



УДК 543.544.183

Планетарная центрифуга как хроматографический прибор

Грибов Л.А., Михайлов И.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва

Поступила в редакцию 6.02.2015 г.

Рассмотрены базовые факторы, определяющие действие планетарных центрифуг, используемых в жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой. Показано, что предложенная физическая модель позволяет описывать как хроматографический эффект разделения компонентов при их движении по спиральной колонке, так и появление неподвижной фазы, удерживаемой в колонке возникающим при сложном вращении силовым полем.

Ключевые слова: жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой, планетарная центрифуга, вращающаяся спиральная колонка.

Planetary centrifuge as a chromatographic device

Gribov L.A., Mikhailov I.V.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry. Russian Academy of Sciences, Moscow

Basic factors that determine the effect of planetary centrifuges used in countercurrent chromatography are considered. An expression for the tangential projection of the centrifugal inertial force is obtained for rotating coiled column motion which is a sum of two rotations in the same direction around two parallel axes at different angular velocities. It is shown that the proposed physical model can describe both the chromatographic separation of components and existence of stationary phase retention due to the force field in rotating coiled columns.

Keywords: countercurrent chromatography, planetary centrifuge, rotating coiled columns.

Введение

Как известно, все виды хроматографии основаны на двух физических процессах: диффузии и различия средних скоростей движения компонентов в потоке сложной смеси. В результате происходит пространственное разделение компонентов, позволяющее последовательно анализировать их с помощью подходящих детекторов. Необходимый для второго случая поток создаётся либо внешним полем (в частности, гравитации), либо прокачиванием жидкости (элюента) или газа через колонку с сорбентом. Последний образует расположенные вдоль потока селективные центры, по-разному тормозящие компоненты смеси, что и приводит к различию средних скоростей их движения.

Довольно давно был предложен оригинальный способ достижения хроматографического эффекта без применения твердого носителя или сорбента в результате использования в качестве делящего прибора планетарной центрифуги [1-3]. Такой метод разделения веществ в иностранной литературе традиционно принято называть противоточной хроматографией (countercurrent chromatography, CCC) [4]. В русскоязычной литературе чаще используется словосочетание «жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой», отражающее тот факт, что одна из фаз двухфазной жидкостной системы удерживается в колонке за счет поля сил, возникающих при работе центрифуги, тогда как другая фаза непрерывно через колонку прокачивается. За прошедшие с момента появления первоначальной идеи годы различные модели центрифуг успешно применялись для разделения органических, биоорганических и неорганических веществ (в том числе и с неподвижной фазой в виде твердых гомогенных и гетерогенных природных образцов) и для фракционирования микрочастиц (см., например, [5-17]). Однако создание теоретических основ метода жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой, несмотря на предпринимаемые в этом направлении усилия и достигнутые успехи [18-25], нельзя на данный момент считать завершённым.

В настоящем сообщении на основании анализа уравнения движения (физической модели) излагаются результаты исследования базовых факторов, определяющих действие планетарной центрифуги, являющейся приборной реализацией метода противоточной хроматографии в так называемой гидродинамической конфигурации.

Теоретическая часть

Широко используемая в хроматографии планетарная центрифуга J-типа (по классификации Ито [22]) представляет собой расположенную на расстоянии L от центральной оси катушку, обычно цилиндрической формы, на которую в один или несколько слоев намотана разделительная колонка (вращающаяся спиральная колонка, ВСК). Направления вращений катушки вокруг своей оси и вокруг центральной оси центрифуги совпадают, а сами эти оси параллельны. Мы рассмотрим общий случай несинхронного планетарного движения, когда угловая скорость вращения катушки вокруг своей оси ω_1 не равна угловой скорости её обращения вокруг центральной оси центрифуги ω_2 . Результатом двух таких вращений будет новое вращательное движение вокруг мгновенной оси ω_{12} , расположенной на отрезке O_1O_2 и параллельной осям ω_1 и ω_2 (рис 1). Для вращений, направленных в одну сторону, $\omega_{12} = \omega_1 + \omega_2$, а точка O_{12} (центр суммарного вращения) делит расстояние между осями катушки и центрифуги обратно пропорционально угловым скоростям [26]:

$$\frac{\omega_{12}}{L} = \frac{\omega_2}{O_1O_{12}} = \frac{\omega_1}{O_{12}O_2}. \quad (1)$$

Здесь важно отметить два момента. Во-первых, получается увеличенная скорость ω_{12} суммарного движения. Это, правда, не принципиально, хотя и полезно с практической точки зрения. Принципиально то, что вращение, отвечающее сумме вращений, происходит вокруг оси ω_{12} , сдвинутой по отношению к осям слагаемых вращений ω_1 и ω_2 . Это и приведёт к специфическому действию соответствующей центробежной силы инерции. В самом деле, так как центробежная сила всегда направлена нормально к окружности вращения от её центра, то при сдвинутой

относительно точки O_1 оси вращения появится действующая вдоль окружности катушки проекция этой силы даже в случае неизменной скорости ω_{12} .

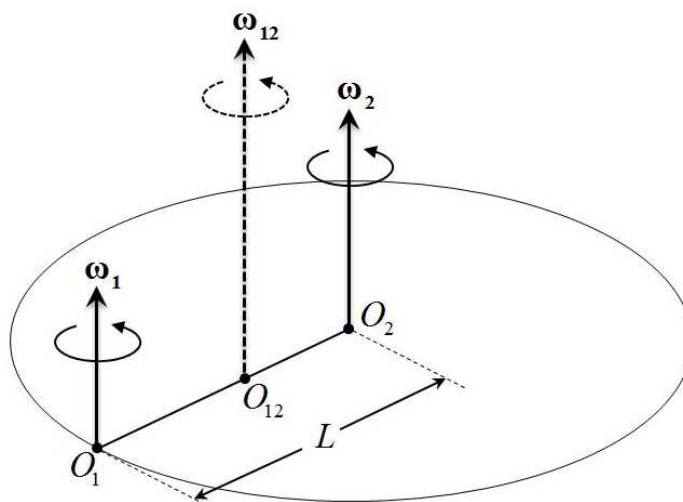


Рис. 1. Прерывистой линией показано расположение мгновенной оси сложного вращательного движения, являющегося результатом сложения направленных в одну сторону вращений вокруг двух параллельных осей ω_1 и ω_2 с центрами в точках O_1 и O_2 .

Вращающаяся спиральная колонка представляет собой трубку, намотанную на цилиндрическую или другой формы катушку (качественно искомый эффект не зависит от формы вращающейся детали). В трубке создаётся поток элюента (при вращении за счёт трения частиц элюента со стенками трубки, либо при прокачивании с помощью специального насоса). Скорость потока V постоянна. Действующие на элюент силы всегда направлены вдоль оси трубки и постоянны по величине.

Обозначим символом x координату на окружности катушки. Предположим, что в потоке элюента в точке x_0 вводится анализируемая составляющая. Тогда на её частицы (так как физика явления не зависит от вида анализируемого объекта, то в дальнейшем под термином частица понимается как нанообъект, так и молекула или элемент объёма) будут действовать стоковые силы

$$F_{cm} = A \left(V - \frac{dx}{dt} \right),$$

разгоняющие любые составляющие анализируемой пробы до одной и той же скорости V , но, и это принципиально, за разное время (см. рис 2). Здесь x – расстояние от точки x_0 вдоль трубки и A – константа, зависящая от вязкости жидкости и поперечного сечения составляющих пробы (молекулы, наночастицы, если анализируется взвесь), но не зависящая от массы.

Теперь подробнее рассмотрим действие центробежной силы инерции, возникающей при планетарном движении спиральной колонки. Для каждой точки на окружности катушки эта сила всегда направлена от оси суммарного вращения (точка O_{12}) вдоль соответствующего радиуса. На рис. 3 показано действие центробежной силы инерции в двух точках 1 и 2. Векторы f_1 и f_2 в этих точках симметричны относительно прямой O_1O_{12} (это будет так и для любой другой пары точек на окружности катушки, отвечающей своему радиусу окружности с центром в O_{12}).

Проекции сил f_1 и f_2 на ось трубки, намотанной на катушку, наоборот, антисимметричны.

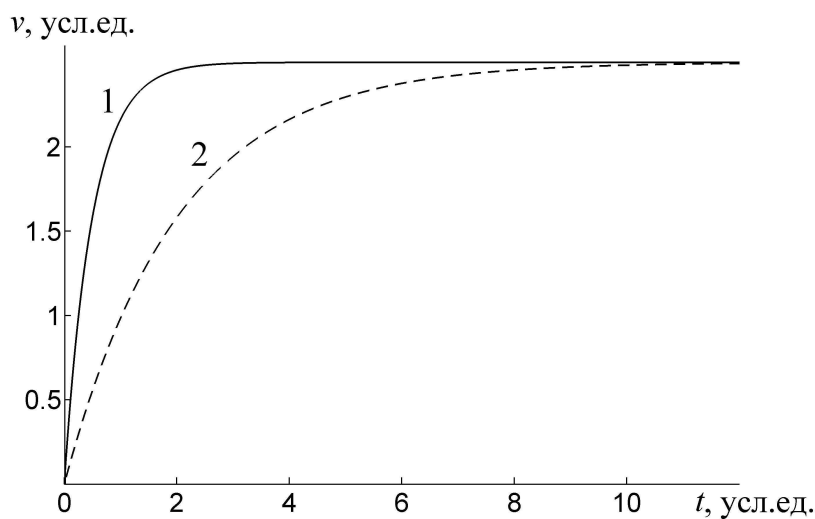


Рис. 2. Зависимости скорости v от времени для двух увлекаемых потоком частиц – «лёгкой» (1) и «тяжёлой» (2). В начальный момент времени обе частицы покоились. Скорость потока $V = 2.5$ усл. ед.

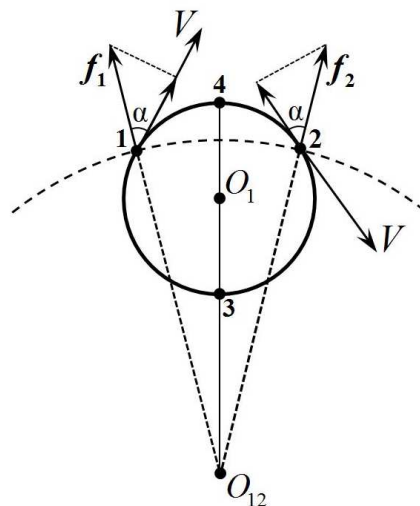


Рис. 3. Иллюстрация действия центробежной силы инерции. Точками O_1 и O_{12} обозначены положения оси вращения катушки и мгновенной оси суммарного вращения. Стрелками с символом V обозначено направление потока элюэнта. Векторы f_1 и f_2 в точках 1 и 2 показывают направление действия центробежной силы инерции.

Будем считать, что центробежная сила инерции не может изменить траекторию движущейся по виткам спиральной колонки в потоке элюэнта частицы. Но проекция f_r центробежной силы на касательную к окружности катушки может изменить модуль скорости частицы, сообщая ей касательное ускорение. Легко видеть, что в точке 1 центробежная сила ускоряет движение частиц в элюэнте, а в точке 2 – замедляет его. По модулю векторы f_1 и f_2 при переходе от точки 1 к точке 2 не меняются. В точках 3 и 4 проекция силы инерции на ось трубки равна нулю. Таким образом, возникает переменное с изменением знака периодическое

воздействие центробежной силы на движение увлекаемых потоком частиц. Появится необходимое торможение.

Величина центробежной силы инерции, действующей на частицу с массой m , даётся выражением

$$f = m\omega_{12}^2 R_{12}.$$

Здесь ω_{12} – модуль вектора мгновенной угловой скорости ω_{12} и R_{12} – радиус окружности с центром в O_{12} , пересекающей окружность катушки в точке нахождения частицы. Тогда для тангенциальной составляющей центробежной силы инерции f_τ получим

$$f_\tau = f \cos \alpha = m\omega_{12}^2 R_{12} \cos \alpha, \quad (2)$$

где α – угол между вектором f_1 (или f_2) и касательной к окружности с центром O_1 (см. рис. 3).

Положение частицы на окружности катушки будем характеризовать величиной центрального угла θ , который в нашем случае удобно отсчитывать по часовой стрелке от радиуса, лежащего на отрезке O_1O_{12} (на рис. 3 это радиус, проведённый из O_1 в точку 3). Считаем, что, всякий раз, когда частица достигает точки отсчёта, она переходит на другой виток спирали и угол θ продолжает расти (меняться). Введённая ранее координата частицы x связана с углом θ простым соотношением

$$x = \theta R_1,$$

где R_1 – радиус катушки.

Зависимость величины f_τ от положения частицы на окружности катушки в (2) определяется множителем $R_{12} \cos \alpha$. Связь этого множителя с центральным углом θ можно получить путём несложных геометрических рассуждений. Обозначим точку нахождения частицы на окружности катушки буквой P (рис. 4). Перенесём, не меняя их направления, векторы f и V из точки P в точку O_{12} и найдём точку C , являющуюся точкой пересечения двух перпендикулярных прямых: прямой, на которой лежит перенесённый вектор V , и прямой, на которой лежит радиус O_1P . В получающихся при таком построении двух прямоугольных треугольниках имеются углы α (треугольник $O_{12}CP$) и θ или $\gamma = \pi - \theta$ (треугольник $O_{12}CO_1$). Эти треугольники имеют общий катет $O_{12}C$, что позволяет записать

$$R_{12} \cos \alpha = O_{12}O_1 \sin \theta.$$

Расстояние $O_{12}O_1$ между осями вращений ω_{12} и ω_1 можно определить из пропорций (1):

$$O_{12}O_1 = \frac{\omega_2}{\omega_1} L.$$

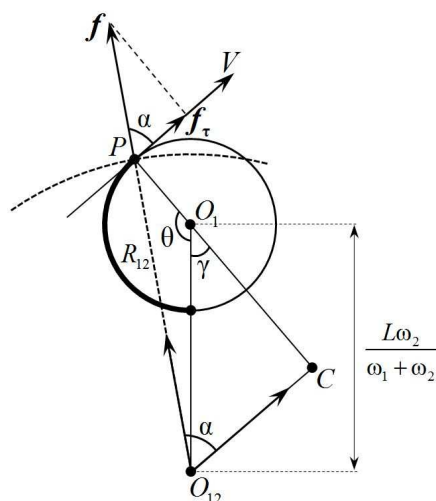
Тогда

$$f_\tau = m\omega_{12}\omega_2 L \sin \theta$$

или

$$f_\tau = m(\omega_1 + \omega_2)\omega_2 L \sin \frac{x}{R_1}.$$

Следует отметить, что приведённые рассуждения и полученные выражения справедливы и в том случае, когда точка O_{12} лежит внутри окружности катушки, т.е. когда $O_{12}O_1 < R_1$.

Рис.4. К выводу связи углов α и θ .

С учётом всего сказанного можно записать уравнение движения частицы или элемента объёма во вращающейся спиральной колонке в виде:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{A}{m} \left(V - \frac{dx}{dt} \right) + B \sin \frac{x}{R_1}, \quad (3)$$

где $B = \omega_{12} \omega_2 L$ и $A \neq B$, и начальные условия $\left. \frac{dx}{dt} \right|_{t=0} = v_0$, $x|_{t=0} = x_0$ ($0 \leq x_0 < 2\pi R_1$).

Обсуждение результатов

Уравнение (3) является нелинейным дифференциальным уравнением второго порядка. В него входят параметры, связанные с конструкцией планетарной центрифуги (радиус катушки R_1 , расстояние L между осями ω_1 и ω_2) и режимом её работы (угловые скорости вращений ω_1 и ω_2 , скорость потока V), а также отношение A/m , которое определяет особенности движения частицы в потоке. Исследование поведения решений уравнения при различных соотношениях величин этих параметров позволило выявить основные особенности движения частиц в потоке в периодическом силовом поле.

Интегрируя уравнения (3), записанные для двух разных частиц 1 и 2, можно найти зависимость от времени расстояния $\Delta x = x_1 - x_2$ между ними. На рис. 5 показан пример такой зависимости для различающихся массами и поперечными сечениями частиц, которые в начальный момент времени находились в одном месте. Видно, что Δx в среднем линейно зависит от времени t . С ростом длины трубки, как и в обычном хроматографе, величина Δx будет расти. Слагаемое $B \sin \frac{x}{R_1}$ приводит к

появлению модулированных (биения) осцилляций, не меняющих средней величины Δx как функции времени.

Анализ особенностей перемещения частиц по витку спиральной колонки при её планетарном движении показал, что результатом последовательных разгона и торможения центробежными силами является общее замедление прохождения

частицами витка по сравнению с их движением в неподвижной колонке. Для разных частиц время, затрачиваемое на прохождение одного витка, увеличивается по-разному. Следовательно, наблюдается хроматографический эффект, который накапливается за счёт того, что спиральная колонка имеет много витков. Важно, что при отсутствии второго слагаемого в правой части уравнения (3) величина Δx быстро становится постоянной и остаётся таковой. Это не позволяет наблюдать разделение компонент.

Ещё один вариант зависимости $\Delta x(t)$ представлен на рис. 6. Здесь вторая частица сначала движется быстрее первой ($\Delta x = x_1 - x_2 < 0$), а затем ситуация кардинально меняется ($\Delta x > 0$).

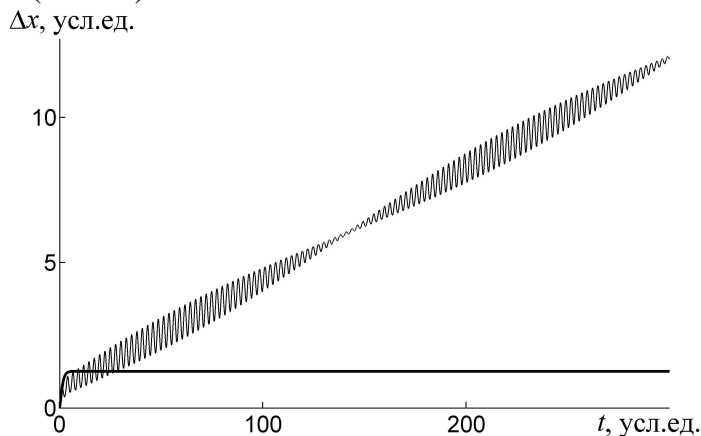


Рис. 5. Зависимость расстояния между двумя разными частицами от времени. При отсутствии периодического воздействия расстояние между частицами в стационарном режиме постоянно (жирная кривая).

Обширной области значений параметров уравнения (3) соответствуют различные режимы остановки частицы, которые можно связать с появлением неподвижной фазы. В зависимости от начального положения частицы остановка происходит либо в том же витке, где движение началось, либо в соседнем. На рис. 7 показан пример режима плавной остановки одной из частиц (кривая 2).

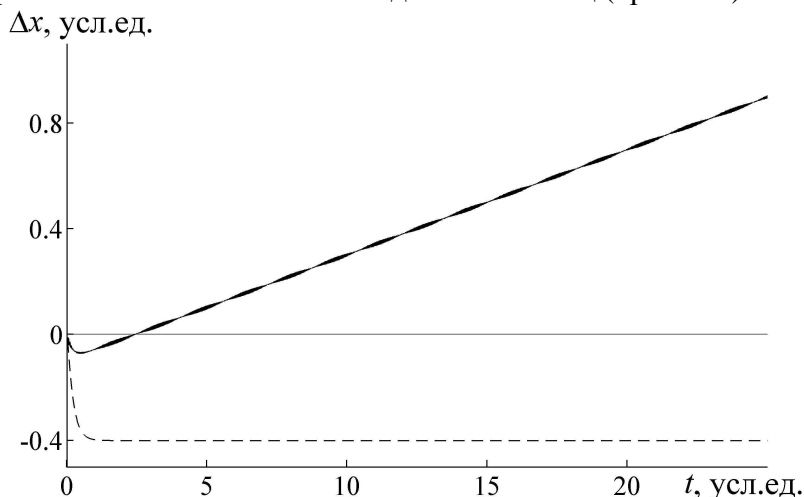


Рис. 6. Зависимость расстояния между двумя разными частицами от времени. При отсутствии периодического воздействия расстояние между частицами в стационарном режиме постоянно (пунктирная кривая).

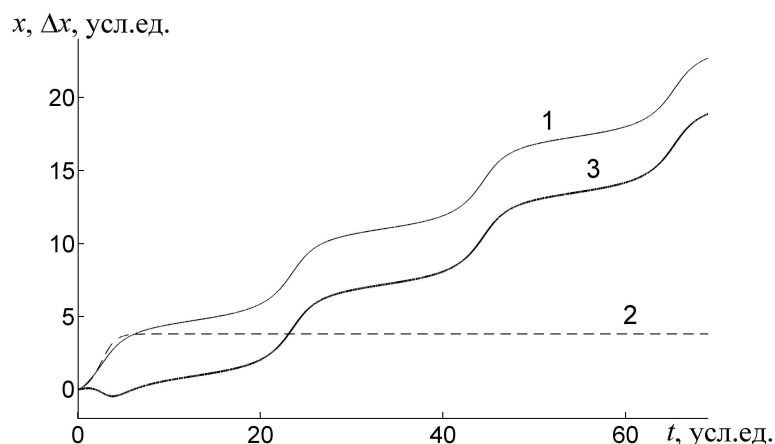


Рис. 7. Зависимости от времени координаты x для двух разных частиц (кривые 1 и 2) и расстояния $\Delta x = x_1 - x_2$ между ними (кривая 3) в случае остановки одной из частиц.

Заключение

Таким образом, хроматографический эффект при использовании планетарной центрифуги является следствием совокупного действия двух факторов: увлечения частиц пробы потоком элюента и периодическим действием центробежной силы инерции со сменой знака её проекции на направление движения потока (ось трубки). При этом собственно на элюент центробежная сила не оказывает влияния из-за несжимаемости жидкости. Поэтому скорость V постоянна.

Разрешающая способность всего устройства будет зависеть от его конструкции (радиуса R_1 , расстояния L , длины спиральной колонки) и режима работы (скоростей ω_1 , ω_2 и V). Это позволяет подбирать для каждого конкретного случая наиболее благоприятные условия для достижения желаемого хроматографического эффекта. Получается аналогия с подбором сорбента. Диаметр трубки с элюентом не должен быть слишком малым, чтобы удовлетворить условию ламинарности потока.

Второе слагаемое в правой части уравнения движения само по себе к хроматографическому эффекту привести не может. Периодическое воздействие приводит при использовании спирали к «накоплению» желаемого эффекта разделения частиц разного сорта, связанного с тем, что разные частицы разгоняются (или тормозятся) потоком по-разному (имеется, в частности, зависимость от массы). Отметим ещё один важный момент. Как уже указывалось, скорость суммарного вращения $\omega_{12} = \omega_1 + \omega_2$, а расположение мгновенной оси определяется соотношением ω_1/ω_2 . Поэтому, если это соотношение не менять, то мгновенная ось не сместится. Это можно использовать для выбора места подачи элюента в намотанную на барабан трубку.

Список литературы

1. Ito Y., Weinstein M., Aoki I. et al. The chromatography: liquid-liquid partition coil planet centrifuge // Nature. 1966. V. 212. P. 985-987.
2. Ito Y., Bowman R.L. Countercurrent chromatography without solid support // Science. 1970. V. 167. No. 3916. P. 281-283.
3. Ito Y., Bowman R.L. Countercurrent chromatography without solid support // Science. 1970. V. 167. No. 3916. P. 281-283.

- chromatography with flow-through coil planet centrifuge // *Science*. 1971. V. 173. No. 3995. P. 420-422.
4. Berthod A., Maryutina T., Spivakov B. et al. Countercurrent chromatography in analytical chemistry (IUPAC Technical Report) // *Pure and Appl. Chem.* 2009. V. 81. No. 2. P. 355-387.
5. Countercurrent chromatography: the support-free liquid stationary phase / Ed. Berthod A. *Comprehensive Analytical Chemistry*. 2002. V. 38. P. 1-397.
6. Conway W.D. *Countercurrent Chromatography: Apparatus, Theory and Applications*. New York: VCH Publishers, 1990. 475 p.
7. Zolotov Yu.A., Spivakov B.Ya., Maryutina T.A. et al. Partition countercurrent chromatography in inorganic analysis // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1989. V. 335. No. 8. P. 938-944.
8. Maryutina T.A., Spivakov B.Ya., Tschopel P. Application of countercurrent chromatography to purification of chemical reagents // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V. 356. No. 7. P. 430-434.
9. Ignatova S.N., Maryutina T.A., Spivakov B.Ya. et al. Group separation of trace rare earth elements by countercurrent chromatography for their determination in high-purity calcium chloride // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001. V. 370. No. 8. P. 1109-1113.
10. Maryutina T.A., Fedotov P.S., Spivakov B.Ya. Application of countercurrent chromatography in inorganic analysis // *Countercurrent Chromatography*. Eds. Menet J.-M., Thiébaud D. *Chromatographic Science Series*. 1999. V. 82. P. 171-221.
11. Fedotov P.S. Untraditional applications of countercurrent chromatography // *J. Liq. Chrom. & Rel. Tech.* 2002. V. 25. No. 13-15. P. 2065-2078.
12. Fedotov P.S., Spivakov B.Ya., Shkinev V.M. Possibility of field-flow fractionation of macromolecules and particles in a rotating coiled tube // *Anal. Sci.* 2000. V. 16. No. 4. P. 535-536.
13. Катасонова О.Н., Федотов П.С., Спиваков Б.Я. и др. Некоторые закономерности поведения твердых микрочастиц при их фракционировании во вращающейся спиральной колонке // *Журн. аналит. химии*. 2003. Т. 58. № 5. С. 529-533.
14. Катасонова О.Н., Федотов П.С., Карандашев В.К. и др. Применение вращающихся спиральных колонок для фракционирования частиц почвы и последовательного экстрагирования форм тяжелых металлов из илистой, пылевой и песчаной фракций // *Журн. аналит. химии*. 2005. Т. 60. № 7. С. 765-773.
15. Федотов П.С., Ермолин М.С., Савонина Е.Ю. и др. Фракционирование нано- и микрочастиц во вращающейся конусовидной спиральной колонке // *Журн. аналит. химии*. 2010. Т. 65. № 12. С. 1237-1243.
16. Федотов П.С. Вращающиеся спиральные колонки в вещественном анализе природных образцов: динамическое фракционирование форм элементов в почвах, илах и донных отложениях // *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67. № 5. С. 453-468.
17. Федотов П.С., Савонина Е.Ю., Спиваков Б.Я. и др. Возможности гармонизации методов динамического фракционирования форм элементов в почвах и донных отложениях // *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67. № 10. С. 948-958.
18. Ito Y. Development of high-speed countercurrent chromatography // *Advances in Chromatogr.* 1984. V. 24. P. 181-226.
19. Ito Y. Cross-axis synchronous flow-through coil planet centrifuge free of rotary seals for preparative countercurrent chromatography. I. Apparatus and analysis of acceleration // *Separation Science and Technology*. 1987. V. 22. No. 8-10. P. 1971-1987.
20. Mandava N.B., Ito Y. Principles and instrumentation of countercurrent chromatography // *Countercurrent Chromatography. Theory and Practice*. Eds. Mandava N.B., Ito Y. *Chromatographic Science Series*. 1988. V. 44. P. 79-442.
21. Ito Y. Speculation on the mechanism of unilateral hydrodynamic distribution of two immiscible solvent phases in the rotating coil // *J. Liq. Chromatogr.* 1992. V. 15. No. 15-16. P. 2639-2675.
22. Ito Y. *High-Speed Countercurrent Chromatography*. New York: Wiley, 1996. 477 p.
23. Wood P.L., Hawes D., Janaway L., et al. Stationary phase retention in CCC: modelling the J-type centrifuge as a constant pressure drop pump // *J. Liq. Chrom. & Rel. Tech.* 2003. V. 26. No.9-10. P. 1373-1396.
24. Федотов П.С., Кронрод В.А., Марютина Т.А. и др. Моделирование механизма удерживания неподвижной жидкой фазы во

вращающейся спиральной колонке. Гидрофобные жидкостные системы. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 1. С. 30-37.

25. Федотов П.С., Кронрод В.А., Катасонова О.Н. Моделирование движения твердых частиц в потоке жидкости-носителя во вращающейся спиральной колонке //

Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 4. С. 349-356.

26. Жуковский Н.Е. Теоретическая механика. М.-Л.: ГИТТЛ, 1952. С. 107.

References

1. Ito Y., Weinstein M., Aoki I., Harada R. et al. The Coil Planet Centrifuge // *Nature*, 1966, V. 212, pp. 985-987.

2. Ito Y., Bowman R.L. Countercurrent Chromatography: Liquid-Liquid Partition Chromatography without Solid Support, *Science*, 1970, V. 167, No. 3916, pp. 281-283.

3. Ito Y., Bowman R.L. Countercurrent Chromatography with Flow-Through Coil Planet Centrifuge, *Science*, 1971, V. 173, No. 3995, pp. 420-422.

4. Berthod A., Maryutina T., Spivakov B. et al. Countercurrent Chromatography in Analytical Chemistry (IUPAC Technical Report), *Pure and Appl. Chem.* 2009, V. 81, No. 2, pp. 355-387.

5. Countercurrent Chromatography: The Support-Free Liquid Stationary Phase, Ed. Berthod A. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 2002, V. 38, pp. 1-397.

6. Conway W.D. Countercurrent Chromatography: Apparatus, Theory and Applications. New York: VCH Publishers, 1990, 475 p.

7. Zolotov Yu.A., Spivakov B.Ya., Maryutina T.A. et al. Partition countercurrent chromatography in inorganic analysis, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1989, V. 335, No. 8, P. 938-944.

8. Maryutina T.A., Spivakov B.Ya., Tschoepel P. Application of countercurrent chromatography to purification of chemical reagents, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, V. 356, No. 7, pp. 430-434.

9. Ignatova S.N., Maryutina T.A., Spivakov B.Ya. et al. Group separation of trace rare earth elements by countercurrent chromatography for their determination in high-purity calcium chloride, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001, V. 370, No. 8, P. 1109-1113.

10. Maryutina T.A., Fedotov P.S., Spivakov B.Ya. Application of Countercurrent Chromatography in Inorganic Analysis, *Countercurrent Chromatography*. Eds. Menet J.-

M., Thiébaud D. *Chromatographic Science Series*, 1999, V. 82, pp. 171-221.

11. Fedotov P.S. Untraditional Applications of Countercurrent Chromatography, *J. Liq. Chrom. & Rel. Tech.*, 2002, V. 25, No. 13-15, pp. 2065-2078.

12. Fedotov P.S., Spivakov B.Ya., Shkinev V.M. Possibility of field-flow fractionation of macromolecules and particles in a rotating coiled tube, *Anal. Sci.*, 2000, V. 16, No. 4, pp. 535-536.

13. Katasonova O.N., Fedotov P.S., Spivakov B.Ya. et al. Behavior of Solid Microparticles in Their Fractionation on a Rotating Coiled Column, *J. Anal. Chem.*, 2003, V. 58, No. 5, pp. 473-477.

14. Katasonova O.N., Fedotov P.S., Karandashev V.K. et al. Application of rotating coiled columns to the fractionation of soil particles and to the sequential extraction of heavy-metal species from silty, dusty, and sandy fractions, *J. Anal. Chem.*, 2005, V. 60, No. 7, pp. 684-690.

15. Fedotov P.S., Ermolin M.S., Savonina E.Yu. et al. Fractionation of nano- and microparticles in a rotating conoidal coiled column, *J. Anal. Chem.*, 2010, V. 65, No. 12, pp. 1209-1214.

16. Fedotov P.S. Rotating coiled columns in the speciation analysis of natural samples: Dynamic fractionation of element forms in soils, sludges, and bottom sediments, *J. Anal. Chem.*, 2012, V. 67, No. 5, pp. 399-413.

17. Fedotov P.S., Savonina E.Yu., Spivakov B.Ya. et al. Possibilities for the harmonization of methods of the dynamic fractionation of elements in soils and bottom sediments, *J. Anal. Chem.*, 2012, V. 67, No. 10, pp. 851-861.

18. Ito Y. Development of high-speed countercurrent chromatography, *Advances in Chromatogr.*, 1984, V. 24, pp. 181-226.

19. Ito Y. Cross-Axis Synchronous Flow-Through Coil Planet Centrifuge Free of Rotary

Seals for Preparative Countercurrent Chromatography. Part I. Apparatus and Analysis of Acceleration, Separation Science and Technology, 1987, V. 22, No. 8-10, pp. 1971-1987.

20. Mandava N.B., Ito Y. Principles and instrumentation of countercurrent chromatography, Countercurrent Chromatography. Theory and Practice. Eds. Mandava N.B., Ito Y. Chromatographic Science Series., 1988, V. 44, pp. 79-442.

21. Ito Y. Speculation on the Mechanism of Unilateral Hydrodynamic Distribution of Two Immiscible Solvent Phases in the Rotating Coil, J. Liq. Chromatogr., 1992, V. 15, No. 15-16, pp. 2639-2675.

22. Ito Y. High-Speed Countercurrent Chromatography. New York: Wiley, 1996, 477 p.

Грибов Лев Александрович – д.ф.-м.н.,
Член-корреспондент РАН, проф., советник
РАН, ГЕОХИ РАН, Москва

Михайлов Игорь Васильевич – научный
сотрудник, ГЕОХИ РАН, Москва

23. Wood P.L., Hawes D., Janaway L. et al. Stationary Phase Retention in CCC: Modelling the J-Type Centrifuge as a Constant Pressure Drop Pump, J. Liq. Chrom. & Rel. Tech., 2003, V. 26, No.9-10, pp. 1373-1396.

24. Fedotov P.S., Kronrod V.A., Maryutina T.A. et al. Simulation of the Mechanism of Liquid Stationary Phase Retention in a Rotating Coil Column: Hydrophobic Liquid Systems, J. Anal. Chem., 2002, V. 57, No. 1, pp. 24-30.

25. Fedotov P.S., Kronrod V.A., Kasatonova O.N. Simulation of the motion of solid particles in the carrier liquid flow in a rotating coiled column, J. Anal. Chem., 2005, V. 60, No. 4, pp. 310-316.

26. Zhukovsky N.E. Teoreticheskaya mehanika [Theoretical Mechanics]. M.-L.: GITTL, 1952, 107 p.

Gribov Lev A. – Full Prof., Dr. Phys.-Math. Sci., Corresponding member of Russian Academy of Sciences, Russian Academy of Sciences Adviser, GEOKHI RAS, Moscow, E-mail: l_gribov@mail.ru

Mikhailov Igor V. – research associate, GEOKHI RAS, Moscow