

УДК 543. 056

Сверхкритическая флюидная экстракция / Л. Ш. Тушишвили, А. Н. Белошапка // Научное приборостроение. — 1992. — Т. 2. — N 1. — С. 37-58.

Рассматриваются физико-химические свойства веществ в сверхкритическом состоянии, влияние различных параметров на растворимость веществ в сверхкритических флюидах. Описаны принципы, преимущества, применение и аппаратурное оформление сверхкритической флюидной экстракции для подготовки проб для анализа. Библ. — 85 назв. Ил. — 13. Табл. — 7.

Л. Ш. Тушишвили, А. Н. Белошапка

(Институт аналитического приборостроения РАН, С.-Петербург)

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Введение

Подготовка пробы путем жидкостной экстракции растворов и твердых тел (в том числе адсорбата при отборе пробы из воздуха на носитель) занимает существенную долю времени анализа, требует серьезных материальных затрат (на оборудование, органические растворители, зарплата персонала), небезопасна вследствие токсичности и пожароопасности многих экстрагентов, не обеспечивая при этом в ряде случаев необходимой полноты экстрагирования анализируемых веществ.

В последние годы в области экстракционной подготовки пробы произошел прорыв, связанный с использованием сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ), где экстрагент – сверхкритический флюид (СФ) имеет особо эффективные параметры массопереноса и управления селективностью экстракции. Эти свойства СФ сокращают в десятки раз время экстракции и экономические затраты на нее, одновременно повышая эффективность и безопасность процесса. Что же такое СФЭ и используемый в ней экстрагент – СФ?

При нагревании в закрытом сосуде жидкости в равновесии с паром плотность постепенно увеличивается и при критической температуре T_c сосуществование жидкости и пара прекращается, система переходит в состояние сверхкритического флюида (СФ) — сжатого при давлении выше критического P_c газа. Переход системы жидкость – газ (рис. 1) выше критической температуры и критического давления в состояние СФ не является фазовым переходом, т. е. не сопровождается выделением или поглощением тепла, как это имеет место при плавлении или кипении. Однако вблизи критической точки (СР) наблюдается ряд интересных физических явлений: ликвидируется поверхность раздела газ – жидкость, происходят значительные изменения плотности при малых изменениях давления или температуры.

На рис. 2 изображена фазовая диаграмма в координатах приведенное давление $P_r = P(T) / P_c$ – приведенная плотность $\rho_r = \rho(T, P) / \rho_c$. На этой диаграмме показана область СФ, смеси насыщенной паром жидкости и насыщенного жидкостью пара (ниже пунктирной линии), правее пунктирной линии находится область жидкой фазы (Ж), левее – газа (Г), а выше кривой с температурой $T_r = T / T_c = 1$

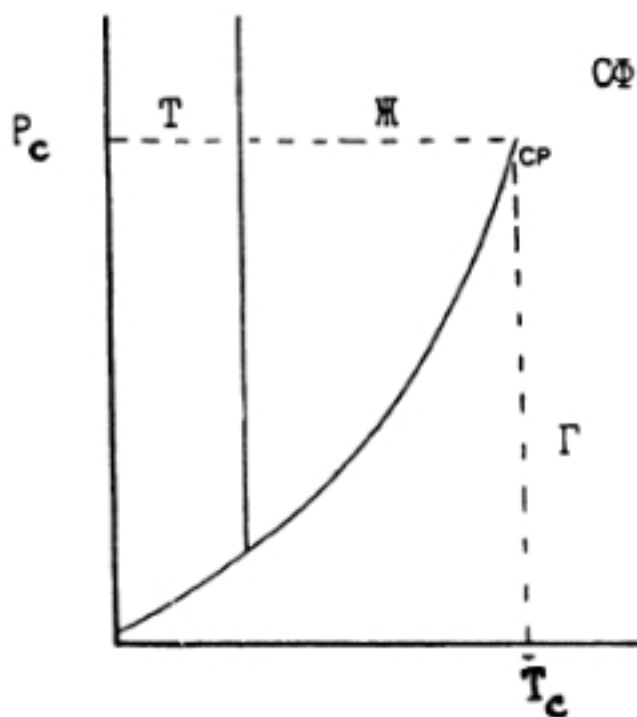


Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния вещества: Т – твердое тело; Ж – жидкость; Г – газ

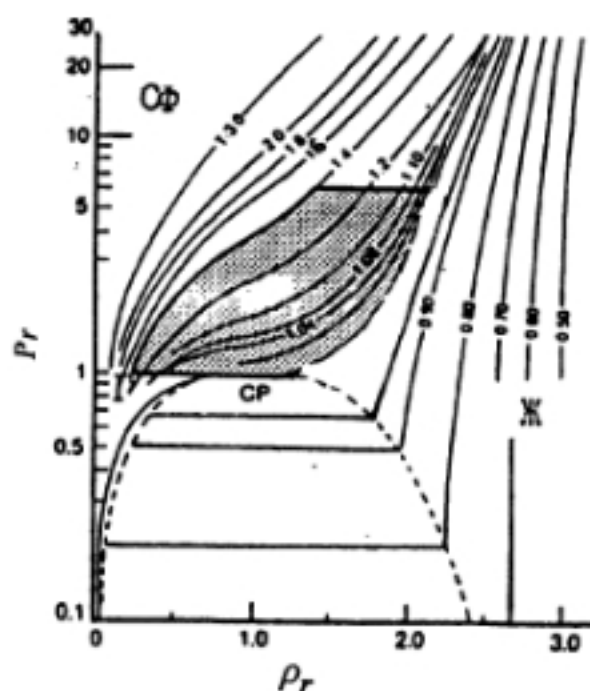


Рис. 2. Зависимость приведенной плотности от приведенного давления

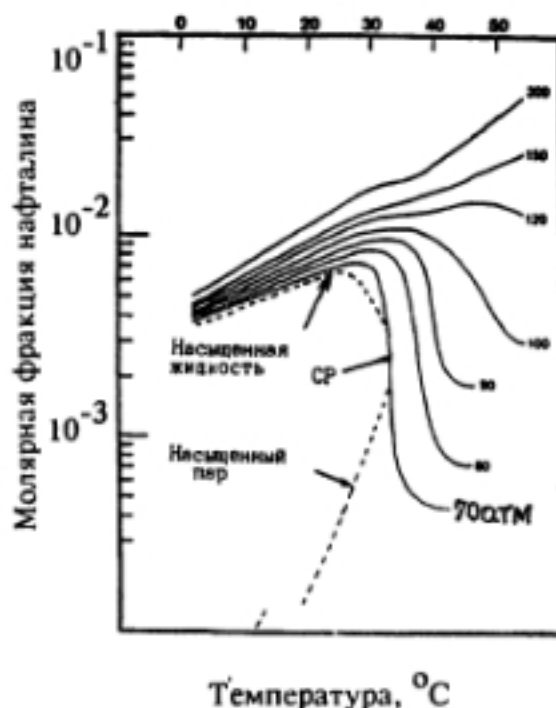


Рис. 3. Зависимость растворимости нафталина в CO₂ от температуры при разных давлениях

зона СФ (область практического использования СФ для экстракции ограничена мелкозаштрихованной зоной). Видно, что вблизи критической точки малые изменения T_r или P_r ведут к значительным изменениям плотности СФ — $\rho_r = \rho(T, P) / \rho_c$. Эти изменения, в свою очередь, приводят к существенным изменениям растворимости вещества в СФ, как это показано на рис. 3, для нафталина в виде изобар растворимости, как функции температуры. Это изменение растворимости выше критической температуры T_c широко используется в практических целях при СФЭ.

Таким образом, ключевой закономерностью СФЭ, определяющей ее практическое использование, является зависимость растворимости экстрагируемого вещества от плотности СФ, определяемой физической природой СФ, его температурой и давлением. СФ обладает особыми свойствами: высокой растворяющей способностью, коэффициентами диффузии и вязкости, соответственно, в несколько раз большими и меньшими, чем у жидкости (табл. 1), значительным изменением растворимости при малых изменениях давления и температуры, возможностью легкого удаления СФ из экстракта путем его испарения при снижении давления.

Таблица 1

Физические свойства газов, жидкостей и флюидов [1]

Физический параметр	Газ	Жидкость	Флюид
Плотность ρ , г/см ³	$1 \cdot 10^{-3}$	1	$3 \cdot 10^{-1}$
Коэффициент диффузии D_m , см/с	$1 \cdot 10$	$5 \cdot 10$	$1 \cdot 10$
Вязкость η , П	$1 \cdot 10$	$1 \cdot 10$	$1 \cdot 10$

Эти свойства делают СФ превосходной фазой для дистилляции, экстракции, адсорбции, хроматографии, прекрасной реакционной средой для синтетических процессов. Считается, что использование СФ определит в будущем успехи химической технологии, процессов разделения и очистки, аналитической техники.

Физико-химические свойства СФ

Растворимость твердых веществ в СФ. Растворяющая сила СФ определяется его плотностью. Следуя работе [2], рассмотрим поведение сферического диполя радиуса a вещества с дипольным моментом, $\vec{\mu}$ в среде СФ с диэлектрической константой ϵ . Диполь молекулы вещества поляризует молекулы СФ \vec{R} до насыщения, в результате энергия взаимодействия неполярного точечного диполя с его реактивным полем определяется уравнением

$$\Gamma = -\frac{1}{2} \vec{\mu} \vec{R} = -\frac{\mu^2 (\epsilon - 1)}{a^3 (2\epsilon + 1)},$$

где диэлектрическая постоянная жидкости определяется уравнением Клаузиуса-Моссоти [3, 4]:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \hat{V} = \frac{4\pi}{3} N_A \left[\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right],$$

где \hat{V} — молярный объем СФ; N_A — число Авогадро; α — поляризуемость СФ; μ — дипольный момент СФ.

Можно записать функцию Клаузиуса-Моссоти следующим образом:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \hat{V} = A_\epsilon + B_\epsilon / \hat{V} + C_\epsilon / \hat{V}^2,$$

где A_ϵ , B_ϵ , C_ϵ — диэлектрические вириальные коэффициенты составляющие для CO_2 при 323 К: $A_\epsilon = 7.350 \text{ см}^3/\text{моль}$, $B_\epsilon = 5 \text{ см}^6/\text{моль}$, $C_\epsilon = -2515 \text{ см}^9/\text{моль}^3$ [5].

Дисперсионные взаимодействия, как и диполь-индуцируемые, зависят от расстояния между молекулами (согласно $1/r^6$). При этом дисперсионные силы значительно превышают силу диполь-индуцированных взаимодействий.

Для дисперсионных сил энергия взаимодействия сферических неполярных молекул вещества радиуса a с окружающими ее молекулами растворителя определяется уравнением [6]:

$$\Gamma = -\frac{3}{4} \frac{h a^2}{a^3} \left[\frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \right] \left[\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right],$$

где h — постоянная Планка; α_2 — поляризуемость вещества; ν — эффективная частота адсорбции; n — показатель преломления жидкости. Зависимость n от плотности СФ определяется функцией Лоренц-Лоренца:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \hat{V} = A_R + B_R / \hat{V},$$

где A_R и B_R – вириальные коэффициенты.

На рис. 4 показана зависимость параметров, связанных с ϵ и n и, следовательно, растворяющей способности СФ от его плотности.

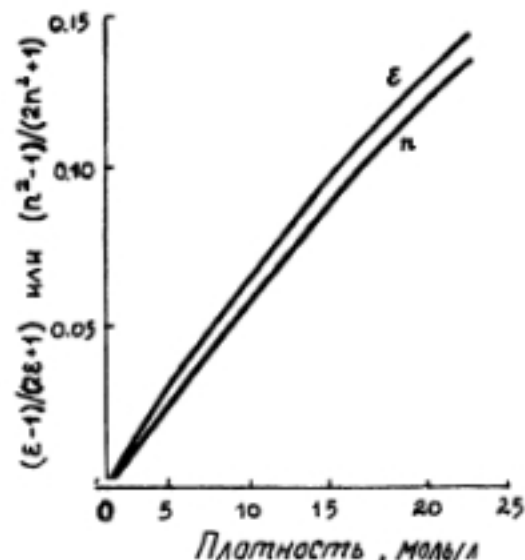


Рис. 4. Зависимость компонентов энергии взаимодействия, моделируемого диэлектрической постоянной ϵ и показателем преломления n от плотности CO_2 [7]. (Критическая плотность CO_2 (l/V_c) = 10.64 моль/л)

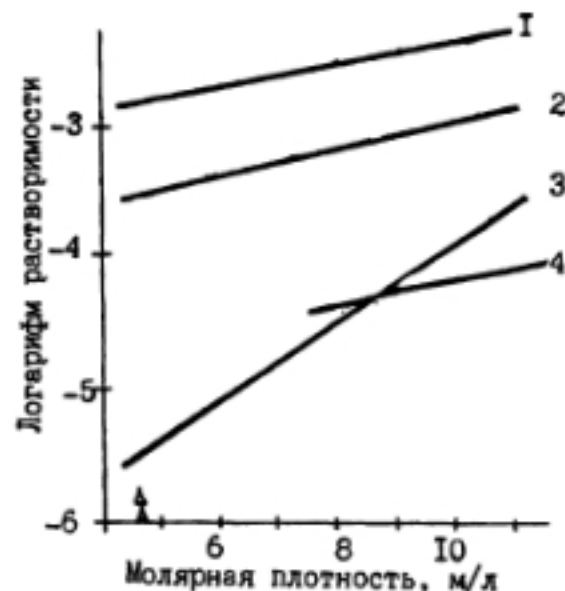


Рис. 5. Растворимость твердых веществ в СФ SF_6 при $T_c = 325$ К: 1 – нафталин; 2 – дибензфуран; 3 – трифенилметан; 4 – акридин [8]

Зависимость плотности вещества $\rho = 1 / \hat{V}$ от приведенных давления P_r и температуры T_r определяются фазовой диаграммой, показанной на рис. 5. Здесь термодинамические параметры (давление, температура и плотность) определяются приведенными величинами $P_r = P / P_c$, $T_r = T / T_c$, $\rho_r = \hat{V}_c / V$, где P_c , T_c и \hat{V}_c – соответствующие параметры в критической точке. Изменяя температуру T и давление P , а следовательно и плотность ρ , можно изменять растворяющую силу СФ, контролируя этим эффективность экстракции и других аналитических и технологических процессов с использованием СФ.

Рассуждения о связи растворяющей силы СФ с его плотностью имеют качественный характер и справедливы только для неполярных веществ при средних давлениях. При низких давлениях энергия взаимодействия пренебрежимо мала, и растворимость определяется давлением паров растворенного вещества; при высоком давлении и плотности СФ проявляется влияние репульсивных сил и многочастичных взаимодействий. Тем не менее можно сделать практический вывод: СФ с большей диэлектрической постоянной и показателем преломления обладают и большей растворяющей способностью.

Наряду с подходом, основанным на межмолекулярных взаимодействиях, описаны другие соотношения, связывающие растворяющую силу СФ с его свойствами. Здесь следует указать на работу [9], где устанавливается связь между растворяющей силой СФ и параметром λ^* – смещением максимума УФ-поглощения 2-нитроанизола в СФ, и более общий подход с использованием так называемого фактора усиления E [7], представляющего отношение растворимости в СФ – $U_{\text{СФ}}$ к растворимости в идеальном газе – U_0 .

$$E = \frac{U_{\text{СФ}}}{U_0} = \frac{U_{\text{СФ}}}{P^s P}$$

Здесь P^s – упругость паров твердого вещества. Величина E – порядка 10^{-7} – 10^{-5} . E -фактор можно представить в виде двух сомножителей, связанных с коэффициентом, представляющим активность в СФ – E_F , и экспоненциальной зависимостью коэффициента активности вещества от давления – E_P :

$$E = E_F \cdot E_P$$

С увеличением давления (и, следовательно, увеличением плотности СФ) E_P быстро растет, а E_F вначале медленно увеличивается, а потом уменьшается из-за развития репульсивных сил в плотном СФ. Таким образом, с увеличением давления первоначальный рост E сменяется его падением, которое происходит в точке, где E_F начинает уменьшаться быстрее роста E_P .

Весьма удобный для практического применения подход для оценки растворяющей способности сжатых газов предложен Гиддингсом [10]. Согласно Гиддингсу растворяющая способность сжатых газов зависит от их состояния относительно критических условий. Влияние температуры и давления названо "эффектом состояния" или "физическим эффектом". Независимо от этого существует "химический эффект", специфичный для каждого вещества и определяемый полярностью, кислотно-основными свойствами и склонностью к образованию водородных связей. Различия между растворяющей способностью жидкостей зависят, в основном, от "химического эффекта", так как большинство жидкостей находятся в одинаковых условиях.

Растворяющая способность СФ по Гиддингсу может быть оценена аналогично растворяющей способности жидкости с помощью параметра растворимости Гильдебрандта δ с учетом "физического эффекта". Для жидкостей параметр растворимости δ определяется следующим образом:

$$\delta = (\Delta E / V^*)^{1/2}$$

где ΔE – мольная энергия испарения жидкости; V^* – мольный объем жидкости.

Для СФ при плотности, близкой к плотности жидкости, Гиддингс получил:

$$\delta_1 = 1.25 P_c^{1/2} \cdot \frac{\rho}{\rho_j}$$

где P_c – критическое давление; ρ , ρ_j – плотности для СФ и жидкости.

Сомножитель $1.25 \cdot P_c^{1/2}$ выражает "химический эффект", другая часть выражения ρ / ρ_j может быть приписана "физическому эффекту". Растворимость вещества максимальна, если параметры растворимости вещества и СФ одинаковы или различаются незначительно (обычно ± 1). Параметры растворимости приведены в литературе [11] и могут рассчитываться из вклада групп [12, 13]. В табл. 2 приведены максимальные значения параметров растворимости δ для некоторых наиболее часто используемых СФ.

Развитием этого подхода являются работы Кинга [15-17], который для определения оптимальных условий СФЭ предлагает использовать следующих четыре параметра:

давление смешения, при котором вещество начинает растворяться в СФ;

давление, определяющее максимальную растворимость вещества в СФ. Оно соответствует давлению, обеспечивающему равенство параметров растворимости СФ (δ_1) вещества (δ_2) [16,17];

область давления между давлениями смешения и максимальной растворимости, практически используемая при СФЭ;

физические свойства вещества: $T_{пл}$ – (поскольку вещество в жидком состоянии лучше растворимо, чем в твердом), температура (ее увеличение может уменьшить растворимость вследствие уменьшения энергии когезии δ^2 и, следовательно, параметра растворимости δ).

Использование приведенных параметров весьма полезно при выборе условий для экстракции веществ, содержащихся в матрице в больших количествах, например, при экстракции жиров. При экстракции следовых количеств веществ выбор условий ее проведения, как правило, необходимо производить экспериментально, так как в этом случае необязательно условие равенства параметров растворимости СФ и экстрагируемого вещества (экстрагирование может проводиться в условиях, не соответствующих максимальной растворимости), и, что более важно, распределение экстрагируемого вещества между СФ и матрицей образца зависит не только от растворимости вещества в СФ, но и от сорбции вещества на активных центрах матрицы. Последнее обстоятельство, несмотря на его важность, до сих пор недостаточно изучено.

Параметры растворимости связаны с параметром взаимодействия Флори-Хаггинса, объясняющим многие явления СФЭ [15, 18-22]. Этот подход позволяет получить уравнение, определяющее параметр взаимодействия χ , наименьшая величина которого соответствует наибольшей растворимости:

Таблица 2

Свойства применяемых в СФХ веществ [1, 14]

Соединение	$T_{кип},$ °C	$T_{кр},$ °C	$P_{кр},$ кг/см ²	$\rho_{кр},$ г/см ²	$\delta_{max},$ (кал/см ³) ^{3/2}
H ₂ S	-60.8	100.4	88.9	0.349	—
SO ₂	-10.1	157.5	77.8	0.524	—
SF ₆	—	45.6	37.1	0.750	—
CO ₂	-78.5	41.3	72.9	0.448	10.7
N ₂ O	-89.0	36.5	71.4	0.457	10.6
NH ₃	-33.4	132.3	111.3	0.235	13.2
H ₂ O	100.0	374.4	226.8	0.327	—
C ₂ H ₄	-103.7	9.9	50.5	0.227	6.6
C ₂ H ₆	-88.6	32.4	48.2	0.203	6.6
H-C ₅ H ₁₂	36.3	196.6	33.3	0.232	—
H-C ₆ H ₁₄	69.0	234.2	29.6	0.234	—
CF ₃ Cl	-81.4	28.8	39.0	0.58	7.8
CF ₂ Cl ₂	-29.8	111.7	39.4	0.55	—
CHFCl ₂	8.9	178.5	51.0	0.522	—
CCl ₃ F	23.7	196.6	41.7	0.554	—
CH ₃ OH	64.7	240.5	78.9	0.272	14.4
C ₂ H ₅ OH	78.4	243.4	63.0	0.276	—
Изо-C ₃ H ₇ OH	82.5	235.3	47.0	0.279	—
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	35.6	193.8	35.5	0.264	—
C ₂ H ₅ NH ₂	16.6	183.2	55.5	—	—
(CH ₃) ₂ CO	56.2	235.5	46.6	0.273	—

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 = \bar{V}_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT + \chi_3,$$

где χ — обычный параметр взаимодействия; χ_1 и χ_2 — энтальпийные и энтропийные параметры взаимодействия; δ_1 — параметр растворимости газа как $f(T, P)$; \bar{V}_1 — молярный объем газа как $f(T, P) = M_1 / \rho_1$ (M_1 и ρ_1 — молекулярная масса газа и его плотность). Полагая χ_3 константой, определяемой координационным числом решетки, теория предсказывает, что максимум растворимости будет при $\delta_1 = \delta_2$, таким образом, $\chi(P)$ представляет гиперболическую кривую с минимумом $\chi_{\min} \rightarrow \chi_3$. Критерий равенства δ_1 и δ_2 необходим при растворении большой массы вещества.

Давление смешения может быть оценено с помощью критического параметра взаимодействия Флори χ_c [23]:

$$\chi_c = (1 + x^{1/2})^2 / 2x,$$

где $x = \bar{V}_2 / \bar{V}_1$, \bar{V}_1 и \bar{V}_2 — молярные объемы СФ и вещества ($f(T, P) = M_2 / \rho_r$, M_2 — молекулярная масса вещества, ρ_r — его плотность). χ_c меняется как $f(P)$, поскольку x зависит от мольного объема газа. Для растворов полимеров $\chi_c = 0.5$. Для полимеров в СФ $x = 10^4$ и χ_c приближается к значению Флори. Для несмешивающихся газов ($x = 10^{-3}$) χ_c очень большой (больше 500). Согласно развиваемой теории давление смешения определяется точкой пересечения зависимостей χ и χ_c от давления (рис. 6, а).

На рис. 6, б показана зависимость χ_1 ($\chi - \chi_2$) и χ_c — олигометилсилоксанов от давления CO_2 при $T=140^\circ\text{C}$. Эта зависимость позволяет определить диапазон давлений, необходимый для фракционирования олигомеров.

Плавление твердых веществ в СФ. В СФ вещества плавятся при температуре ниже нормальной точки плавления. При этом, как видно из рис. 7, с ростом давления температура плавления уменьшается. Выше кривой имеет место равновесие *жидкость* — СФ, ниже кривой — равновесие *твердое тело* — СФ. Еще более температура плавления снижается в тройной системе, состоящей из двух твердых веществ и СФ. Так, например, температура плавления смеси нафталина (80.1°C) и гексахлорэтана (190°C) в этилене при атмосферном давлении составляет 56.6°C , а при давлении 6 МПа — 25°C [7].

Растворимость твердых веществ в CO_2 может быть изменена путем добавления к CO_2 малых количеств неполярных (пропан, октан) или полярных (ацетон, метанол) веществ-модификаторов. Поскольку CO_2 отличается низкой поляризуемостью и не имеет дипольного момента, модификация CO_2 позволяет увеличить его поляризуемость (показатель преломления) — диэлектрическую константу. Полярный модификатор, кроме того, увеличивает растворимость вещества, взаимодействуя с его функциональными группами. Среди полярных модификаторов наиболее исследованы метанол и ацетон. Метанол в зависимости от условий может выступать как льюисовская кислота и льюисовское основание. Ацетон же представляет слабое льюисовское основание и очень слабую льюисовскую кислоту. Дипольный момент ацетона — $2.88 D$, метанола — $1.7 D$. Для того, чтобы повысить растворимость веществ с полярными функциональными группами, целесообразно использовать полярные модификаторы, а для повышения растворимости неполярных веществ — неполярные, сильно поляризуемые модификаторы.

В работе [27] отмечается, что полярные модификаторы могут значительно снизить точку плавления вещества. Например, резорцин ($T_{\text{пл}} = 111^\circ\text{C}$) в

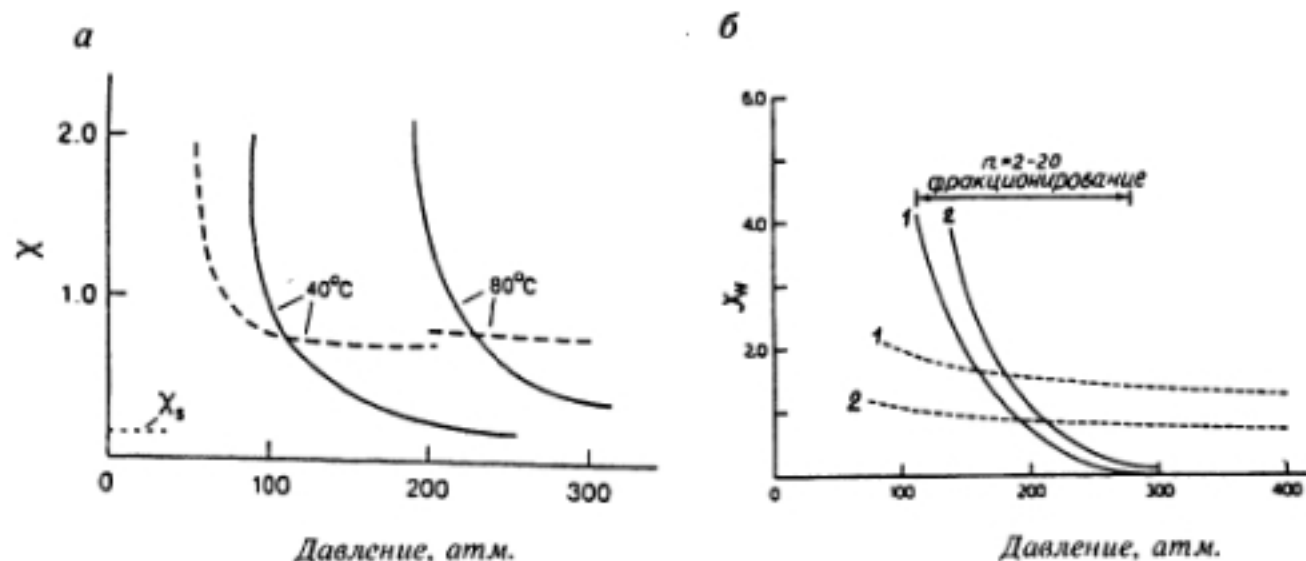


Рис. 6. Зависимость χ (—) и χ_c (---) триглицеридов в CO_2 от давления при разных температурах [15] (а) и олигометилсилоксанов (б): 1 — $n = 2$; 2 — $n = 20$

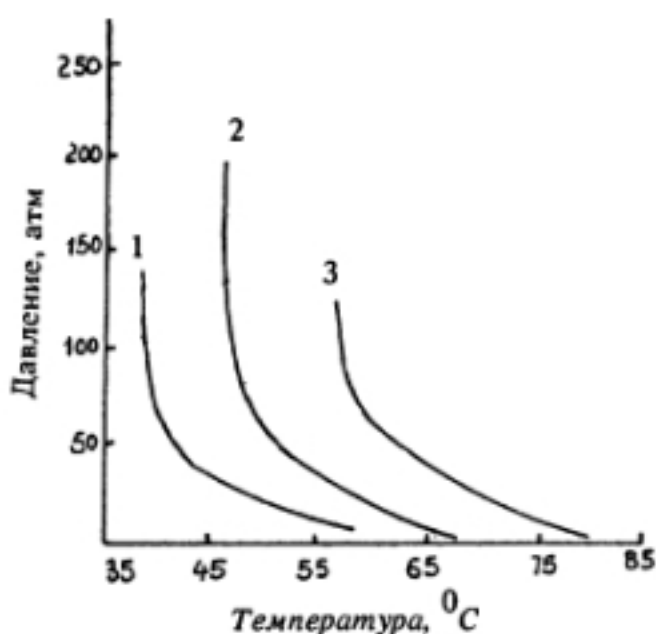


Рис. 7. Фазовая диаграмма плавления некоторых твердых веществ в сверхкритическом этане: 1 — *n*-октозан; 2 — бифенил; 3 — нафталин [24-26]

сверхкритическом этане с 3.5 мольн. % метанола плавится при $T = 35^\circ\text{C}$ ($P = 10\text{-}35\text{ МПа}$). Растворимость веществ в СФ увеличивается в присутствии более растворимого вещества.

Растворимость жидкостей в СФ. Термодинамические свойства жидкостей значительно ближе к термодинамическим свойствам СФ, чем свойства твердого вещества, поэтому жидкости лучше растворимы в СФ, чем твердые вещества. В условиях, когда критическая температура СФ выше температуры плавления вещества, растворимость тяжелого компонента в СФ-фазе растет с увеличением давления значительно слабее, чем растворимость СФ в тяжелом компоненте. Это видно из рис. 8, где изображена фазовая диаграмма смеси CO_2 -*n*-гексан. Пространство под кривыми — область сосуществования двух фаз,

состав которых определяется точками на правой и левой ветвях кривых при данном давлении.

Более сложная картина наблюдается в тройной системе двух жидкостей и СФ, где может образоваться новая фаза.

Транспортные свойства СФ. Транспортные свойства (вязкость, коэффициент диффузии) СФ претерпевают изменения вблизи критической точки.

Методы измерения вязкости СФ описаны в работе [29]. Обычно используется приведенная вязкость η^* , представляющая вязкость при данном давлении, отнесенную к вязкости при $P = 0$.

$$\eta^* = \eta(T, P) / \eta(T, P = 0).$$

Значение вязкости при $P = 0.1$ МПа удовлетворительно аппроксимирует вязкость при $P = 0$. Как показано на рис. 9, в критической области вязкость изменяется в 3-5 раз.

Сравнивая рис. 9 и 3, нетрудно убедиться, что в основе изменения η^* с T_r лежит изменение плотности СФ.

Коэффициенты диффузии для бинарных смесей лежат между коэффициентами самодиффузии в СФ и в нормальных жидкостях. Поскольку массоперенос лимитируется не только коэффициентами диффузии, но и конвективной диффузией, то он в СФ облегчается вследствие уменьшения вязкости.

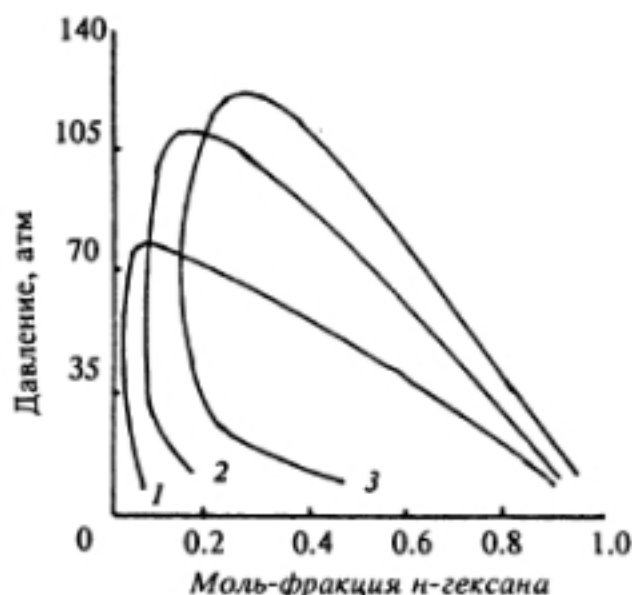


Рис. 8. Фазовая диаграмма бинарной смеси CO_2 - н-гексан при различной температуре: 1 - 40°C ; 2 - 80°C ; 3 - 120°C [28]

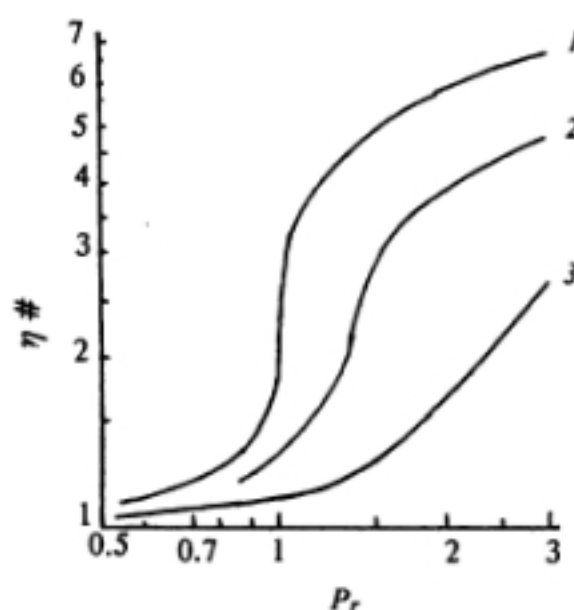


Рис. 9. Приведенная вязкость η^* в сверхкритической области [30]: 1 - $T_r = 1.0$; 2 - $T_r = 1.05$; 3 - $T_r = 1.20$

Сверхкритическая флюидная экстракция для подготовки проб к анализу

Преимущества СФЭ. В большом числе работ, например; [14, 31-42] описано применение СФЭ для аналитических целей. Преимущества СФЭ свя-

заны с меньшей, чем у жидкости, вязкостью и, соответственно, большим коэффициентом диффузии и хорошим массопереносом; возможностью регулирования растворяющей способности СФ вследствие ее значительного изменения при изменении давления и температуры. Многие СФ имеют низкие критические температуры, что обеспечивает мягкие условия СФЭ. Важной особенностью СФЭ является возможность изменения селективности путем использования смешанных или модифицированных СФ. СФ из-за низкой вязкости легче проникает, по сравнению с обычными жидкостями, в пористые матрицы, что дает возможность более полной экстракции в короткое время. Преимущества СФЭ показаны в табл. 3.

Из разновидностей СФЭ наиболее распространены:

СФЭ "off line", в том числе ультразвуковая СФЭ,

СФЭ - газовая хроматография (СФЭ-ГХ),

СФЭ - сверхкритическая флюидная хроматография (СФЭ-СФХ),

СФЭ - масс-спектрометрия (СФЭ-МС).

Сверхкритическая флюидная экстракция "off line". Во многих случаях подготовка пробы, в том числе связанная с экстракцией образца, занимает больше времени, чем сам анализ. Процедура экстракции в значительной степени определяет достоверность анализа. Поэтому СФЭ "off line" и ультразвуковая СФЭ являются весьма полезными альтернативами экстракции в аппарате

Таблица 3

Преимущества СФЭ

Свойство СФ	Проявления в СФЭ
Возможность экстракции при низкой температуре	Экстракция и разделение веществ с низкой летучестью при низкой температуре, позволяющей избежать разложения термолабильных соединений
Летучесть	Разделение растворителя и экстрагируемых компонентов без вакуума, отсутствие стадии упаривания экстракта
Низкая стоимость (приблизительно в 100 раз) по сравнению с жидкостной экстракцией в расчете на один анализ	Уменьшение затрат на растворители, увеличение скорости процесса, приводящее к уменьшению расходов на зарплату и оборудование
Низкая токсичность и пожароопасность	Возможность использования в приготовлении пищи, напитков, фармацевтических продуктов. Снижение требований к безопасности труда
Селективность, управляемая изменением давления	Возможность экстракции веществ разной химической структуры в одноступенчатом процессе (при программировании температуры и давления)
Низкая вязкость и большой коэффициент диффузии	Возможность быстрой экстракции из пористой матрицы вследствие низких вязкостей и больших коэффициентов диффузии, обеспечивающих массопередачу

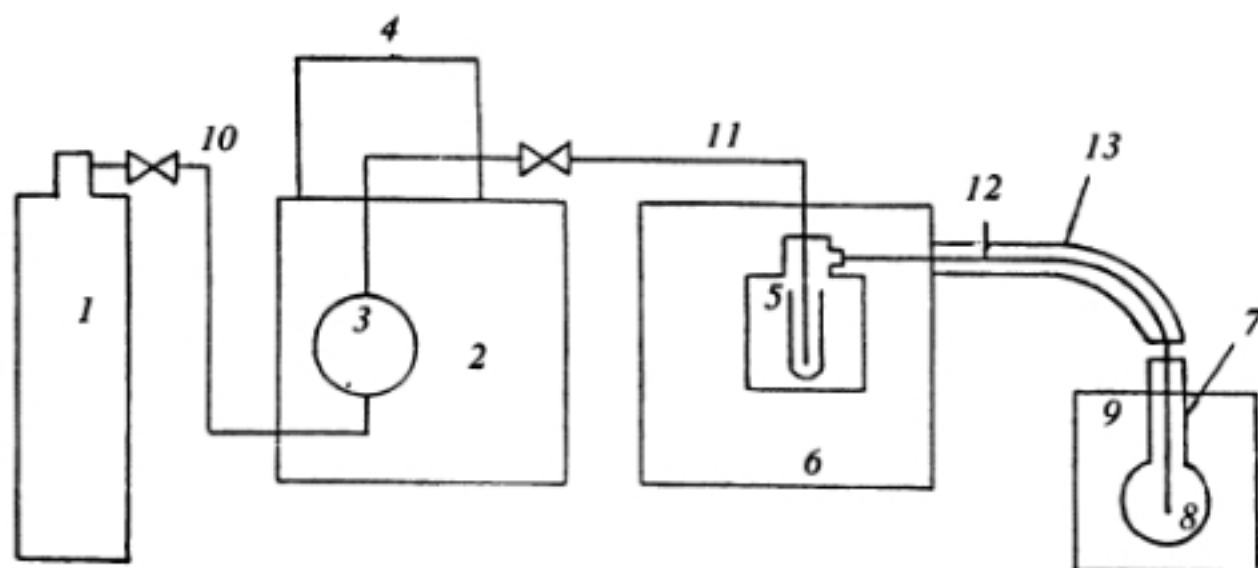


Рис. 10. Схема прибора для СФЭ [45]: 1 – источник СФ; 2 – возвратно-поступательный насос (производительность до 10 мл/мин); 3 – охлаждаемая головка насоса (-15°C); 4 – регулятор давления; 5 – экстракционный сосуд из остеклованной нержавеющей стали; 6 – термостат; 7 – закрытый сосуд-сборник; 8 – нагреваемый рестриктор (нержавеющая сталь, $d_{\text{внутр}} = 50$ мкм); 9 – сосуд Дьюара с жидким азотом; 10 – капилляр из нержавеющей стали $d_{\text{н}} = 3$ мм; 11 – капилляр из нержавеющей стали $d_{\text{н}} = 1.6$ мм; 12 – остеклованный капилляр из нержавеющей стали $d_{\text{н}} = 1.6$ мм; 13 – термостатируемая линия

Соклета и ультразвуковой жидкостной экстракции. Эти методы экстракции с использованием СФ являются не только более быстрыми, но и более эффективными. СФЭ "off line" используется для анализа проб массой от нескольких миллиграммов до нескольких граммов и пригодна как для анализа следов веществ, так и для препаративной экстракции сложных смесей.

Остановимся на аппаратуре для СФЭ "off line". Эта аппаратура для СФЭ "off line" включает три главных компонента: насос высокого давления, нагреваемый экстракционный сосуд, систему дросселирования давления и сбора проб. Схема подобного прибора изображена на рис. 10.

Для более эффективного заполнения насоса жидким CO_2 применяется охлаждение головки насоса, которое осуществляется путем прокачивания смеси вода-этиленгликоль через медный блок, имеющий конфигурацию, соответствующую головке насоса. Подобные насосы использовались в работах [43,44].

Сжатый СФ поступает в экстракционный сосуд, рассчитанный на работу под давлением до 40 МПа при $T = 200^{\circ}\text{C}$ через капилляр из нержавеющей стали $d_{\text{н}} = 1.6$ мм, который доходит до дна экстракционной ячейки объемом 5 мл. Экстракционный сосуд уплотняется через двойное кольцо из фторопласта. Образец для экстракции помещают в пробирку диаметром 13 мм и высотой 54 мм из боросиликатного стекла. Фильтр из нержавеющей стали с диаметром пор 2 мкм закрывает выходную трубку экстракционного сосуда для предотвращения выбросов пробы. Вместо экстракционного сосуда используют также колонку для ВЭЖХ $d_{\text{вн}} = 6.4$ мм подходящей длины. Экстракционный сосуд можно поместить в термостат газового хроматографа, который поддерживает необходимую температуру. При использовании воспламеняющихся СФ или

их смесей термостат продувают азотом. СФ удаляется из экстракционного сосуда через остеклованный капилляр, к концу которого присоединен рестриктор, представляющий собой капилляр из нержавеющей стали $d_{\text{внутр}} = 50$ мкм, длиной 10-12 см.

В качестве рестриктора также используют гибкий кварцевый капилляр $d_{\text{вн}} = 10-25$ мкм длиной 5-10 см. Экстракт собирают путем замораживания или ожигения в круглодонных закрытых сосудах, помещенных в сосуд Дьюара с жидким азотом. Этот метод сбора экстракта исключает потери экстрагируемых веществ при снятии давления. Сбор экстрагируемых веществ осуществляется также путем барботирования экстракта в сосуде, содержащем несколько миллилитров растворителя с внутренним стандартом для последующего хроматографического анализа (рис. 11).

Сложным моментом СФЭ является сбор экстрагированных веществ, которые легко образуют при сбрасывании давления трудно улавливаемые аэрозоли. При этом может теряться до 90 % анализируемых веществ, если собирать его в узких сосудах при комнатной температуре. Сбор в закрытых сосудах исключает потери из-за летучести веществ или образования аэрозоля, но увеличивает сложность эксперимента. Сбор экстракта путем барботирования через небольшое количество растворителя эффективен при низкой скорости потока СФ. Если использовать охлаждение, то минимизируются потери вещества и растворителя. Этот метод, однако, неприменим при СФЭ больших количеств образцов (более 1 г) с высокой скоростью потока СФ. Показано, что полнота СФЭ обеспечивается использованием СФ в количестве более десяти объемов экстрагируемой матрицы.

СФЭ "off line" с успехом применяется для экстракции жидкостей [42], микропористых и макропористых твердых веществ, содержащих как сложные смеси анализируемых веществ, так и следовые количества.

Ультразвуковая сверхкритическая флюидная экстракция. Применение ультразвука (УЗ) при СФЭ приводит к периодическому синусоидальному изменению плотности и давления СФ. Последнее повышает скорость СФЭ. При одинаковой мощности УЗ амплитуда колебаний плотности в СФ примерно в два раза больше, чем в газе или жидкости, а по амплитуде давления СФ находится между ними. Колебания давления СФ способствуют конвекционной диффузии веществ из внутренних микропор матрицы, где колебания плотности меньше, чем в заполняющем крупные поры СФ. Применение УЗ способствует уменьшению сопротивления внутренней массопереносе, увеличивает перенос экстрагируемых веществ от поверхности матрицы в объем раствора, конвекцию вещества из микропор за счет рециркуляции

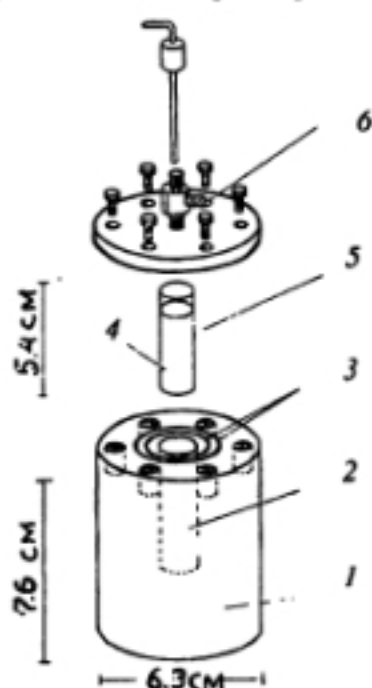


Рис. 11. Конструкция сосуда для СФЭ [45]: 1 - экстракционный сосуд из нержавеющей стали; 2 - экстракционная камера; 3 - кольцо из фторопласта; 4 - образец для СФЭ; 5 - пробирка из боросиликатного стекла; 6 - к обогреваемой линии, рестриктору и сосуду-сборнику

СФ. При обработке УЗ выделяется тепло, которое увеличивает скорость десорбции веществ. Вблизи критической точки звуковые волны СФ резко увеличиваются благодаря уменьшению вязкости и структурной релаксации молекулярных кластеров. Отметим, что кавитация (схлопывание маленьких пузырьков пара) — характерный эффект при УЗ-облучении нормальных жидкостей, не наблюдается в СФ, где отсутствует поверхность раздела *жидкость — пар*. Кроме того, УЗ-облучение усиливает эффективность СФЭ за счет разрушения структуры матрицы. Конструкция ультразвуковой системы для СФЭ показана на рис. 12. Ультразвуковой СФ-экстракционный сосуд представляет собой камеру высокого давления емкостью 25 мл из нержавеющей стали с двумя окнами диаметром 19 мм и УЗ-генератор на 20 кГц. Геометрия ячейки позволяет максимально увеличить энергию ультразвука и получить резонансный эффект. Полезный объем ячейки составляет 12 мл. УЗ-излучатель присоединяется к экстракционному сосуду через кольцевое уплотнение. Экстракционный сосуд помещается в водяную баню. СФ рециркулирует через спираль из капилляра нержавеющей стали $d_n = 3$ мм с помощью насоса с магнитным приводом. Рециркуляция жидкости необходима для контролируемого перемешивания и охлаждения нагретого ультразвуком СФ.

В показанной на рис. 12 установке концентрация экстрагированных веществ измеряется с помощью фотометра с измерительной ячейкой высокого давления при $\lambda = 254$ нм. Поток СФ регулируется капиллярным рестриктором, присоединенным к выходу детектора. Для детектирования используется несколько процентов экстракта. Экстракционный сосуд заполняется СФ с помощью насоса высокого давления, после чего небольшой поток СФ подается непрерывно, чтобы компенсировать потерю СФ в линии УФ-мониторинга.

Покажем использование описанной аппаратуры для ультразвуковой СФЭ адсорбентов на примере СФЭ (с УЗ-облучением и без него) хризена из различных адсорбентов [45]. Выбор хризена связан с его низкой растворимостью в CO_2 (меньше $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и высокой экстинкцией при $\lambda = 254$ нм ($\epsilon = 6 \cdot 10^4$ л/моль·см). При скорости рециркуляции менее 100 мл/мин УЗ увеличивает скорость СФЭ. При интенсивной рециркуляции (более 500 мл/мин), исключая влияние внешнего массообмена на скорость десорбции (УЗ может влиять только на внутренний массообмен), УЗ не изменяет скорость СФЭ, и, следовательно, в условиях эксперимента с микропористыми адсорбентами УЗ-облучение увеличивает только внешний массообмен.

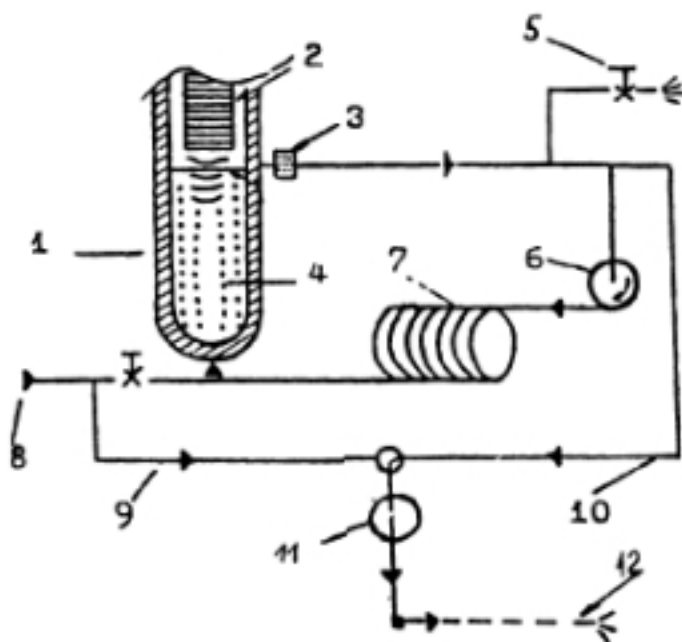


Рис. 12. Схема ультразвукового прибора для СФЭ [45]: 1 — ультразвуковой экстракционный сосуд; 2 — ультразвуковой излучатель; 3 — фритта; 4 — пористая матрица; 5 — сброс давления; 6 — насос (с магнитным приводом); 7 — теплообменник; 8 — подача CO_2 ; 9 — сравнительная линия; 10 — экстракционная линия; 11 — УФ-фотометр; 12 — рестриктор из кварцевого капилляра

Другой результат получен при СФЭ макропористого адсорбента, каким являются жареные зерна кофе, при экстракции из них кофеина (диаметр пор 10-100 мкм). Поскольку УЗ увеличивает скорость экстракции приблизительно в восемь раз, а рециркуляция в этом эксперименте высокая, исключая влияние внешнего массообмена, то увеличение скорости экстракции при включении УЗ можно приписать только его влиянию на десорбцию и внутренний массообмен (возможно также, что УЗ-облучение разрушает мембраны кофейных зерен, тем самым увеличивая массообмен). Отметим, что УЗ-облучение способствует перемешиванию и тем самым снижает влияние внешнего массообмена, что особенно ценно при микроэкстракции.

Сверхкритическая флюидная экстракция в системе "on line" с хроматографическими и масс-спектрометрическими методами. Естественным применением СФЭ в химическом анализе является ее комбинация "on line" с газовой хроматографией (ГХ), [42, 46, 47], жидкостной хроматографией (ВЭЖХ), сверхкритической флюидной хроматографией (СФХ) [42, 48 — 50] и масс-спектрометрией (МС). При этом выбор СФ обеспечивает селективность СФЭ, а комбинация СФЭ с ГХ, ВЭЖХ, СФХ или МС "on line" позволяет сделать единый аналитический прибор. Рассмотрим эту методику на примере комбинации СФЭ — ГХ.

На рис. 13, а показана система "on line", включающая СФ-экстрактор и капиллярный газовый хроматограф. Система работает следующим образом: насос 1, управляемый компьютером 2, с помощью регулятора давления 3 и

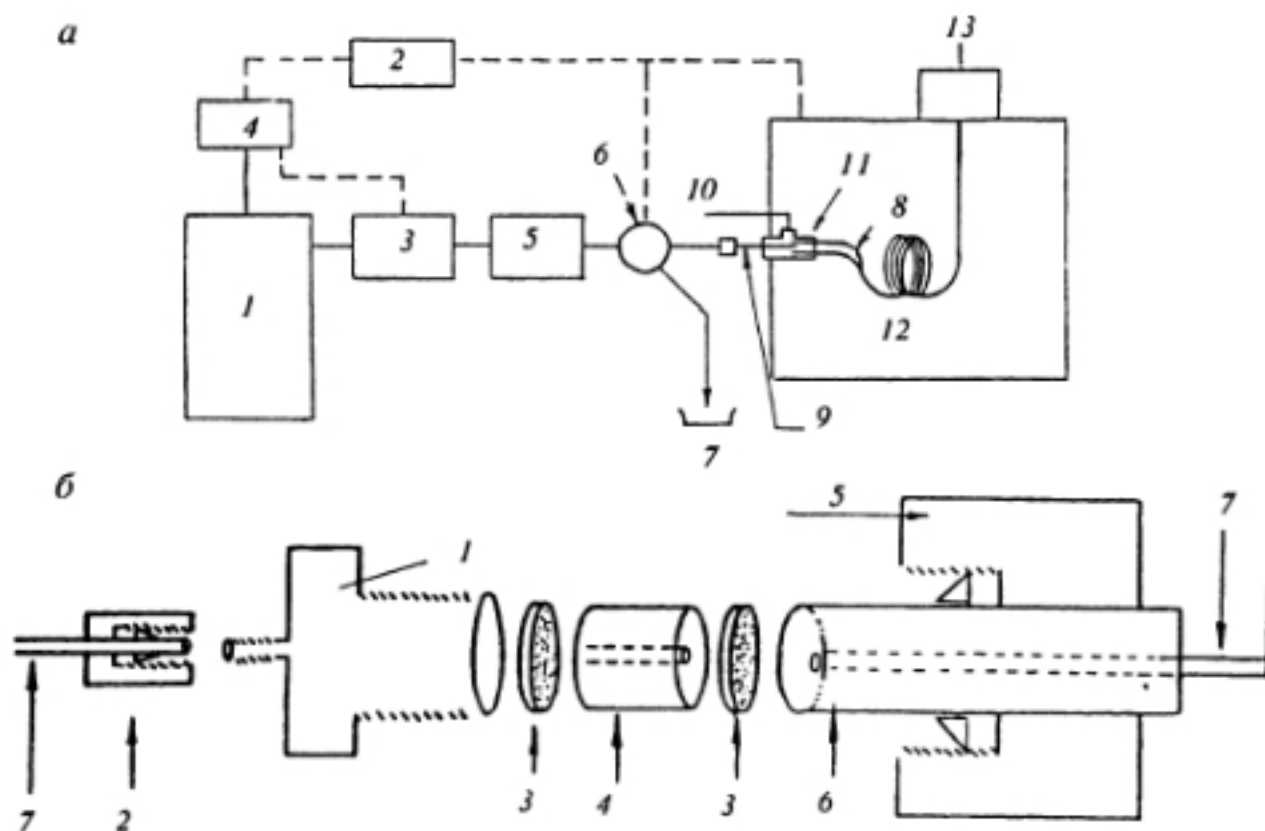


Рис. 13. СФ-экстрактор — "on line" — капиллярный газовый хроматограф [34]: а — схема прибора; б — конструкция микроэкстракционной ячейки. 1 — фритинг колонки 1/4 — 1/16 дюйма; 2 — гайка с муфтой 1/16 дюйма; 3 — фрита 1/4 дюйма; 4 — спейсер; 5 — гайка с муфтой 1/4 дюйма; 6 — трубка $d_{\text{внешн}} = 1/4$ дюйма; 7 — капилляры $d_{\text{внешн}} = 1/16$ дюйма

датчика давления 4 подает в микроэкстракционную ячейку 5 очищенный над активированным углем диоксид углерода. Экстракт из ячейки с помощью пневмоуправляемого крана 6 направляется в коллектор фракций 7 или в газовый капиллярный хроматограф через систему криофокусирования экстракта 8. С этой целью используется рестриктор 9 из гибкого кварцевого капилляра длиной 2-4 см, с внутренним диаметром 5-25 мкм. После декомпрессии поток газа увеличивается до 50 - 300 мл/мин (50 - 300 мкл/мин СФ). Газ-носитель 10 через тройник 11 вводится коаксиально к рестриктору. Этот тройник помещается в горячей зоне термостата (250-280 °С). Для ГХ-анализа использовался газовый хроматограф Хьюлетт-Паккард 5890 с капиллярными колонками 12 внутренним диаметром 0.25 или 0.53 мм и длиной 15 м, покрытыми стационарной фазой DB-5. Короткий дезактивированный капилляр 0.51 мм x x 30 см в начале разделительной колонки служит для криофокусирования экстракта при охлаждении термостата ниже комнатной температуры. Анализ производился при программировании температуры. Хроматограмма регистрировалась пламенно-ионизационным детектором 13.

Изображенная на рис. 13, б микроэкстракционная ячейка собирается из фитинга Swagelok нулевого объема диаметром 1/4 - 1/16 дюйма, фрит из нержавеющей стали с порами 2 мкм, уплотняющего спейсера диаметром 1/4 дюйма. Вход экстракционной ячейки изготовлен из капилляра, пропущенного через трубку диаметром 1/4 дюйма длиной 1-2 дюйма и припаянного к ней серебром.

Разработанная система СФЭ-ГХ "on line" была использована для качественного анализа корок апельсина и количественного анализа ПАУ, экстрагированного со смолы ХАД-2, результаты которого показаны в табл. 4.

Применение СФЭ

В табл. 5 и 6 показано применение СФЭ "off line" и "on line" с газовой и сверхкритической флюидной хроматографией для анализа разных классов природных и синтетических объектов [14]. Эффективность СФЭ "off line" и "on line" демонстрируется в табл. 7 [14]. Обращает на себя внимание скорость процесса СФЭ и его низкая стоимость, составляющая 1-2 % от соответствующих параметров классической жидкостной экстракции.

Таблица 4

Выход ПАУ из смолы ХАД-2

Соединение	Нанесено, нг	Выделено, нг	Выход, %
Флуорен	7.6	7.6	100
Фснантрел	7.4	7.1	96
Пирен	7.5	6.6	88
Хризен	7.3	6.4	88
Бенз[е]пирен	7.4	4.9	66

Примечание. Экстракция CO₂ при P = 32.5 МПа, и T = 50 °С в течение 7 мин; скорость CO₂ - 250 мл/мин [45].

Таблица 5

Применение "off-line" СФЭ для количественного анализа

Экстрагируемое вещество	Проба	Сверхкритический флюид	Время экстракции, мин	Литература
Биологические образцы: триглицериды, пестициды, полихлорбифенилы (ПХБ) витамины К ₁ и К ₂	Мясо, сосиски, рыба	CO ₂	30 – 60	15, 51, 52
	детское питание, питание животных	CO ₂	15 – 20	53, 54
	лимонная кожура	CO ₂	20 – 30	55
Твердые вещества окружающей среды и из других источников: триазины и другие пестициды	Почва, осадки, растительные ткани	CO ₂ , CO ₂ /MeOH, MeOH	30 – 120	56, 57, 58
		CO ₂ , N ₂ O, CO ₂ /MeOH	1 – 60	43, 59, 44, 60, 61
	почва, зола, осадки, дизельные выхлопы	N ₂ O/MeOH, C ₂ H ₆	30 – 120	62, 63
	зола	CO ₂ , CO ₂ /MeOH, N ₂ O	20	64
	бумага, фанера	CO ₂	15 – 30	65
Сорбенты, смолы, полимеры: ПАУ, О-, S-, N-ПАУ алканы, ПХБ	Пенополиуретаны, ХАД-2	CO ₂ , CO ₂ /MeOH	10 – 45	34, 66
		CO ₂	15 – 60	43, 67, 68
	полиэтилен	CO ₂	120	69

Таблица 6

Применение "on-line" СФЭ/ГХ и СФЭ/СФХ

Проба	Анализируемое вещество	СФЭ/ГХ	СФЭ/СФХ	Литература
Биологические образцы и продукты питания: растительные и животные ткани вода и моча корки и масло цитрусовых	Стероиды, витамины, остатки лекарств фенолы, фосфонаты терпены, альдегиды, спирты	+	+	48, 70-72 36, 73 39, 42, 47
специи	вкусовые и запахообразующие вещества	+	+	39, 47, 74
кофе	кофеин, запахообразующие вещества		+	33, 74-76
масло, сыр, растительное масло сосновые иголки, листья, древесина	жирные кислоты, триглицериды терпены, окситерпены	+	+	75 39, 47
Объекты окружающей среды и других источников: аэрозольные частицы воздуха и выхлопных газов почва и осадки	ПАУ, О-, S-ПАУ, алканы, никотин,	+		35, 47, 50, 77
	ПХБ, ПАУ, углеводороды топлива, пестициды,	+	+	42, 46, 56, 78
уголь, смола, обработанная древесина	ссквитерпены, биологические маркеры, ПАУ	+	+	74, 79, 80
Полимеры и сорбенты: тенакс, активированный уголь пенополиуретан (загрязнение воздуха и воды)	Углеводороды, ПАУ, ПХБ углеводороды, ПАУ, фенолы N-, S-содержащие гетероциклические соединения	+	+	43, 81, 82, 47, 66
силикагель, окись алюминия пластмассы	углеводороды топлива, ПАУ полимерные добавки, олигомеры, воск	+	+	77, 80, 83, 84 76, 82, 85

Таблица 7

Сравнение "off line" и "on line" СФЭ с обычной экстракцией
для количественного определения ПАУ
в городской пыли

Параметр	Off line	On line	Обычная экстракция
Масса пробы	20 мг	2 мг	1000 мг
Объем растворителя для эк- стракции	3 мл	—	450 мл
Продолжительность экстракции	1 ч	15 мин	48 ч
Время концентрирования экстракта	0-10 мин	—	3 ч
Время анализа (экстракция/концентриро- вание)	20 мин	20 мин	16 ч
Общая продолжительность анализа одного образца	2 ч	1 ч	3 дня

Заключение

Рассмотренные варианты СФЭ представляют скоростные методы подготовки пробы для анализа (в 10 и более раз быстрее, чем экстракция в аппарате Сокслета). Эти методы пригодны для экстракции из пористых сред, в том числе и селективной экстракции в мягких условиях. Они могут быть использованы для подготовки проб "off line" и позволяют создавать приборы, сочетающие "on line" микроэкстракцию и высокочувствительный, высокоинформативный анализ с использованием газовой хроматографии, жидкостной хроматографии, сверхкритической флюидной хроматографии и масс-спектрометрии.

В настоящее время за рубежом начато серийное производство приборов для СФЭ. Так, фирма "Milton Roy" выпускает установки для СФЭ в двух масштабах: обычного с объемом экстракционного сосуда 5 мл — SPATM — Sample Preparation Accessory System и в полупрепаративном варианте с объемом сосуда 150-300 мл — "Milton Roy" SCE Screening System, снабженные фотометрическим монитором с измерительной ячейкой высокого давления.

Фирма Isco предлагает оборудование для СФЭ, включающее шприцевой насос с микропроцессорным управлением емкостью 260 мл и максимальным давлением 51 МПа и экстракционный блок SFX 2-10 с двумя экстракционными камерами объемом 0.5, 2.5 и 10 мл. Возможно применение двух насосов для непрерывной подачи диоксида углерода или для использования модификатора. Сбор фракций осуществляется путем погружения рестриктора (отрезок кварцевого капилляра) в пробирку с небольшим количеством растворителя, погружения рестриктора в охлаждаемый жидким азотом сосуд, непосредственного соединения с газовым хроматографом.

Экстрактор HP7680A фирмы Hewlett Packard позволяет полностью автоматизировать процесс подготовки пробы от загрузки пробы в экстрактор до получения раствора для хроматографического анализа. Отличительная особенность данного экстрактора — улавливание экстрагируемых веществ на

колонке с обращеннофазным сорбентом с последующим элюированием растворителем, что дает дополнительную возможность селективной очистки пробы от мешающих соединений. В качестве рестриктора используется регулируемый вентиль, позволяющий задавать скорость флюида в режиме динамической экстракции. Экстракционная камера закрывается автоматически, имеется коллектор фракций. Максимальное рабочее давление 38 МПа, скорость подачи до 4 мл/мин, объем экстракционной камеры 1, 5 и 7 мл.

Следует указать, что одной из причин развития СФЭ является не только сокращение длительности экстракции, но и резкое уменьшение объема используемых экстрагентов, замена их на нетоксичные и пожаробезопасные флюиды. Так, принятая в 1989 г. Агентством по охране окружающей среды США четырехлетняя программа по развитию СФЭ имеет целью уменьшить потребление хлористого метилена для экстракции до 5 % настоящего уровня.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вигдергауз М.С., Гарасов А.В., Эзретс В. А., Семкин В.И. Газовая хроматография с неидеальными элюентами. М., 1980.
2. Bottcher C.T. Theory of Electric Polarisation, Elsevier: Amsterdam, 1952.- P.63-74, 133-139.
3. Vaughn W.E., Smyth C.P., Powles T.G. Physical Methods of Chemistry, Weissberger A., Rossiter B.W., Eds.; Wiley - Interscience: New York.-1972.-V.1.-Pt.IV.-P.351.
4. St-Arnaud J.M., Bose T.K. // J. Chem. Phys.-1979.-V.71.-P.4951.
5. Bose T.K., Cole R.H. // J. Chem. Phys.-1970.-V.52.-P.140.
6. Linder B.J. // Chem. Phys.-1962.-V.37.-P.963.
7. Lira C.T. Supercritical Fluid Extraction and Chromatography. Techniques and Applications. Charpenier B.A., Sevenants M.R., Eds.; American Chemical Society. Washington.-1988.-P.1-25.
8. Hansen P.C. Thesis, University of Illinois-Urbana, 1985.
9. Abboud J. e. a. //J. Phys. Chem.-1984.- V.88.-P.4414.
10. Giddings J., Myers M., MacLaren L., Keller R. // Science.-1968.-V.162.-P.67.
11. Barton A.F.M. CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohensional Parameters. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983.
12. Fedors R.F. // Polym. Eng. Sci.-1974.-V.14.-P.147.
13. Ahmand H., Yaseen M. // J. Oil Colour Chem. Assoc.-1977.- V.60.-P.99.
14. Hawthorne S.B. // Anal. Chem.-1990.-V.62.-P.633A.
15. King J.W. // J. Chrom. Science.-1989.-V.27.-N.7.-P.355.
16. King J.W. Applications of the solubility parameter concept to critical fluid extraction. Presented at the 16th Great Lakes Regional ACS Meeting, Normal, Illinois, June 9, 1982.
17. King J.W. // Polym. Materials Sci. Preprints.- 1984.-V.51.-P.707.
18. King J.W., Friedrich J.P. Prediction of the threshold pressure in supercritical fluid extraction utilizing the Flory-Huggins interaction parameter. Presented at the 20th Annual Great Lakes Regional ACS Meeting, Milwaukee, Wisconsin, June 2, 1986.
19. Bonner D.C. // A review. Polym. Eng. Sci.-1972.-V.17.-P.65.
20. Ziger D.H., Eckert C.A. // Ind. Eng. Process Des. Dev.- 1983.-V.22.-P.582.

21. *Cernia E., Mancini C.* // *Kobunshi Kagaku.*-1965.-V.22.-P.797.
22. *Maloney D.P., Prausnitz J.M.* // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*-1976.-V.15.-P.216.
23. *Flory P.J.* Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
24. *Van Welie G.S.A., Piepen G.A.M.* // *J.Phys. Chem.*-1963.- V.67.-P.755.
25. *Rodzignes A.B., Kohn J.P.* // *J. Chem. Eng. Data.*- 1967.- V.12.-P.191.
26. *Mc Hugh M.A., Yogan T.J.* // *J. Chem. Eng. Data.*- 1984.- V.29.-P.112.
27. *Dobbs J.M., Wong J.M., Lahiere R.J., Johnston K.P.* // *Ind. Eng. Chem. Res.*-1987.-V.26.-P.56.
28. *Mc Hugh M.A., Krukonis V.J.* Supercritical Fluid Extraction. Principles and Practice. Butterworths: Boston, MA, 1986.
29. *Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K.* The Properties of Gases and Liquids. Third Edition, Mc Craw-Hill: New York, 1977.
30. *Comings E.W., Mayland B.J., Engly R.S.* // The Viscosity of gase at High Pressures. Engineering Experiment Station Bulletin, Series 354-V.42.-N 15. University of Illinois, November 28, 1944.
31. *Unger K.K., Roumeliotis P.J.* // *J. Chromatogr.*-1983.- V.282.-P.519.
32. *Smith R.D., Udseth H.R., Wright B.W.* Supercritical Fluid Technology; Penninger J.M.L., Radosz M., McHugh M.A., Krukonis V.J. Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1985.-P.191-223.
33. *Suigiya K., Saito M., Hondo T., Senda A.* // *J. Chromatogr.*- 1985.- V.332.-P.107.
34. *Wright B.W., Frye S.R., McMinn D.G., Smith R.D.* // *Anal. Chem.*-1987.- V.59.-P.640.
35. *Hawthorne S.B., Miller D.V.* // *J. Chromatogr.*-1987.-V.403.-P.63.
36. *Hedrick J., Taylor L.* // *Anal.Chem.*-1989.-V.61.-P.1986.
37. *Pariante J.L.* // *Anal. Chem.*-1987.-V.59.-P.808.
38. *Levy J.M., Rosseli A.C.* // *Chromatographia.*-1989 - V.28, - N 11- P.613.
39. *Hawthorne S.B., Kreiger M.S., Miller D.J.* // *Anal. Chem.*- 1988.-V.60.-P.472.
40. *Davies I.L., Raynor M.W., Kithinji J.P. e. a.* // *Anal. Chem.*- 1988.-V.60.-P.683A.
41. *Engelhardt W.G., Gargus A.G.* // *Am. Lab.*-1988.-V.20,-N 2 - P.30.
42. *Andersen M.R., Swanson J.T., Porter N.L., Richter B.E.* // *J. Chromatogr. Sci.*-1989.-V.27.-P.371.
43. *Hawthorne S.B., Miller D.J.* // *J. Chromatogr. Sci.*-1986.- V.24.-P.254.
44. *Hawthorne S.B., Miller D.J.* // *Anal.Chem.*-1987.-V.59.-P.1705.
45. *Wright B.W., Fulton J.L., Kopriva A.J., Smith R.D.* Supercritical Fluid Extraction and Chromatography. Techniques and Applications. Charpentier B.A., Sevenants M.R., Eds, Washington, 1988.-P.44-62.
46. *Hawthorne S.B., Miller D.J., Langenfeld J.J.* // *J. Chromatogr. Sci.*-1990.-V.28.-P.2.
47. *Hawthorne S.B., Miller D.J., Krieger M.S.* // *J. Chromatogr. Sci.*-1989.-V.27.-P.347.
48. *Xie Q.L., Markides K.E., Lee M.L.* // *J. Chromatogr. Sci.*- 1989.-V.27.-P.365.
49. *King J.W.* // *J. Chromatogr. Sci.*-1990.-V.28-P:9.
50. *Сайто М., Хондо Т., Ямаучи Я.* Фракционирование с помощью сочетания микроварианта сверхкритической флюидной экстракции и сверхкрити-

ческой флюидной хроматографии. В кн.: Сверхкритическая флюидная хроматография / Под ред. Р. Смита.-М.: Мир, 1991.

51. *Nam K.S., Kapila S., Pieczonka G. e. a.* Proceedings of the International Symposium on Supercritical Fluids; French Chemical Society: Paris Cedex, France.-1988.-P.743.

52. *King J.W., Johnson J.H., Friedrich J.P.* // J. Agric. Food Chem.-1989.-V.37.-P.951.

53. *Schneiderman M.A., Sharma A.K., Mahanama K.R., Locke D.C.* // J. Assoc. Off. Anal. Chem.-1988.-V.71.-P.815.

54. *Schneiderman M.A., Sharma A.K., Locke D.C.* // J. Chromatogr. Sci.-1988.-V.26.-P.458.

55. *Sugiyama K., Saito M.* // J. Chromatogr.-1988.-V.442.-P.121.

56. *Wheeler J.R., McNally M.E.* // J. Chromatogr. Sci.-1989.-V.27.-P.534.

57. *Capriel P., Haisch A., Khan S.* // J. Agric Food Chem.-1986.-V.34.-P.70.

58. *Janda V., Steenbeke G., Sandra P.* // J. Chromatogr.-1989.-V.479.-P.200.

59. *Wright B.W., Wright C.W., Frucher J.S.* // Energy and Fuel.-1989.-V.3.-P.474.

60. *Schantz M.M., Chesler S.N.* // J. Chromatogr.-1986.-V.363.-P.397.

61. *Brady B.O., Kao C.P., Dooley K.M. e. a.* // Ind. Eng. Chem. Res.-1987.-V.26.-P.261.

62. *Alexandrou N., Pawliszyn J.* // Anal. Chem.-1989.-V.61.-P.2770.

63. *Onuska F.J., Terry K.A.* // J. High Resolut. Chromatogr.-1989.-V.12.-P.357.

64. *Schneiderman M.A., Sharma A.K., Locke D.C.* // J. Chromatogr.-1987.-V.409.-P.343.

65. *Monin J., Barth D., Perrut M. e. a.* // Adv. Org. Geochem.-1988.-V.13.-P.1079.

66. *Hawthorne S.B., Krieger M.S., Miller D.J.* // Anal. Chem.-1989.-V.61.-P.736.

67. *Raimier J.H., Pellizzari E.D.* // Anal. Chem.-1987.-V.59.-P.1043.

68. *Raimier J.H., Pellizzari E.D., Cooper S.D.* // Anal. Chem.-1987.-V.59.-P.2069.

69. *Hirata Y., Okamoto Y.* // J. Microcolumn Sep.-1989.-V.1.-P.46.

70. *Ramsey E.D., Perkins J.R., Games D.E., Startin J.R.* // J. Chromatogr.-1989.-V.464.-P.353.

71. *Saito M., Yamauchi Y., Inomata K., Kottkamp W.* // J. Chromatogr. Sci.-1989.-V.27.-P.79.

72. *Engelhardt H., Gross A.* // J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.-1988.-V.11.-P.38.

73. *Thiebaut D., Chervet J., Vannoort R., DeJong G. et al* // J. Chromatogr.-1989.-V.477.-P.151.

74. *Scelton R.J., Johnson C.C., Taylor L.T.* // Chromatographia.-1986.-V.21.-P.3.

75. *Gmuer W., Bosset J., Plattner E.* // J. Chromatogr.-1987.-V.388.-P.335.

76. *Anton K., Menes R., Widmer H.* // Chromatographia.-1988.-V.26.-P.221.

77. *Levy J.M., Cavalier R.A., Bosch T.N. e. a.* // J. Chromatogr. Sci.-1989.-V.27.-P.341.

78. *Onuska F.I., Terry K.A.* // J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.-1989.-V.11.-P.527.

79. *Raynor M.W., Davies I.L., Bartle K.D. e. a.* // J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.-1988.-V.11.-P.766.

80. *Jahn K., Wenclawiak B. // Chromatographia.-1988.-V.26.-P.345.*
81. *Nielen M., Sanderson J., Frei R., Brinkman U. // J. Chromatogr.-1989.-V.474.-P.388.*
82. *Liebman S., Levy E., Lurcott S. et al // J. Chromatogr. Sci.-1989.-V.27.-P.118.*
83. *Levy J.M., Guzowski J.P. // Z. Anal Chem.-1989.-V.330.-P.207.*
84. *Levy J.M., Guzowski J.P., Hunak W.E. // J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.-1987.-V.10.-P.337.*
85. *Hirata J., Nakata F., Horihata M. // J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.-1988.-V.11.-P.81.*

Рукопись поступила 24.12.91