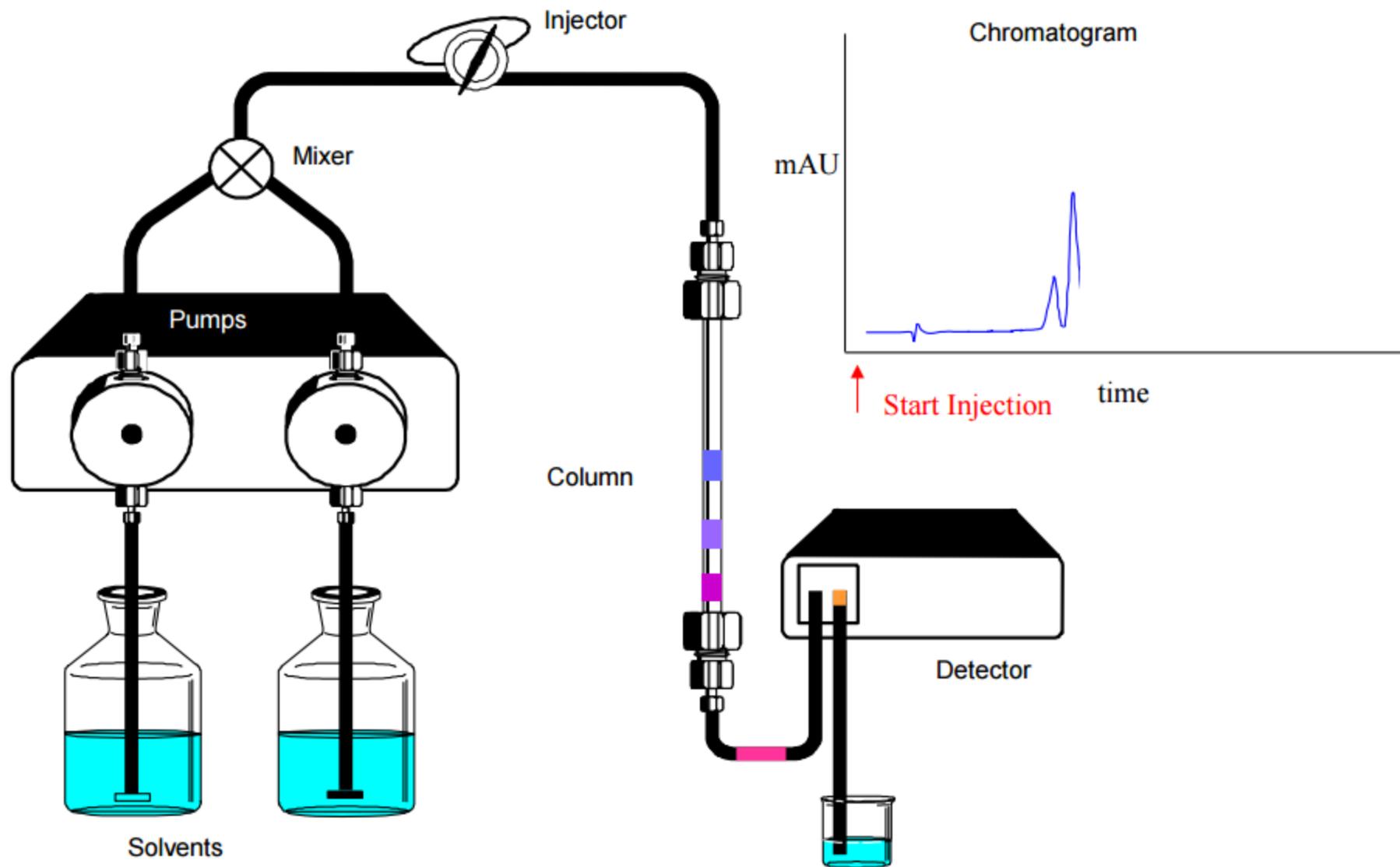


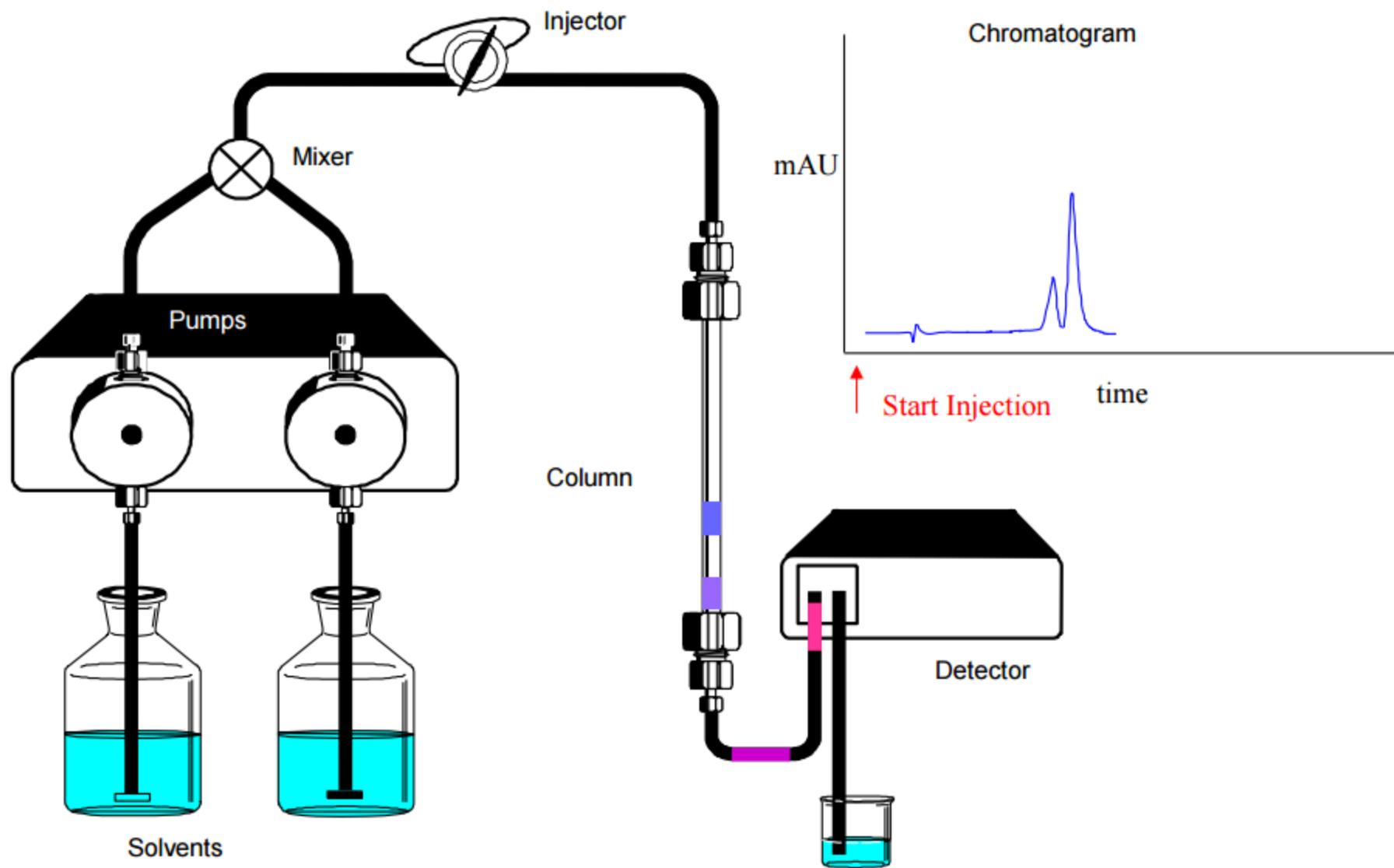


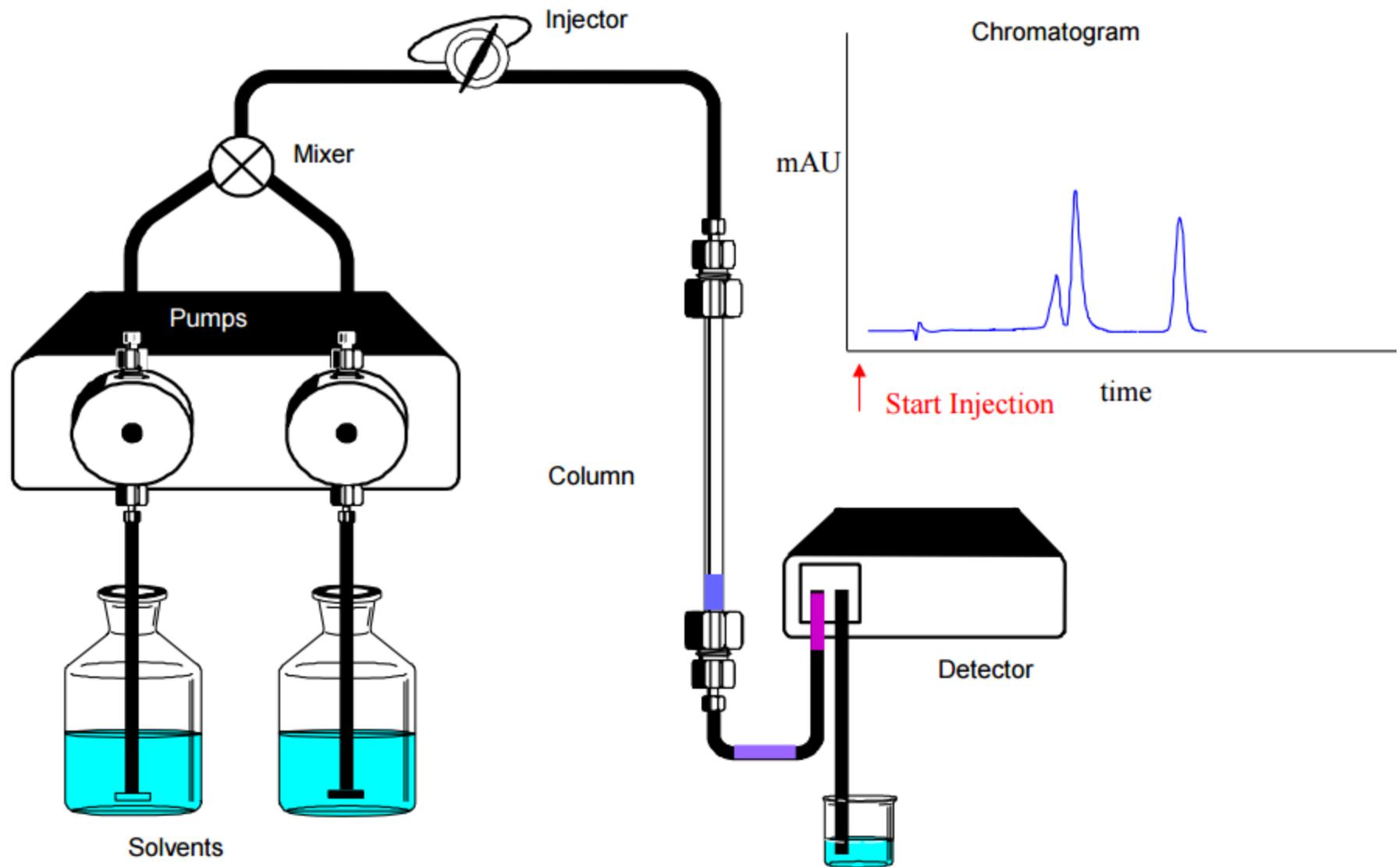


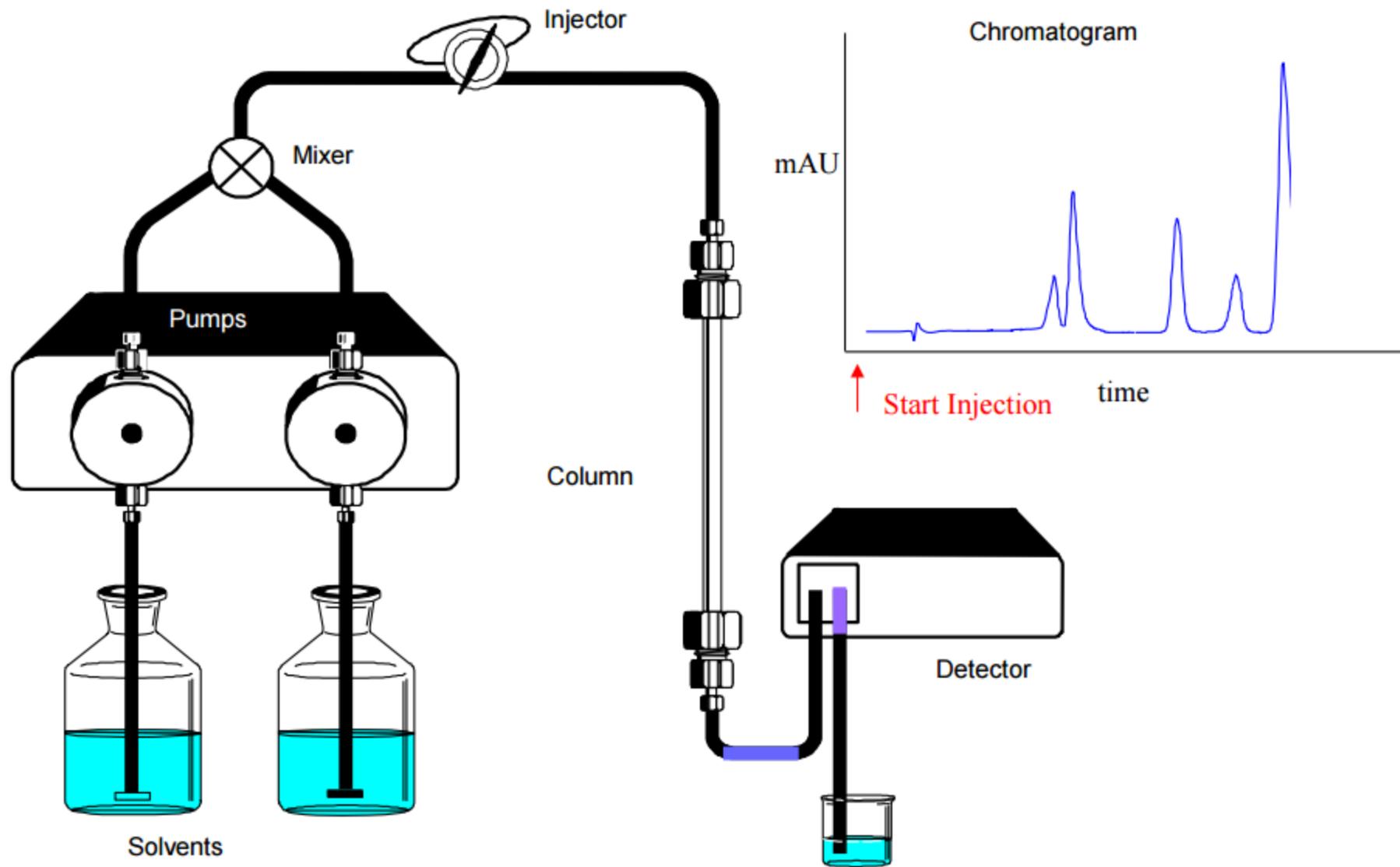


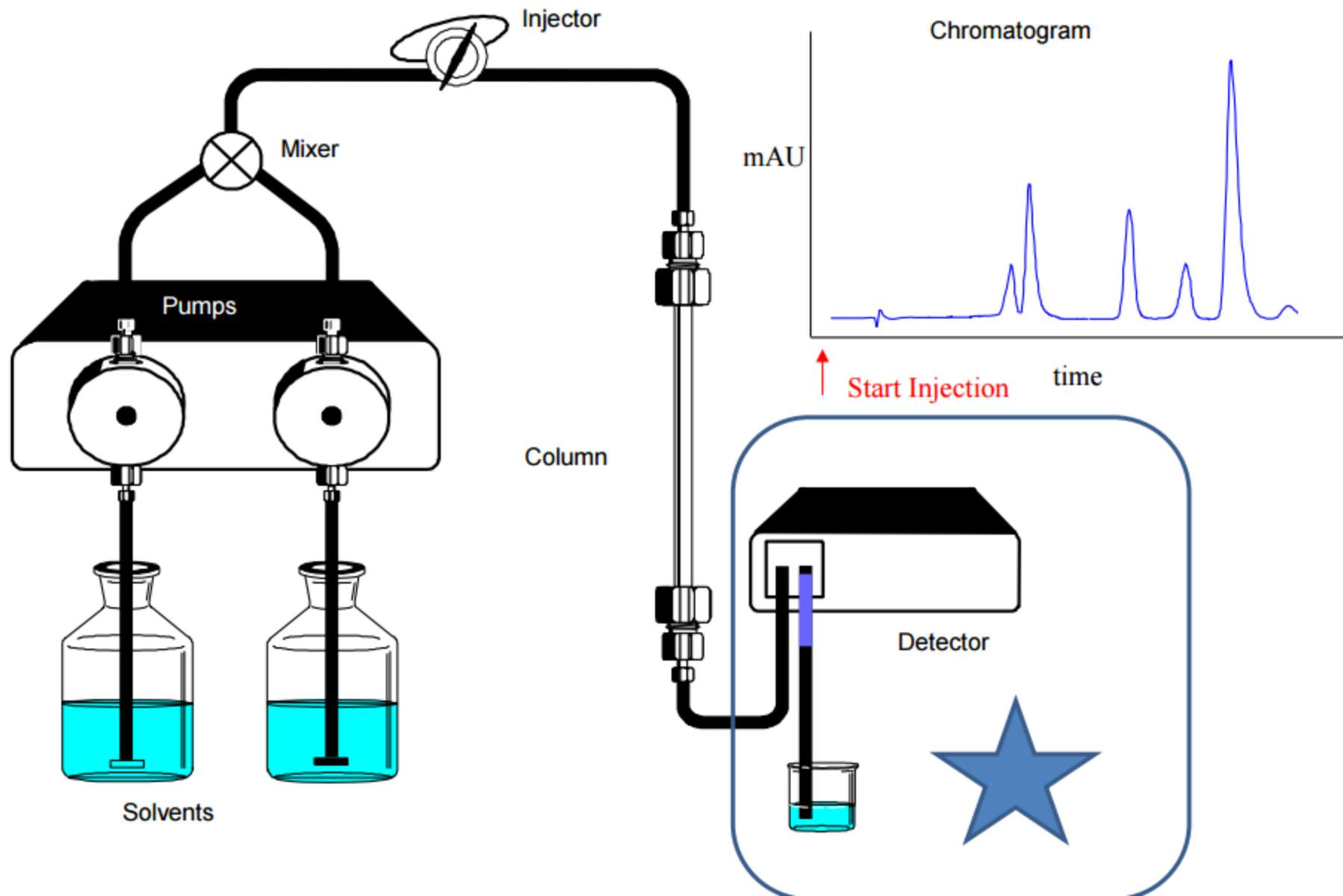


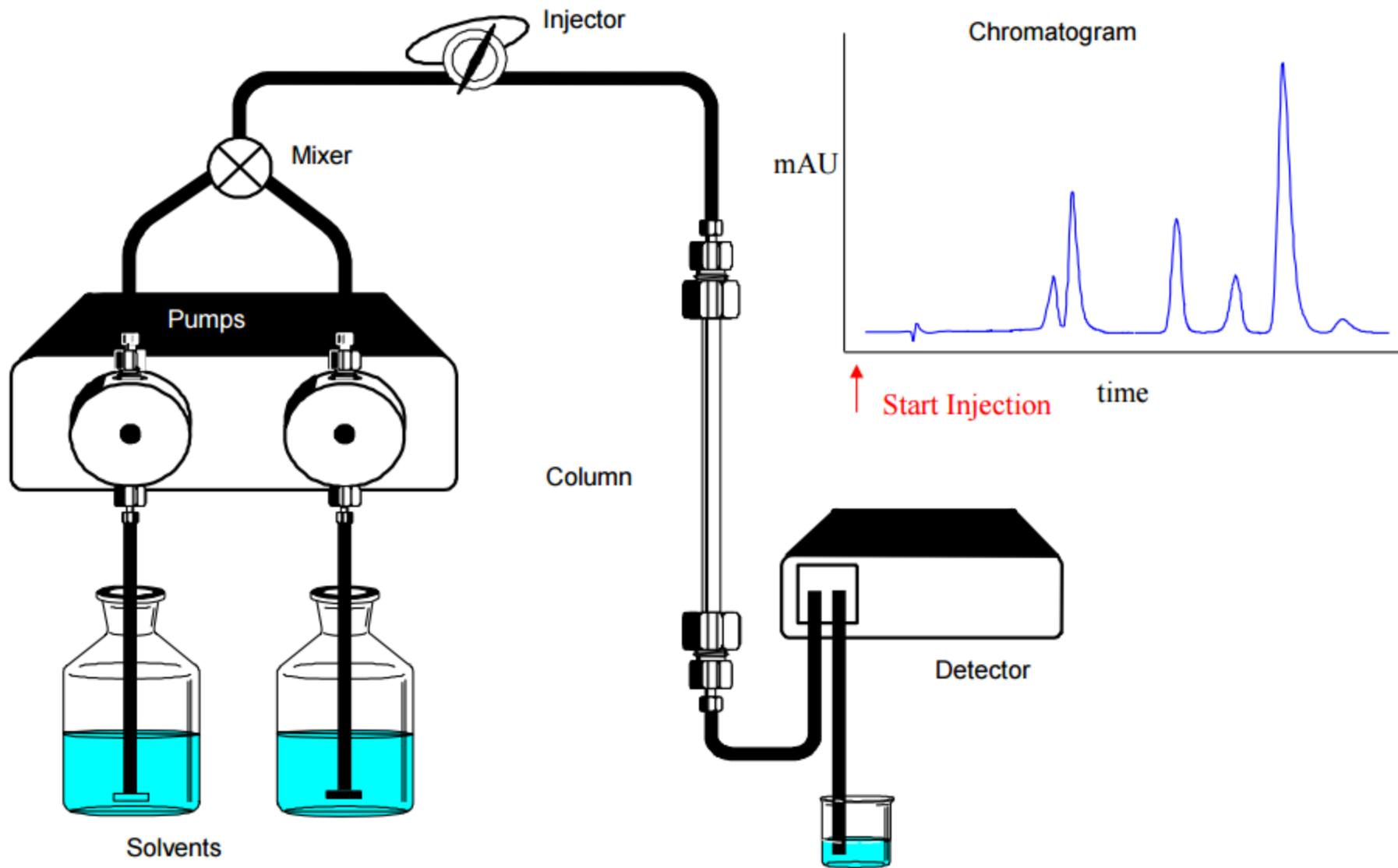






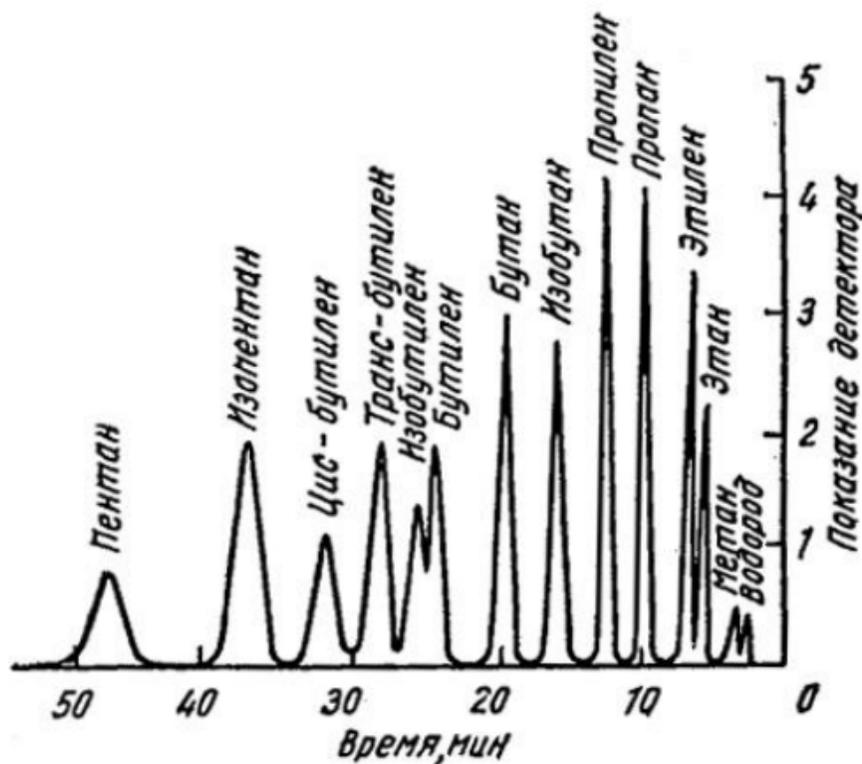




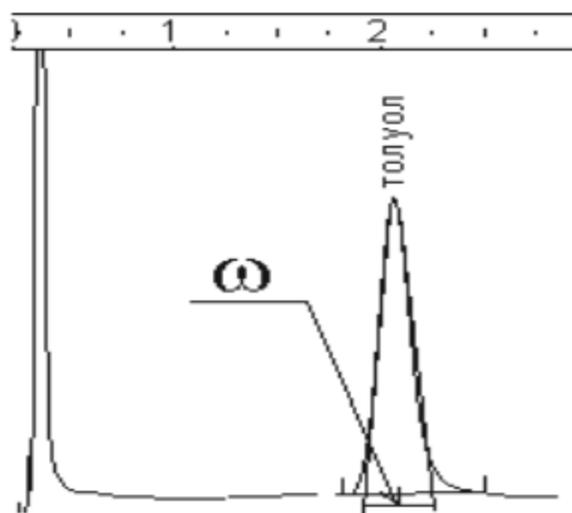


Экспериментальные хроматографические данные

- *Времена выхода компонентов, отсчитываемые от момента ввода пробы до момента регистрации вершины пика, или, иначе, объемы подвижной фазы, затраченные на перенос через колонку каждого компонента, дают **КАЧЕСТВЕННУЮ** характеристику веществ.*
- *Сопоставление площадей (высот) пиков позволяет выполнять **КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ** определения.*

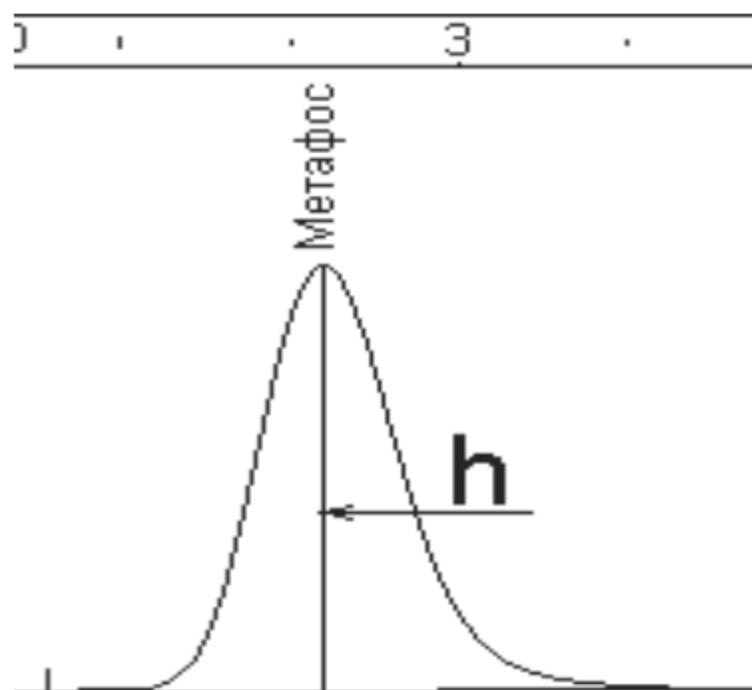


Экспериментальные хроматографические данные



- **Ширина пика ω** – ширина пика измеряется между точками пересечения с нулевой линией двух касательных в точках перегиба пика

Экспериментальные хроматографические данные

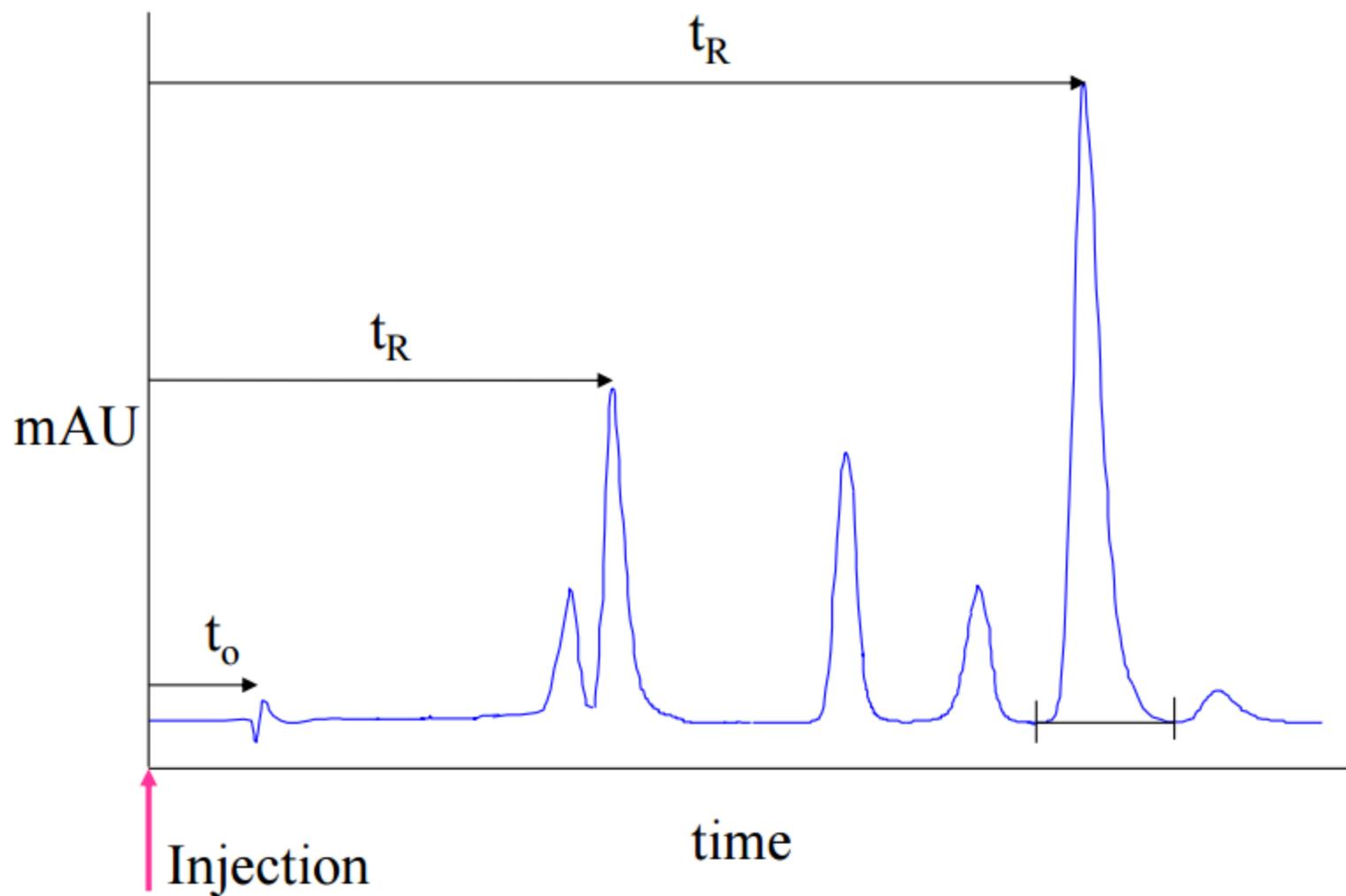


- **Высота пика h** – расстояние между нулевой линией и максимумом пика

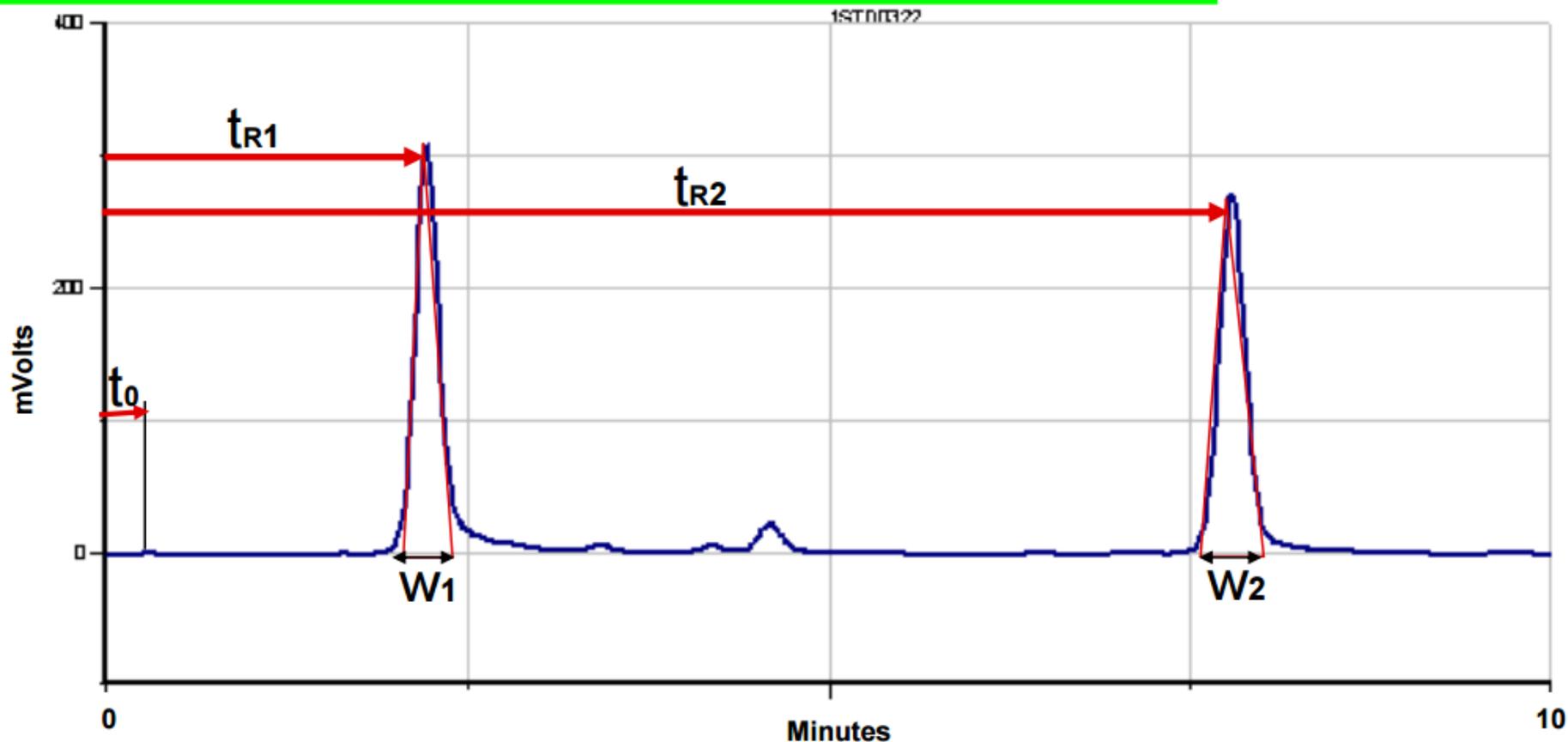
Хроматограмма

t_0 – время выхода красителя, определение свободного объема колонки

t_R – время выхода основного пика



Основы хроматографии – k , α , N , R_s



$$k = \frac{t_{Ri} - t_0}{t_0}$$

$$\alpha = \frac{k_2}{k_1}$$

$$N = 16 \left[\frac{t}{W_i} \right]^2$$

$$R_s = 0.25 (\alpha - 1) N^{0.5} \frac{k}{k + 1}$$

Разрешающая способность

Фактор
(коэффициент)
удерживания

Селективность

Эффективность
(число тарелок)

Газовая хроматография

- **ГХ** – это вариант хроматографии, в котором подвижной фазой является инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу, обладающую большой поверхностью
- **ПФ:** гелий, азот, аргон, водород, диоксид углерода или воздух
- Требования к газу-носителю:
 - инертность по отношению к разделяемым веществам и сорбенту
 - взрывобезопасность
 - чистота

- Газовая хроматография – метод разделения летучих соединений
- Можно анализировать газообразные, жидкие и твердые вещества, отвечающие требованиям:
 - молекулярная масса меньше 400
 - летучесть
 - инертность
 - легкость получения
 - термостабильность
- Это, как правило, органические вещества, хотя методом ГХ можно определять и почти все элементы периодической системы в виде летучих соединений

Газотвердофазная хроматография (ГАХ)

- **НФ** в ГАХ – искусственные и природные адсорбенты –
- активированные угли, силикагели, оксид алюминия
- пористые стекла, пористые полимеры, синтетические цеолиты (молекулярные сита), макропористые силикагели (силохром, порасил, сферосил)
- *Требования к адсорбентам:*
- Селективность
- отсутствие каталитической активности
- химическая инертность к компонентам разделяемой смеси
- механическая прочность
- высокая удельная поверхность (10–1000 м²/г)

Области применения ГАХ

- анализ смесей газов и низкокипящих углеводородов, не содержащих активных функциональных групп
- определение воды в неорганических и органических материалах
- *примеры:*
- разделение O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 на глинистых материалах
- разделение гидридов металлов (Ge, As, Sn, Sb) на сорбентах порапаках

Газожидкостная хроматография

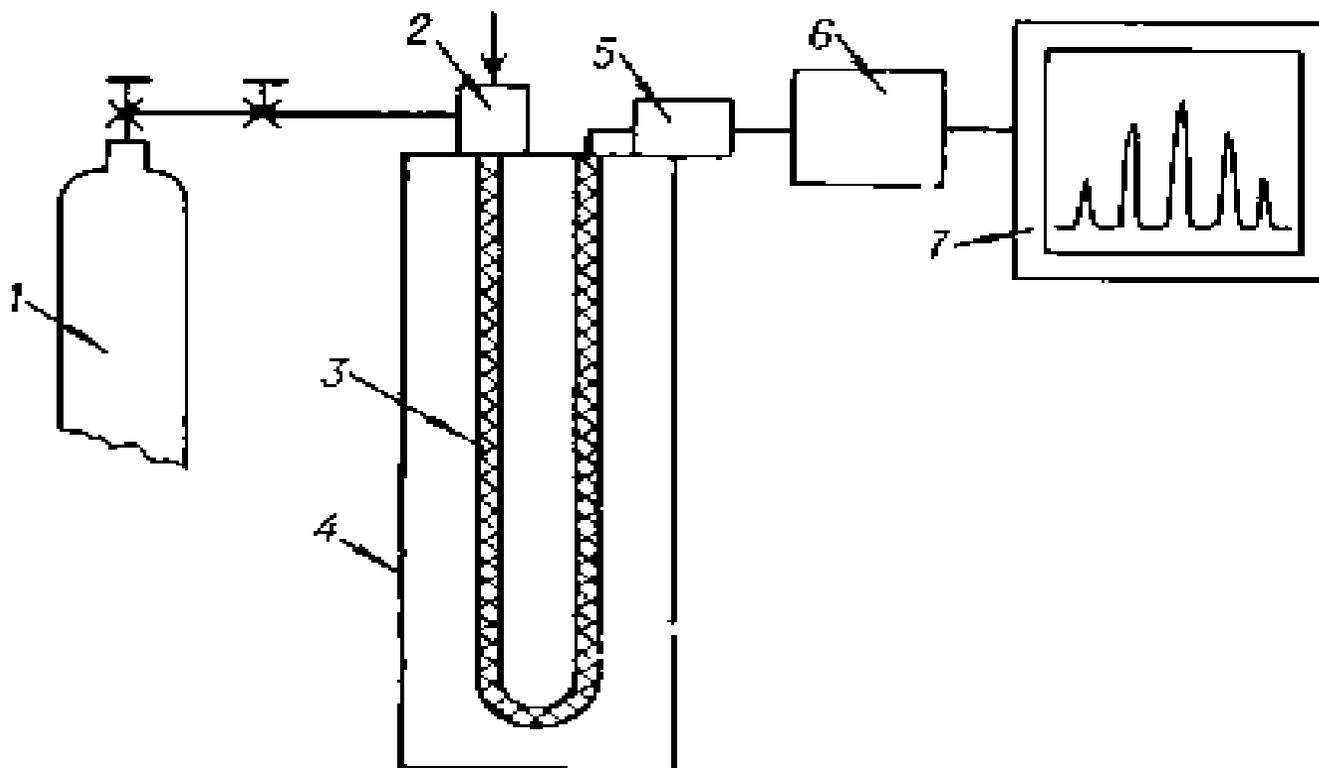
- НФ в ГЖХ - практически нелетучая при температуре колонки жидкость, нанесенная на твердый носитель
- *Требования к жидкой фазе:*
- 1) способность хорошо растворять компоненты смеси
- 2) инертность по отношению к компонентам смеси и твердому носителю
- 3) малая летучесть
- 4) термическая устойчивость
- 5) достаточно высокая селективность
- 6) небольшая вязкость
- 7) способность образовывать прочно связанную с носителем равномерную пленку

- Природа жидкой фазы является тем основным фактором, который определяет последовательность выхода компонентов из колонки
- В качестве *жидких фаз* применяются
- неполярные парафины (сквалан, апиезоны, вазелиновое масло)
- умеренно полярные (сложные эфиры, нитрилы и др.)
- полярные (полиэтиленгликоли или карбоваксы, гидроксиламины и др.)

- **Твердым носителем** обычно служит практически инертное твердое вещество, на которое наносят неподвижную жидкость
- *Требования к твердому носителю:*
- способность удерживать жидкую фазу на своей поверхности в виде однородной пленки
- значительная удельная поверхность (0,5-10 м²/г)
- макропористость, однородность пор по размерам
- отсутствие каталитической активности
- механическая прочность
- стабильность при повышенных температурах однородность размера зерен
- Однако до настоящего времени не создано универсального носителя, удовлетворяющего всем перечисленным требованиям

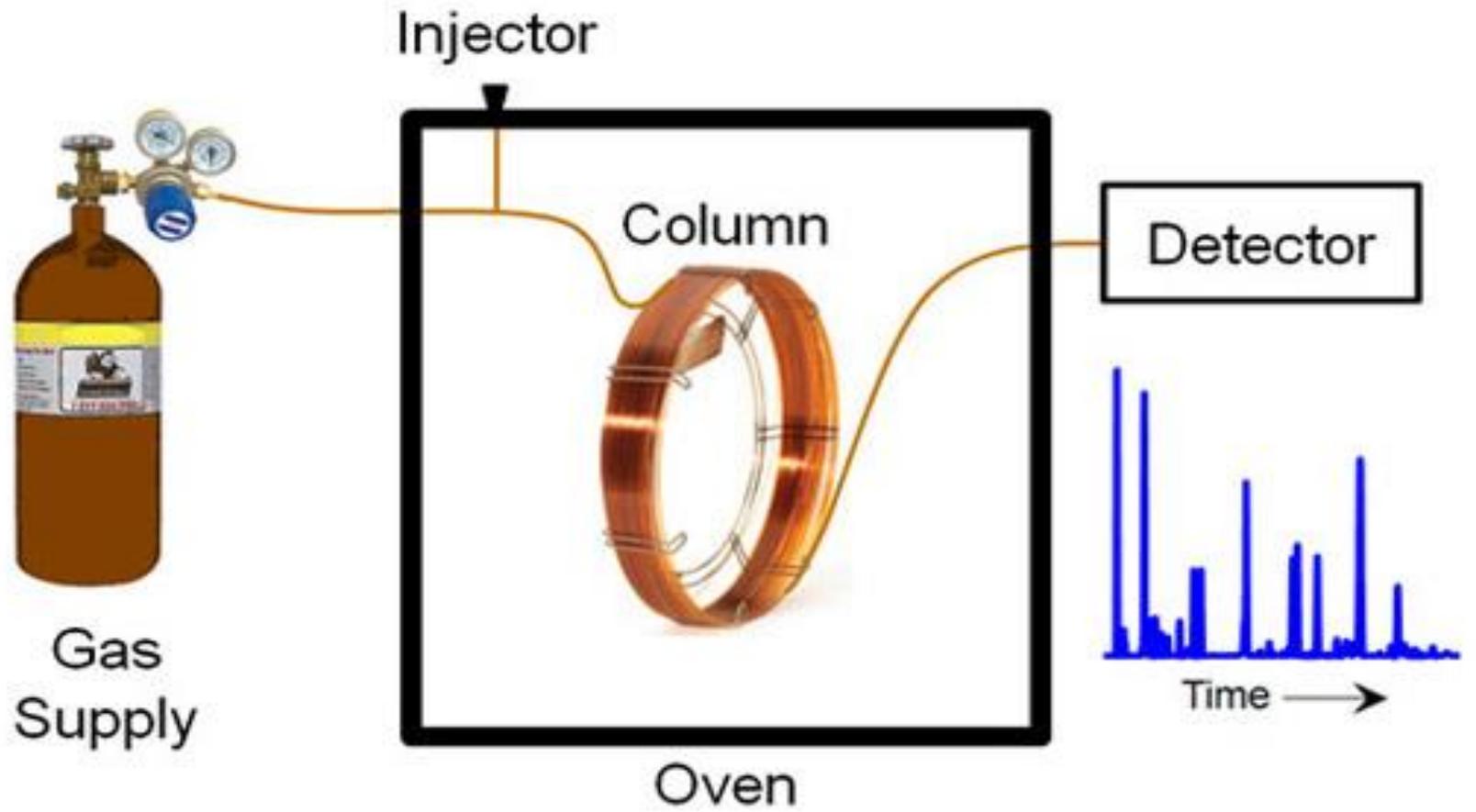
- В качестве *твердых носителей* в газо-жидкостной хроматографии используются
 - диатомиты (кизельгур, инфузорная земля)
 - синтетические кремнеземы (макропористые силикагели, широкопористые стекла, аэросилогели)
- полимерные носители на основе политетрафторэтилена и т.д.

Газовый хроматограф (блок-схема)



1 – баллон со сжатым газом; 2 – дозатор для ввода пробы;
3 – хроматографическая колонка; 4 – термостат; 5 – детектор;
6 – процессор; 7 – самописец (монитор)

- Газ-носитель из **баллона** (1) пропускают под давлением через хроматографическую систему
- Пробу вводят в **дозатор** (2) в испарителе, температура которого много выше T кип компонентов смеси
- ПФ переносит пары смеси в **колонку** (3), компоненты смеси распределяются на колонке в соответствии с сорбируемостью (растворимостью)
- Количество вещества на выходе из колонки обнаруживают с помощью **детектора** (5)
- **Самописец** или компьютер регистрирует сигнал в виде хроматограммы (7)



- Пробу перед вводом в колонку дозируют – впрыскивают с помощью микрошприца ($V=0,5-20$ мкл) в поток ПФ через силиконовую мембрану
- Проба мгновенно испаряется, т.к. температура дозатора выше температуры колонки \approx на 50°



Колонки

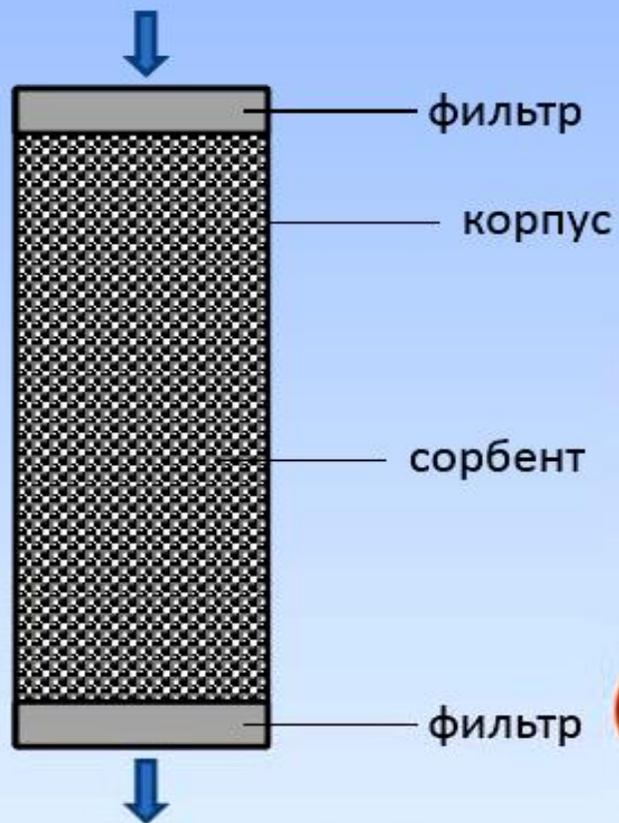
- **Насадочные**

- Диаметр около 2-5 мм
- Длина 0,5 – 20 м
- изготавливают из нержавеющей стали, меди, латуни, стекла
- Материал колонок должен обладать химической инертностью по отношению к компонентам пробы
- распространены спиральные, U- и W - образные колонки

- **Капиллярные**

- Диаметр около 0,2-0,5 мм
- Длина 10 – 100 м
- изготавливают из кварцевого стекла
- В ГАХ толщина слоя сорбента составляет 5-10 мкм
- В ГЖХ жидкость (НФ) наносят на внутреннюю стенку колонки слоем 0,01 -1 мкм

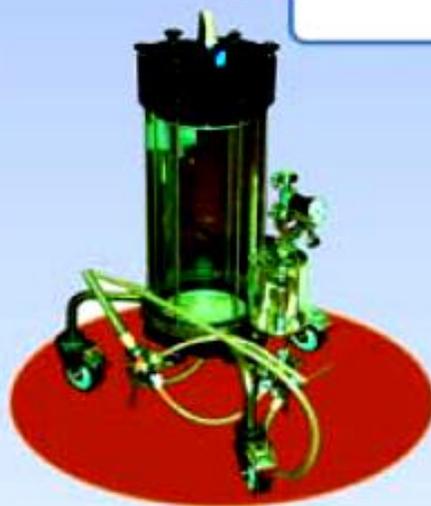
КОЛОНОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ



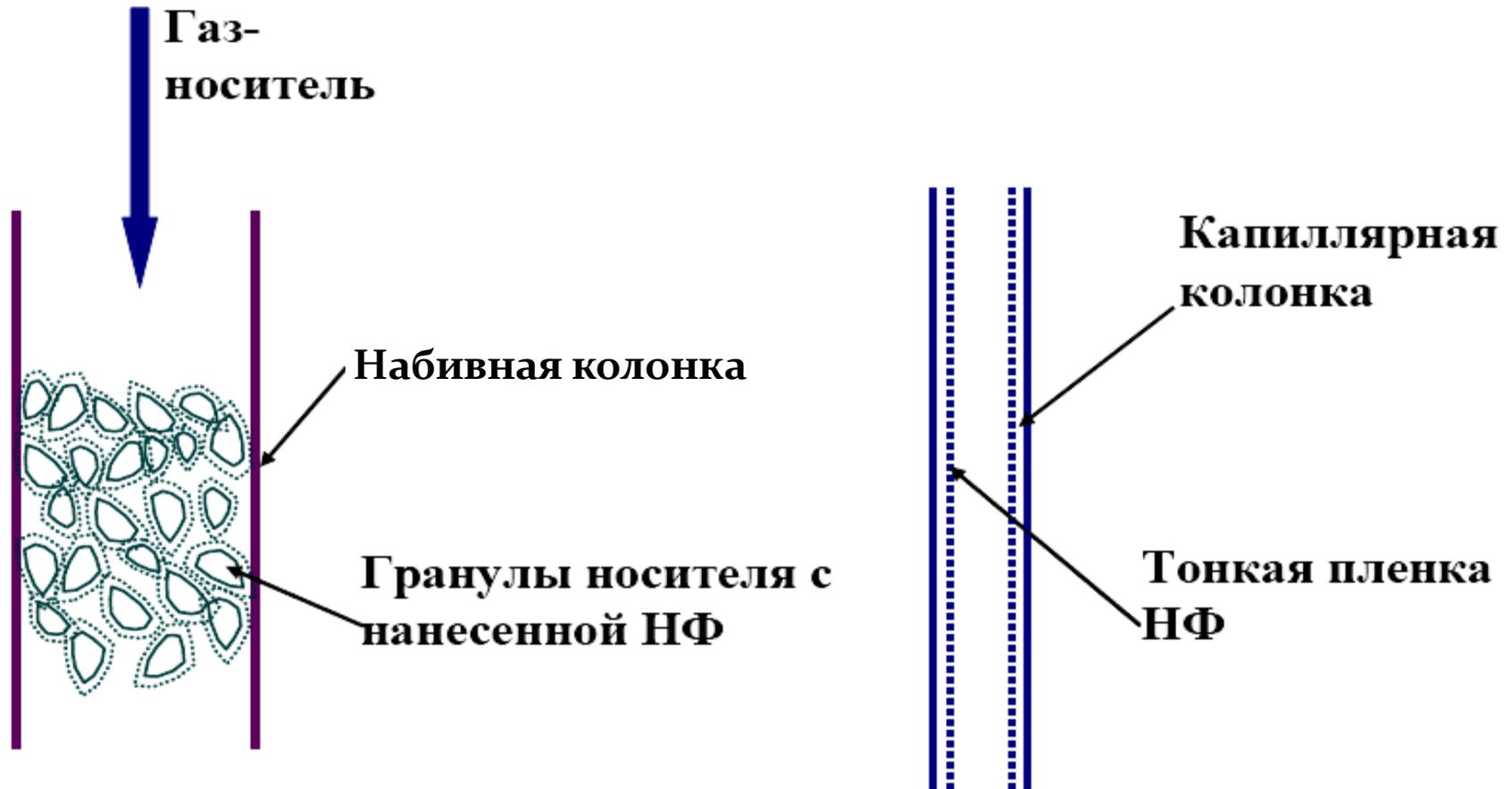
Хроматографические колонки

Набивные

Капиллярные



Колонки в газо-жидкостной хроматографии



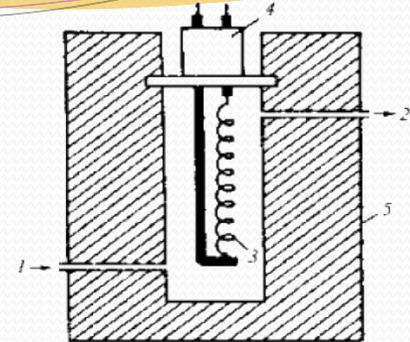
Детектор

- Это устройство для обнаружения изменений в составе газа, прошедшего через колонку
- Показания детектора преобразуются в электрический сигнал, который регистрируется самопишущим прибором на бумаге или дисплее компьютера

Типы детекторов

1. Катарометр (детектор по теплопроводности)

- измеряется сопротивление нагретой вольфрамовой нити, омываемой газом-носителем. При изменении состава газовой смеси меняется теплопроводность газа и сопротивление нити
- Газы носители: водород, гелий
- Невысокая чувствительность



1 - ввод газа из хроматографической колонки; 2 - вывод продуктов в атмосферу; 3 - нить сопротивления; 4 - изолятор; 5 - металлический блок катарометра

2. Детектор электронного захвата

- Газ-носитель (гелий, азот) ионизируют потоком радиоактивных частиц, концентрацию свободных электронов измеряют с помощью пары электродов
- В присутствии вещества, захватывающего свободные электроны, ток уменьшается

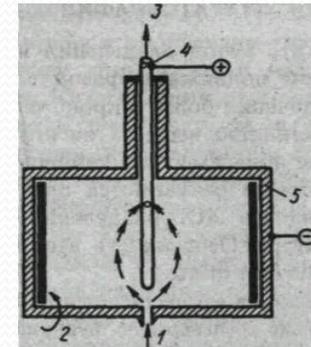
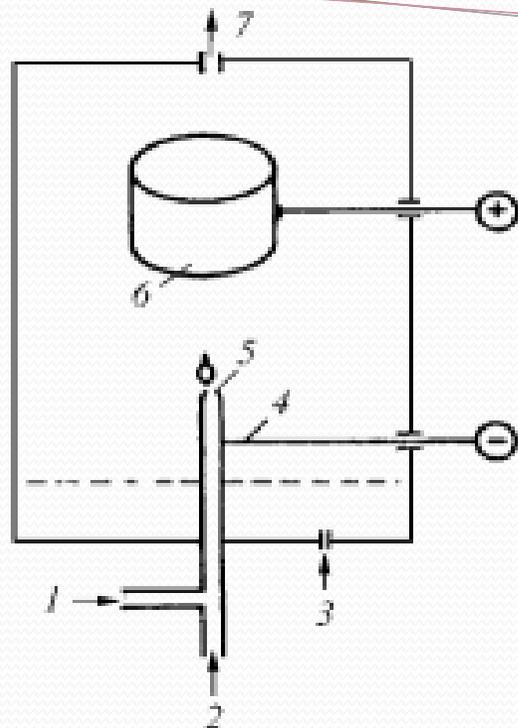


Схема детектора электронного захвата

1 – ввод газа
2 – источник излучения
3 – вывод в атмосферу
4, 5 - электроды

3. Пламенно-ионизационный детектор

- Измеряют электрическую проводимость пламени водородной горелки
- При появлении в пламени водорода примесей органических соединений происходит ионизация пламени, пропорциональная концентрации примеси, ток резко усиливается
- Детектор применим только для анализа органических веществ



- Схема ПИД
- 1 – ввод водорода
- 2 – ввод газа из колонки
- 3 – ввод воздуха
- 4 – катод
- 5 – пламя
- 6 – собирающий электрод
- 7 - вывод в атмосферу



Области применения ГХ

- ГХ – один из самых современных методов многокомпонентного анализа
- **Достоинства метода:** экспрессность, высокая точность, чувствительность, автоматизация
- Эффективен при разделении и определении веществ одного класса – углеводороды, спирты, органические кислоты и др.
- Методом ГХ анализируют продукцию основной химии и промышленности основного органического синтеза
- Метод незаменим в нефтехимии для определения состава бензинов, керосинов, масел
- ГХ используется в биологии, медицине, в технологии переработки древесины, в лесохимии и пищевой промышленности –
- - для определения лекарственных веществ, пестицидов, витаминов, наркотиков и др.
- Метод используется в препаративных целях, для очистки химических препаратов

Газовая хроматограмма смеси веществ

Components

- | | | | |
|-----------------------------|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| 1. Dichlorodifluoromethane | 11. 1,1,1-Trichloroethane | 26. 1,3-Dichloro-1-propene (cis) | 41. 1,1,1,2-Tetrachloroethane |
| 2. Chloromethane | 12. Carbon tetrachloride | 27. <i>p</i> -Xylene | 42. 1,1,2-Trichloroethane |
| 3. Chloroethene | 13. 1,1-Dichloroethane | 28. <i>o</i> -Xylene | 43. 4-Isopropyltoluene |
| 4. Trichlorofluoromethane | 14. Dichloromethane | 29. Bromodichloromethane | 44. 1,3,5-Trimethylbenzene |
| 5. Chloroethane | 15. Benzene | 30. Dibromomethane | 45. Dibromochloromethane |
| 6. Bromoethane | 16. 1,2-Dichloroethene (trans) | 31. Isopropyl benzene | 46. 2-Chlorotoluene |
| 7. 1,1-Dichloroethene | 17. Trichloroethene | 32. 1,3-Dichloropropane | 47. <i>n</i> -Butylbenzene |
| 8. 2,2-Dichloropropane | 18. Tetrachloroethene | 33. <i>n</i> -Propylbenzene | 48. 4-Chlorotoluene |
| 9. 1,2-Dichloroethene (cis) | 19. Chloroform | 34. Chlorobenzene | 49. Bromobenzene |
| 10. 1,1-Dichloro-1-propene | 20. Toluene | 35. 1,3-Dichloro-1-propene (trans) | 50. 1,4-Dichlorobenzene |
| | 21. 1,2-Dichloropropane | 36. <i>t</i> -Butylbenzene | 51. 1,3-Dichlorobenzene |
| | 22. Bromochloromethane | 37. 1,2,4-Trimethylbenzene | 52. Bromoform |
| | 23. 1,2-Dichloroethane | 38. <i>sec</i> -Butylbenzene | 53. 1,2,3-Trichloropropane |
| | 24. Ethylbenzene | 39. 1,2-Dibromomethane | 54. 1,2-Dichlorobenzene |
| | 25. <i>m</i> -Xylene | 40. Styrene | 55. Hexachlorobutadiene |
| | | | 56. 1,1,2,2-Tetrachloroethane |
| | | | 57. 1,2,4-Trichlorobenzene |
| | | | 58. 1,2-Dibromo-3-chloropropane |
| | | | 59. 1,2,3-Trichlorobenzene |
| | | | 60. Naphthalene |

