

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 3

МАРТ — 1992 г.

ТОМ 61

МОСКВА
«НАУКА»

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1932 ГОДА
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 543.544

ХРОМАТОГРАФИЯ В ПОТОКЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА

© 1992 г. *Виндергауз М.С., Лобачев А.Л., Лобачева И.В., Платонов И.А.*

Рассмотрены особенности сверхкритической флюидной хроматографии (СКФХ); дана краткая историческая справка о развитии метода. Сведения, касающиеся использования сверхкритической хроматографии в анализе объектов различной природы, представлены в виде таблицы. Обсуждены роль подвижной и неподвижной фаз в процессе разделения, особенности аппаратурного оформления и использования метода при проведении физико-химических исследований.

Библиография — 364 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	497
II. Историческая справка	498
III. Подвижная фаза	498
IV. Неподвижная фаза	510
V. Аппаратура	511
VI. Качественный и количественный анализы	513
VII. Экстракция сверхкритическим флюидом	513
VIII. Физико-химические аспекты применения СКФХ	515

I. ВВЕДЕНИЕ

Классифицируя хроматографические методы по агрегатному состоянию используемой подвижной фазы (ПФ), говорят о газовой и жидкостной хроматографии.

Сверхкритическая флюидная хроматография (СКФХ) занимает промежуточное положение, так как сверхкритический флюид отличается по своим свойствам как от жидкости, так и от газа.

В зависимости от природы элюента и условий его работы различают следующие варианты хроматографического разделения [1]: собственно газовую хроматографию (элюент — обычные газы при давлениях, близких к атмосферному);

барохроматографию (подвижная фаза — обычные газы при повышенных давлениях);

паровую хроматографию (пары летучих жидкостей);

СКФХ (давление и температура подвижной фазы несколько превышают критические параметры);

плотностную хроматографию (давление — сотни и тысячи атмосфер).

Переход к флюидной хроматографии может быть осуществлен и путем транс-

формации жидкого элюента посредством соответствующих изменений температуры и давления. Отличительные особенности метода СКФХ определяются в основном состоянием ПФ.

К таким особенностям можно отнести следующие:

- 1) специфичность аппаратного оформления (возможность использования отдельных блоков жидкостных и газовых хроматографов);
- 2) применение дополнительных устройств, обеспечивающих переход флюида в жидкое (при использовании традиционных для жидкостной хроматографии детекторов) или газообразное состояние (при использовании газохроматографических детекторов);
- 3) высокую растворяющую способность флюида, ограничивающую число пригодных к работе неподвижных фаз (НФ);
- 4) резкое изменение свойств ПФ вблизи критических точек, затрудняющее получение стабильных результатов при незначительных изменениях параметров разделения;
- 5) необходимость достижения высокой герметичности всех частей хроматографа и коммуникаций.

Рассмотрение движущих и тормозящих факторов, а также элементарного акта, лежащего в основе разделения, показывает, что и в сверхкритической флюидной хроматографии возможна более детальная классификация, применяемая в газовой и жидкостной хроматографии [2].

Во всех случаях (газовая, жидкостная и СКФХ) движущим фактором является поток подвижной фазы, тормозящим — физическая сорбция.

Подобно газовой и жидкостной хроматографии, СКФХ можно разделить на флюид-адсорбционную и флюид-жидкостную хроматографию¹.

II. ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Первая работа с использованием ПФ в сверхкритическом состоянии была выполнена в 1962 г. [3]. В качестве ПФ применяли фреоны ($150\text{--}170^\circ\text{C}$, давление до 136 кг/см^2). При сверхкритических условиях были элюированы порфирины, которые не поддаются газохроматографическому анализу вследствие их термической нестойкости. Позже круг используемых элюентов был расширен, что позволило проанализировать многоядерные ароматические углеводороды с температурами кипения до 600°C [4]. Широкого распространения этот метод, однако, долгие годы не находил. Всплеск интереса к СКФХ приходится на 80—90-е годы. Так, с 1985 г. опубликовано более 400 работ, в том числе 2 монографии [5, 6] и около 20 работ обзорного характера [7—26]. Ряд работ посвящен использованию метода для анализа биологически важных органических соединений [27], его преимуществам и недостаткам [28], а также роли в аналитической химии [22, 28—31]. Многочисленные [27, 32—127] сообщения о методе делались на Питтсбургских конференциях, начиная с 1985 г. Первый симпозиум по СКФХ состоялся в 1987 г. [128].

III. ПОДВИЖНАЯ ФАЗА

В качестве ПФ в СКФХ могут быть использованы вещества, термически устойчивые при температурах выше критической, не претерпевающие изменений при контакте с НФ (которая обладает большой поверхностью и может проявлять каталитическое действие) и имеющие приемлемые значения критических параметров (давления и температуры). Существует достаточно большой перечень веществ, которые могут быть использованы в качестве элюентов во флюидной хроматографии [129]. Однако наиболее часто на практике применяют лишь немногие из них (табл. 1). Практически не используются элюенты, для перевода которых в критическое состояние требуются высокие температура или давление (вода с $P_{\text{крит}} = 226,8\text{ кг/см}^2$

¹ Как и в других вариантах распределительной хроматографии, во флюид-жидкостной хроматографии значительный вклад в разделение может давать адсорбция твердым носителем.

Свойства некоторых подвижных фаз, применяемых в сверхкритической флюидной хроматографии [129]

Соединение	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{крит}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{крит}}, \text{кг/см}^2$	$\rho^*, \text{г/см}^3$
Диоксид углерода	-78,5	31,3	72,9	0,448
Гемииоксид азота	-89,0	36,5	71,4	0,457
Этан	103,6	9,9	50,5	0,227
Бутан	-0,5	152,0	37,5	0,228
Пентан	36,3	196,6	33,3	0,232
Метанол	64,7	240,5	78,9	0,272
Изопропанол	82,5	235,3	47,0	0,279
SF ₆	—	45,6	37,1	0,750

 ρ^* — плотность сверхкритического флюида.

и $T_{\text{крит}} = 374,4^\circ\text{C}$; бензол с $P_{\text{крит}} = 43,8 \text{ кг/см}^2$ и $T_{\text{крит}} = 288,9^\circ\text{C}$). Ряд углеводородов, например пентан, изомеризуются или претерпевают другие превращения при использовании в качестве НФ адсорбентов с развитой поверхностью [1] (изменения происходят и с сорбатами), что существенно сказывается на характеристиках разделения. Находясь в сверхкритическом состоянии, ПФ приобретает высокую растворяющую способность, коэффициенты диффузии растворенных в ней веществ в этих условиях также велики. Это позволяет говорить о флюиде как о ПФ, соединяющей достоинства растворителя в жидкостной хроматографии с преимуществами газа-носителя в газовой хроматографии. Основными требованиями, предъявляемыми к ПФ в СКФХ, так же как в газовой и жидкостной хроматографии, являются инертность по отношению к анализируемым веществам, НФ, материалу колонки и коммуникаций, а также совместимость с детектором. Наиболее широко употребляемой ПФ является CO_2 (см. табл. 2). Реже применяют этан [211], бутан [145, 176], *n*-пентан [25, 26, 138, 176, 182, 187, 203, 245], оксиды азота [189, 26, 184, 202, 205, 215, 237, 290], фторпроизводные серы [186, 215, 241, 307, 320] и углеводородов [126, 193], инертные газы [185, 267]. Предпочтительное использование в качестве ПФ неполярного CO_2 можно объяснить как мягкостью его критических параметров ($31,3^\circ\text{C}$, $72,9 \text{ атм}$), что позволяет проводить анализ при обычных температурах, так и возможностью управления его селективностью путем введения рядом способов [309, 311] модификаторов различной природы: метанола [148, 170, 179, 182], изопропанола [156, 159, 163, 170, 182], хлорпроизводных метана [159], нитрометана [163], диоксана [187] и др. Достоинством CO_2 как ПФ является также возможность использования при работе с ним практически всех классических типов детекторов (ионизационно-пламенный детектор, УФ-детектор, масс-спектрометры, ИК-спектрометры и др., см. табл. 2). Отсутствие таких преимуществ у других ПФ является, очевидно, одной из причин их ограниченного применения. К недостаткам CO_2 следует отнести трудности, возникающие при анализе полярных соединений, которые полностью не устраняются даже при использовании модификаторов. В работах [311—314] была исследована возможность получения обращенных мицелл в таких сверхкритических флюидах, как этан и пропан. Сердцевина мицелл способна сольватироваться водой, что обеспечивает возможность сольубилизации в ней полярных соединений и их дальнейшего эффективного разделения в процессе распределения между сольватированной водой мицелл и неполярной НФ. В такой ПФ могут растворяться полярные соединения (такие как азокраситель нейтральный, белок цитохром С), не растворяющиеся в чистом флюиде и во флюиде, насыщенном водой. Максимальное разделение в СКФХ достигается при программировании температуры и давления. Следует ожидать, что в достаточно широком интервале температур и давлений свойства ПФ будут заметно изменяться и поведение флюида станет

Условия разделения смесей в потоке сверхкритического флюида

Анализируемый объект	Подвижная фаза	Неподвижная фаза, колонка, детектор	Ссылки
Хлорсодержащие соединения, пестициды, <i>n</i> -алканы, полибутadiен ($\bar{M} = 500$), триацилглицериды	Пентан, CO ₂	Кварцевые колонки длиной более 15 м и внутренним диаметром менее 100 мкм, покрытые эфирами полиметилфенилсилоксана (5 или 50% фенила)	[25]
Полиароматические углеводороды, полистирол PS-800	1,4-Диоксан, пентан, C ₂ H ₆ , CO ₂ , N ₂ O	Колонки 25 см × 4,6 мм с лихросорбом Si 60; УФ-детектор	[26]
Смесь NN'-диметиланилина, N-метиланилина, анилина, хинолина, 1,2,3,4-тетрагидрохинолина		ИКФП	[121]
Липиды	CO ₂	ИКФП	[122]
Фторуглеродная смазка	CO ₂	Колонки 9,4 м × 30 мкм со слоем 0,20 мкм ДВ-1; ПИД	[123]
Различные органические вещества	Флюид с 1—2% Ar	Хроматографическое разделение с последующей конденсацией на охлажденном (12 К) позолоченном цилиндре; образующаяся матрица компонента (аргон) анализируется на ИК-спектрометре	[124]
Токсины <i>Alternaria</i> в продуктах (зерне, фруктах, овощах)	CO ₂ + метанол, CO ₂ + изопропиловый спирт	Насадочные колонки, заполненные СГ с привитыми C ₁ -, C ₈ -, C ₁₈ -, NH ₂ -, CN- и другими группами; УФ-детектор	[125]
Производные ферроцена, смеси ацетилацетонатов металлов	CO ₂ и фреон-23, модифицированный метанолом	Насадочные колонки, заполненные СГ, СГ с привитыми группами C ₁₈ -, фенил- или полимерный сорбент PRP-1; УФ-детектор	[126]
Полифенилы: <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -терфенилы, <i>o,o'</i> -четвертичный фенил, <i>m,m'</i> -четвертичный фенил	CO ₂	Кварцевые колонки 19,5 м × 100 мкм, покрытые 0,4 мкм слоем ДВ-5 (5% фенилметилсилоксан); ИКФП	[130]
Нафталин, фенантрен, пирен и бензпирен	CO ₂	Кварцевые колонки менее 5 м × 25(50) мкм, покрытые 0,15 мкм слоем сшитой SE-54; ИКФП	[131]
Нелетучие и термически нестойкие соединения	CO ₂	МС	[132]
<i>n</i> -Алканы, спирты	CO ₂	Кварцевые колонки 20 м × 50 мкм, покрытые слоем 0,25 мкм НФ OV-17, ПИД	[133]
Липиды, воск, олигомеры силоксана, экстракты мочи	CO ₂	Кварцевые колонки 10 м × 50(100) мкм, покрытые слоем 0,2 мкм ДВ-1701 (липиды, экстракты мочи), 0,2 мкм ДВ-5 (воск); 20 м × 100 мкм с 0,4 мкм ДВ-5(олигомеры)	[134]
Эфиры триглицерина	CO ₂	Кварцевые колонки 10 м × 50 мкм со слоем 0,1 мкм метилфенилсилоксана (50% фенила) и 0,2 мкм слоем метилсилоксана	[135]
Карбаматы и кислотные пестициды, смеси алканов, триацилглицериды масла	CO ₂	Кварцевые колонки длиной 2—5 м внутренним диаметром менее 75 мкм, со слоем 0,15 мкм сшитой SE-54	[136]
Триглицериды (T ₃₆ , T ₄₈ , T ₄₂ , T ₅₄)	CO ₂	Кварцевые (в стальной трубке) колонки 10 м × 100 мкм со слоем 0,2 мкм SE-54, RSL-300, OV-225 и полиэтиленгликоля; ПИД	[137]

Таблица 2 (продолжение)

Анализируемый объект	Подвижная фаза	Неподвижная фаза, колонка, детектор	Ссылки
Азоанилиновые и антрахиноновые красители	Пентан	Кварцевые колонки 20 м × 50 мкм со слоем 0,25 мкм сшитой SE-54; УФ-детектор	[138]
Лабильные карбоновые кислоты, простагландиды	CO ₂	Кварцевые колонки 12 м × 50 мкм со слоем 0,25 мкм цианопропилполисилоксана (и колонки 15 м × 50 мкм); ПИД	[139]
Тетразифиры глицерина	CO ₂	Колонки 10 м × 75 мкм с 0,25 мкм сшитого метилфенилполисилоксана; ПИД	[140]
Лекарственные препараты (стероиды, терапевтические антибиотики, каннибиноиды)	CO ₂	Колонки (13—18) м × 50 мкм с сшитой SE-33; ПИД	[141]
Нитрополиароматические соединения (полярная фракция дизельных экстрактов)	CO ₂	Колонки 15 м × 50 мкм со слоем 0,25 мкм сшитых <i>n</i> -октилполисилоксана и бифенилполисилоксана; азотселективный детектор	[142]
Моно-, ди-, триглицериды	CO ₂	Колонки (5; 19) м × 100 мкм со слоем 0,25 мкм диметилдифенилполисилоксана и цианопропилметилдифенилполисилоксана; ПИД	[143] [144]
Нафталин, фенантрен, хризен, пицен	Бутан CO ₂	Кварцевые колонки разной длины и диаметра с 0,5 мкм сшитого метилсилоксана; флуоресцентный детектор	[145]
Изомеры антиоксидантов, кофеин, арахидонат натрия, тестостерон, холестерол	CO ₂	Колонки 3 м × 0,1 мм со слоем 0,4 мкм ДВ-5; редокс-хемилюминесцентный детектор	[146]
Компоненты воска, метаболиты пестицидов триазина, высокомолекулярные полиароматические соединения, абетиновая кислота	CO ₂	Колонки 10 м × 50 мкм со слоем 0,5 мкм SB-фенила-5; МС	[147]
49 соединений, используемых в агрохимии	CO ₂ , модифицированный метанол	Колонки 20 м × 100 мкм с SE-33 и SB-цианопропилом-25; УФ-детектор	[148]
N-Пентафлюоропропионилизопропиловые эфиры D- и L-изомеров метионина	CO ₂	Колонки 20 м × 200 мкм со слоем 0,15 мкм полисилоксана, содержащего 7% хирального амида; ПИД	[149]
Экстракт кислотных гербицидов, смесь летучих и нелетучих компонентов	CO ₂	Колонки 19,5 м × 100 мкм с 0,4 мкм ДВ-5; ПИД	[150]
Олиго- и полисахариды (18 глюкозных фрагментов)	CO ₂	Колонки 10 м × 65 мкм со слоем 0,2 мкм ДВ-1; ПИД	[151]
Сквалан, стандарт липидов; 1,3-дистеарин, 1,2-дипальмитостеарин	CO ₂	Колонки 10 м × 75 мкм с сшитым метилфенилполисилоксаном (50% фенила); ПИД и МС	[152]
Алкалоиды пирролизидина	CO ₂	Колонки 10 м × 50 мкм с SB-бифенил-30; МС	[153]
<i>n</i> -Углеводороды (C ₁₀ , C ₂₄ , C ₃₆), сырая нефть, нафталин, гидрогенизированные триглицериды	CO ₂	Колонки 16,5 м × 50 мкм с 0,25 мкм SE-54, дезактивированной полиметилгидросилоксаном	[154]
Производные норэфедрина, аминокислоты	CO ₂	Колонки 10 м × 50 мкм с привитым на полиметилсилоксан эфиром N-нафтиламиннокислоты; ПИД	[155]

Таблица 2 (продолжение)

Анализируемый объект	Подвижная фаза	Неподвижная фаза, колонка, детектор	Ссылки
Смесь углеводов, кофеин, полиэтиленпропилен	CO ₂	Колонки 10 м × 50 мкм с 0,25 мкм SB-бифенил-30; экстракция флюидом; ПИД	[156]
Смесь глицеридов, смесь углеводов	CO ₂ с HCOOH + H ₂ O	Колонки 10 м × 50 мкм с 0,2 мкм полисилоксана; ПИД	[157]
Пестициды и метаболиты, димплат диизоцианата толуола, тритон X-100, тетрагидроканнабинол	CO ₂	Колонки 15 м × 50 мкм с 0,25 мкм SB-метил-100; ПИД, термоионный детектор	[158]
Фенантрин, хризен, пирен, коронен, нафталин и их производные	CO ₂ , CO ₂ + 2-пропанол, CO ₂ + CH ₂ Cl ₂	Колонки 10 м × 50 мкм с 0,25 мкм 100% метилполисилоксана; УФ-детектор	[159]
Каменноугольная смола, полимерные добавки	CO ₂	Колонки с метилполисилоксаном (10 м × 50 мкм) и СГ с привитыми C ₁₈ (25 мм × 4,6 мм); ПИД	[160]
Пиретрин	CO ₂	ИК-спектрометр	[161]
Кофеин, кокаин, кодеин, сульфонамиды, карбаматы пестицидов	CO ₂	Колонки различной длины, внутренний диаметр 50 мкм; МС	[162]
Экстракт угольной смолы, пирен, овален	CO ₂ , CO ₂ + 2-пропанол, CO ₂ + CH ₃ NO ₂	Колонки 10 м × 50 мкм с 0,25 мкм 100% сшитого метилполисилоксана; УФ-детектор	[163]
Поверхностноактивные вещества, полигликоли (\bar{M} = 1200), диметилполисилоксан	CO ₂	Колонки (3—20) м × 50 мкм с SB-бифенил-30 и SB-метил-100; ПИД	[164]
Воск, сырая нефть	CO ₂	Колонки 20 м × 100 мкм со слоем 0,1 мкм сшитой BP-1; ПИД	[165]
Изопропиловые эфиры 3,5-динитробензамидов	CO ₂	Колонки (5—10) м × 50 мкм с сшитой полимерной хиральной НФ; ПИД	[166]
Серосодержащие полициклы	CO ₂ , CO ₂ + N ₂ O	Колонки 10 м × 50 мкм с сшитой SE-30; плазменный детектор	[167] [168]
Взрывчатые вещества (следы)	CO ₂	Колонки 6,8 м × 0,05 мм с 0,25 мкм сверхсшитой SB-октил-50; термоэнергетическое детектирование	[169]
Полициклические ароматические углеводороды, их нитропроизводные	CO ₂ , CO ₂ + метанол	Колонки 25 см × 1,3 мм с Spher C ₁₈ ; УФ-детектор	[170]
Полиэтиленоксид, тритон X-305, поликапролактондиол, эпоксиполимеры	CO ₂ , CO ₂ + метанол, CH ₃ CN	Колонки 25 см × 4,6 мм; НФ; полистирольная, PRP-1 и лихросорб Si 100; УФ-детектор	[171]
Смесь полиароматических углеводов	CO ₂ , CO ₂ + 7 модификаторов	Колонки 20 см × 4,6 мм с СГ с привитыми диол-группами; 15 см × 4,5 мм с СГ с привитыми октил-группами; УФ	[172]
Полиароматические углеводороды, извлеченные из каменноугольной смолы	CO ₂	Насадочные колонки, соединенные последовательно, заполненные силикагелем с привитыми амино- и октадецильными группами	[173]
Кофейный экстракт из жареных зерен кофе, порошок кофейных зерен	CO ₂	Экстракция сверхкритическим флюидом с последующим разделением; УФ-детектор	[174]
Смесь полиароматических углеводов, смесь производных фенола, смесь	CO ₂ , CO ₂ + полярные модификаторы	Колонки (15—25) см × 4,6 мм, заполненные СГ с привитыми C ₁₈ -группами и лихросорбom Si 60; УФ-детектор	[175]

Таблица 2 (продолжение)

Анализируемый объект	Подвижная фаза	Неподвижная фаза, колонка, детектор	Ссылки
непределённых моноароматических углеводородов			
Полиароматические углеводороды	Пропан, бутан, пентан, изобутан	УФ-детектор	[176]
Высококипящие остатки нефтей Северного моря	CO ₂	Колонки 25 см × 1,3 мм с CP-Spher Si; 30 см × 2,1 мм с Spher-5 с привитой цианогруппой; 25 см × 1,3 мм с СГ, импрегнированным 1%-ным раствором AgNO ₃ ; ПИД	[177] [178]
Энантиомеры фосфиноксида	CO ₂ , CO ₂ + спирты, CO ₂ + спирто-водные смеси	Стальные колонки 10 см × 4,6 мм, заполненные хиральной фазой Pirkle (лихросорб с привитыми — NH ₂ -группами); УФ-детектор	[179]
Неочищенный экстракт мочи, лекарственные вещества, многокомпонентные смеси полярных и неполярных веществ	CO ₂	Колонки 20 см × 2,1 мм, заполненные СГ или сферосорбом с амино- и нитрильными группами; МС	[180]
Полиэфиры сахарозы в смеси с жирными кислотами	CO ₂	Колонки 10 м × 65 мкм с 0,20 мкм слоем ДВ-1; ПИД	[181]
Ароматические углеводороды	CO ₂ , CO ₂ + метанол	Насадочные колонки, заполненные СГ, девелосилом ODS и хиральной НФ; УФ-детектор	[182]
Смеси ксантинов, карбаматов, сульфонамидов, стероидов, алкалоидов спорыньи	CO ₂ , CO ₂ + метанол или метоксизтанол	Колонки 10 см × 4,6 мм, заполненные лихросорбом или сферисорбом с привитыми NH ₂ -группами; МС	[183]
Групповой анализ нефти	NO, CO ₂	Три колонки с сфери-5-циано-MPLC, СГ CP-Spher, СГ, импрегнированным AgNO ₃ ; ПИД	[184]
Полиароматические углеводороды в экстрактах аэрозольных частиц выхлопов дизельного двигателя	CO ₂	Экстракция сверхкритическим флюидом, дальнейшее разделение на колонках 15 см × 4,6 мм с девелосилом ODS-5; УФ-детектор	[127]
2-Метил-1,4-нафтохинон, ацетнафтенхинон, фенантренхинон	CO ₂ + метанол	Колонки 25 см × 1 мм, заполненные СГ; ИКФП	[185]
Групповой анализ бензинов и нефтепродуктов (до 350°C)	SF ₆ CO ₂	Колонки 25 см × 1 мм с СГ; ПИД Колонки 25 см × 4,6 мм с СГ и СГ, импрегнированным AgNO ₃ ; ПИД	[186] [178]
Олигостирол PS 800 (M = 810) смесь нафталина, антрацена, пирена, хризена	Пентан; 1,4-диоксан	Колонки 25 см × 4,6 мм с лихросорбом Si 60; УФ-детектор	[187]
Полиароматические углеводороды из выхлопов дизельного топлива	CO ₂ , CO ₂ + метанол	Экстракция сверхкритическим флюидом с последующим газохроматографическим анализом	[188]
Ароматические альдегиды и кетоны, полиароматические углеводороды, олигомеры эпоксиакрилаты	Ксенон	Колонки 17 м × 150 мкм, покрытые сшитой SE-54; ИКФП	[189, 190, 191]
Смеси нефтяного и каменного угольного происхождения	CO ₂	Полупрепаративная СКФХ, колонки внутреннего диаметром 30—70 мкм, заполненные СГ с привитыми NH ₂ -группами; УФ-детектор, ПИД	[192]

Таблица 2 (продолжение)

Анализируемый объект	Подвижная фаза	Неподвижная фаза, колонка, детектор	Ссылки
Смесь анилина и его производных, смесь фенолов, эфиров и спирта	CO ₂ , CO ₂ + метанол, фреон-23	Колонки 25 см × 4,6 мм, заполненные СГ с привитыми NH ₂ -группами и фенильными группами; УФ-детекторы, ИКФП	[193]
Рацемические смеси трет-бутиловых эфиров N-ацетиламинокислот	CO ₂ , CO ₂ + метанол, метиловый эфир	Колонка 25 см × 4 мм, заполненная хиральным сорбентом (N-формил-L-валиламинопропилпривитый СГ); УФ-детектор	[194]
Полидиметилсилоксан, ацетнафтенхинон	CO ₂	Колонки 19,5 м × 100 мкм со слоем 0,4 мкм ДВ-5; ИКФП	[195]
Полиароматические углеводороды, ароматические амины, алкилбензолы, хлорбензолы, диалкилфталаты, азосоединения	CO ₂ + модификаторы	Насадочные колонки, заполненные СГ и СГ с привитыми диол- и CN-группами; ПИД	[196]
Олигостиролы PS 8000	CO ₂ + 1,4-диоксан	Колонки 25 см × 4,6 мм с лихросорбом Si 60	[197]
Оптические изомеры производных α-аминокислот	CO ₂ , метанол	Колонки 20 см × 4 мм с хиральной НФ (СГ с привитым N-формилвалином); УФ-детектор	[198]
Серосодержащие гетероциклы в вакуумных остатках крекинга	CO ₂	Экстракция сверхкритическим флюидом с последующим газохроматографическим анализом	[199]
Жидкокристаллические смеси	CO ₂	Насадочные колонки с СГ с привитыми C ₁₈ -группами; УФ-детектор	[200]
8 сложных эфиров	CO ₂	Колонки 12,5 см × 5 мм, заполненные сферисорбом ODS-2; УФ-детектор	[201]
Полиароматические углеводороды в пепле, пыли, речных донных отложениях	N ₂ O, CO ₂ , CO ₂ , N ₂ O с метанолом	Экстракция сверхкритическим флюидом и последующее газохроматографическое определение	[202]
Олигомеры полистирола	Пентан	Колонки 1 м × 260 мкм с девелосилом ODS; УФ-детектор	[203]
Полиароматические углеводороды	CO ₂	Колонки 22 см × 4,6 мм, заполненные СГ с привитыми C ₁₈ -группами и 15 см × 4,6 мм с девелосилом ODS-5	[204]
Полиароматические углеводороды, никотин и близкие соединения в сигаретном пепле и т.д.	CO ₂ или N ₂ O	Экстракция сверхкритическим флюидом с последующим газохроматографическим определением	[205]
Полиароматические углеводороды	CO ₂ , CO ₂ + модификатор	Колонки 25 см × 4,6 мм, заполненные лихросорбом Si 100; УФ-детектор	[206]
Антрахинон в бумаге и древесине	CO ₂	Экстракция сверхкритическим флюидом с последующим анализом ВЭЖХ	[207]
Олигомеры стирола A500 и A1000, компоненты ОУ-17, детергент Нонидет-Р-40	Метанол, диэтиловый эфир	Колонки с девелосилом-100-5 и девелосилом ODS-5; УФ-детектор	[208]
Рацемические амиды и оксиды фосфина	CO ₂ , CO ₂ + CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH	Колонки 25 см × 4,6 мм (НФ с привитым β-циклодекстрином); 25 см × 4,6 мм с ковалентной фазой Pirkle ((R)-N-3,5-динитробензоил-фенилглицин); УФ-детектор	[209]
Ферроцены	CO ₂	Колонки 25 см × 1 мм с Shimpak Diol-150; детектор — эмиссионный спектрометр с атомизацией в плазме	[210]

Таблица 2 (продолжение)

Анализируемый объект	Подвижная фаза	Неподвижная фаза, колонка, детектор	Ссылки
Стандарты полистирола ($M = 1574$)	CO ₂ , этан	УФ-детектирование	[211]
n-Алканы, алкиларилкетоны, терпены, полиароматические углеводороды	CO ₂	Колонки 20 см × 3 мм со сферисорбом ODS-2; ПИД	[212]
Полиароматические углеводороды	CO ₂	Экстракция сверхкритическим флюидом, последующий газохроматографический анализ	[213]
Полиароматические углеводороды	Алканы, CO ₂	Колонки 25 см × 4,6 мм с лихросорбом Si 100	[214]
Аэрозоли в струе потока элюента	CO ₂ , N ₂ O, пентан, бензол, SF ₆	Детектирование методом лазерного светорассеяния	[215]
Смеси докозана и пирена, триацилглицеридов, фруктозы и сахарозы, алкалоидов опиума	CO ₂ , CO ₂ + полярные модификаторы	Колонки (10—20) см × 4,6 мм, заполненные зорбаксом BP Sil, микропаксом MCH, сферисорбом с привитыми NH ₂ -группами, СГ с привитыми C ₁₈ -группами	[216]
Полиароматические углеводороды, нефтепродукты	CO ₂	Колонки (15—50) см × 1 мм (зорбакс BP Sil); 15 см × 4,6 мм (дихросорб Si 60); 15 см × 4,6 мм (сферисорб ODS-2); 15 см × 4,6 мм (СГ ХОА 800); ПИД	[217]
Фталаты, олигомеры стирола, полиароматические углеводороды	CO ₂	Колонки 10, см × 0,3 мм, заполненные девелосилом ODS-3K и -5K; УФ-детектор	[218]
Бинарные ПФ	CO ₂ с органическими модификаторами	Колонки 20 см × 4,6 мм, заполненные СГ с диольными группами; УФ-детектор и детектирование в видимой области спектра	[219]
Сложные органические соединения на различных адсорбентах: смолы, фольга, пыль, сферокарб и т.д.	CO ₂ , изобутан, метанол и бинарные ПФ	Экстракция сверхкритическим флюидом	[220]
Балденон (стероидный препарат), лекарственные препараты с группой —COOH	CO ₂	Колонки 10 м × 5 мкм и 5 м × 25 мкм с привитыми фазами SB-метил и SB-октил; МС	[221]
Нафталин, флуорен, фенантрен, пирен	CO ₂	Колонки 25 см × 4,6 мм, заполненные привитым носителем сферисорбом ODS-2	[222]
Полиароматические углеводороды	CO ₂	Насадочные колонки внутренним диаметром 4,6 мм с СГ и СГ с привитыми C ₁₈ -группами, диол-, дифенил-, нафтилэтил; УФ-детектор	[223]
Полистирольные стандарты, смесь ароматических углеводородов	Пентан, диоксан	Колонки 25 см × 4,5 мм, заполненные лихросорбом Si 100; УФ-детектор	[224]
Термолabile гербициды из песчаных суглинистых почв	CO ₂ , CO ₂ + метанол	Экстракция сверхкритическим флюидом	[225]
Олигомеры стирола и метилфенилсилоксана	Метанол, диэтиловый эфир	Насадочные колонки с пористыми стеклянными шариками PSG-10 ($d = 11,5$ мкм, поры размером 178 Å)	[226]
Хлористый бензил	CO ₂	Колонки 15 см × 4 мм с силасорбом 600 и силасорбом с привитыми C ₁₈ -группами	[227]
Твердые пробы	CO ₂	Экстракция сверхкритическим флюидом	[228]

Таблица 2 (продолжение)

Анализируемый объект	Подвижная фаза	Неподвижная фаза, колонка, детектор	Ссылки
Горючие сланцы «Мао-минг»		Экстракция сверхкритическим флюидом	[229]
Полиэтилен РЕ-740	CO ₂	Колонки 10 см × 1 мм и 20 см × 1 мм, СГ с привитым полисилоксаном	[230]
Стероиды, бензодиазепины, опиаты	CO ₂	В режиме СКФХ колонки 16 м × 100 мкм с SPB-1; при газожидкостной хроматографии колонки 30 м × 250 мкм с ДВ-5; детектирование по подвижности ионов	[231]
Сульфамидные препараты и антибиотики	CO ₂ , CO ₂ + изопропанол	Колонки 10 см × 1 мм с цианоделтабондом; 15 см × 1 мм со сферисорбом 50DS2, колонка 7 м с SB-цианопропилом-25, SB-метилом-100, SB-бифенилом-30	[232]
Амины, азаарены	CO ₂	Колонки 25 см × 4,6 мм и 25 см × 1 мм с привитыми amino- и нитрильными группами; ПИД, ИКФП	[233]
Энантиомеры 3-тиенилциклогексилгликолевых кислот	CO ₂ , CO ₂ + метанол	Колонки 25 см × 4,6 мм с НФ циклобондом CSP и хиральным гелем OB; УФ-детектор	[234]
Фенмедифам, алдикарб	CO ₂	Колонки 10 м × 100 мкм с SB-метил-100; ИКФП, ПИД	[235]
Алкалоиды из листьев <i>Catharanthus goeius</i>	CO ₂ + метанол	Колонки 10 см × 4,5 мм со сферисорбом; УФ-детектор, МС	[236]
Кетокислоты из мочи	NO	Колонки 10 м × 50 мкм, сшитая SE-30; термояонный детектор	[237]
Силоксановые жидкости, жиры	CO ₂	Колонки 10 м × 50 мкм с 0,2 мкм ДВ-5 и 25 м × 100 мкм с 0,2 мкм SE-34; ПИД	[238]
Гербициды, фармацевтические препараты	CO ₂	Колонки 6 м × 50 мкм с 0,25 мкм бифенил-силоксана; МС	[239, 240]
Групповой анализ бензинов и средних дистиллятов топлива	SF ₆ + CO ₂	Колонки 25 см × 1 мм с СГ; 25 см × 2,1 мм с нуклеосилом SA, обработанным AgNO ₃ ; ПИД	[241]
Оксиэтилированные спирты	CO ₂	Колонка длиной 5 м с метилполисилоксаном; ПИД	[242]
Олигомеры полистирола, пиридин, фенол	CO ₂	Насадочные колонки, СГ разной пористости (70—1100 Å) с привитыми C ₁₈ -группами 2—17%; УФ	[243]
Твердые пробы, содержащие органические соединения		Экстракция сверхкритическим флюидом с последующим газохроматографическим анализом	[244]
Нафталин, антрацен, пирен, хризен	Пентан	Колонки 24 см × 4,6 мм с лихросорбом Si 100; УФ	[245]
Групповое разделение компонентов нефти	CO ₂	Колонки (8—10; 15) м × 200 мкм с 0,15 мкм жидкокристаллического полисилоксана	[246]
Энантиомеры 1,2-аминоспиртов	CO ₂ + АРПКИ	Колонки 10—30 см × 4,6 мм с фазой CS, ГИ; УФ-детектор	[247]
Смеси полимеров, алдикарб и его метаболиты, смеси моно-, ди- и тримеров толуолдиизоцианата	CO ₂	Колонки 15 м × 50 мкм с SB-бифенил-30, 12 м × 50 мкм с 50% цианпропилсилоксаном, 20 м × 50 мкм с SE-63; ПИД	[248]
Анализ следов органических веществ	CO ₂	Капиллярные колонки с полисилоксановыми НФ; все типы детекторов	[249]

Таблица 2 (продолжение)

Анализируемый объект	Подвижная фаза	Неподвижная фаза, колонка, детектор	Ссылки
Групповой и индивидуальный анализ бензинов	CO ₂	СКФХ и газовая хроматография, колонки 25 см × 4,6 мм с СГ; 25 см × 4,6 мм с СГ, импрегнированным AgNO ₃ ; 10 см × 4,6 мм с катионообменными СГ; 25 см × 4,6 мм с СГ с привитыми аминогруппами; ПИД	[250]
β-Дикетонаты палладия	CO ₂ + метанол	Последовательно соединенные колонки 5 см × 4,6 мм и 30 см × 4,6 мм с лихросорбом Si 60 и колонка 25 см × 4,6 мм с СГ с привитыми C ₁₈ -группами; УФ-детектор	[251]
Капролактондиольные и метилметакрилатные олигомеры	CO ₂ + CH ₃ CN	Колонки 25 см × 4,6 мм с лихросорбом Si 100; УФ-детектор	[252]
Полиароматические углеводороды в морских отложениях	CO ₂	Колонки 25 см × 1 мм со сферисорбом-5; ПИД, фотоионизационный детектор, МС	[253]
Масло из лимонной корки	CO ₂	Экстракция сверхкритическим флюидом; МС	[254]
8 фосфорорганических пестицидов	CO ₂ , CO ₂ + 2-пропанол	Колонки 10 см × 1 мм с СГ, СГ с привитыми amino- и C ₁₈ -группами; МС	[255]
Химические добавки к полимерам (21 соединение)	CO ₂	Колонки 15 м × 100 мкм с 0,5 мкм фенил-метилполисилоксана; ПИД, ИКФП	[256]
Компоненты запаха природной продукции	CO ₂	Экстракция сверхкритическим флюидом с последующим газохроматографическим анализом	[257]
Свободные жирные кислоты	CO ₂ + H ₂ O	Колонки 10 см × 1 мм, заполненные 7 различными НФ; ПИД	[258]
Олигосахариды	CO ₂	Колонки 10 м × 50 мкм со слоем 0,2 мкм ДВ-5; МС	[259]
Эфирные масла, нефтепродукты	CO ₂	Экстракция сверхкритическим флюидом	[260]
Гербициды на основе сульфонилмочевины и их метаболиты	CO ₂ + полярные модификаторы	Экстракция сверхкритическим флюидом и последующий анализ СКФХ	[261]
Гомологический ряд алкиларенов и n-алканов	CO ₂ , CO ₂ + метанол, CH ₃ CN	Колонки 15 см × 4,6 мм с сополимером стирола и дивинилбензола (PLRP-S); УФ-детектор	[262]
Карбонилы металлов, высоковязкие моторные масла, стандартные ароматические углеводороды	CO ₂ , CO ₂ + метанол, CH ₃ CN	Экстракция сверхкритическим флюидом и последующий анализ СКФХ	[263]
Экдистероиды, фитостероиды	CO ₂ + метанол	Колонки 2 см × 4,6 мм с СГ; УФ-детектор, МС	[264, 265]
Основные азотсодержащие вещества	CO ₂ , CO ₂ + метанол	Колонки 25 см × 1 мм с дельтабондом; ПИД	[266]
Терпены	Ксенон	Колонки 40 см × 100 мкм с СГ сферосил-ХОА-800; УФ	[267]
Метилпальмитат	CO ₂ , CO ₂ + 1-гексанол	Колонки 10 м × 100 мкм с 0,5 мкм SB-метил-100; ИКФП	[268]
Ароматические углеводороды	CO ₂	Колонки (10; 15; 25) см × (2,1; 4,6) мм, заполненные СГ с привитыми C ₁₈ -группами	[269]
Поли-(метил-3,3,3-трифторпропил)силоксан	CO ₂ , CO ₂ + 2-пропанол	МС	[270]

Таблица 2 (продолжение)

Анализируемый объект	Подвижная фаза	Неподвижная фаза, колонка, детектор	Ссылки
Смеси нитропроизводных дифениламина и анилина	CO ₂	Колонки 10 см × 1 мм с цианпропил-функциональным сорбентом, 10 м × 100 мкм с 0,25 мкм слоем SB-цианпропил-25; ИКФП	[271]
Диурон, его метаболиты	CO ₂ + метанол	Колонки 15 см × 4,6 мм, заполненные Rosil C ₁₈ ; УФ-детектор	[272]
Производные бензола (6 соединений)	CO ₂ , CO ₂ + метанол	Колонки 30 см × 4,6 мм, заполненные СГ с привитыми C ₁₈ -группами; 17,5 см × 4,6 мм с полидивинилбензольным сорбентом, содержащим группы C ₁₈ ; УФ-детектор	[273]
Полихлорированные дифенилы, полиароматические углеводороды, гетероциклы, алканы C ₁₂ —C ₂₄	CO ₂	Экстракция с пенополиуретановых сорбентов сверхкритическим флюидом, последующий хроматомасс-спектрометрический анализ	[274]
Пестициды	CO ₂	Экстракция сверхкритическим флюидом с последующим анализом ВЭЖХ	[275]
Взрывчатые вещества, побочные продукты	CO ₂	Колонки 25 см × 1 мм с дельтабондцианом; ИКФП	[276, 277]
8 нитропроизводных	CO ₂	Колонки (15—2,5) см × 1 мм, дельтабонд с привитыми цианогруппами	[277]
Аминокислоты	CO ₂ + CH ₃ OH, H ₂ O, CH ₃ NH ₂	Колонки 15 см × 4,6 мм, заполненные СГ типа нуклеосила-100	[278]
Доказанол и пальмитиновая кислота	CO ₂ + метанол	Колонки 15 см × 4,6 мм, заполненные зорбаксом ADS и лихросорбом RP-18; испарительное детектирование по рассеянию света	[279]
Смеси стероидов	CO ₂	Колонка 10 м × 100 мкм с SB-цианпропилом-25; ИКФП	[280]
α-Пинен и продукты его окисления	CO ₂	Экстракция сверхкритическим флюидом и последующий анализ СКФХ	[281]
Триацилглицериды масла	CO ₂	Колонки 5 м × 50 мкм с 0,2 мкл ДВ-5; МС	[282]
Антрацен, дихлорбифенилсульфон, триазопан, витамины, стероиды	CO ₂	Насадочные 10 см × 1 мм и капиллярные 6 м × 50 мкм колонки; фотоионизационный детектор	[283]
Токоферолы из зародышей пшеницы	CO ₂ + спирт	Экстракция сверхкритическим флюидом с последующим анализом фракций ВЭЖХ	[284]
Сложные органические соединения	CO ₂ + метанол	Колонки 15 см × 4,6 мм, заполненные нуклеосилом с привитыми C ₁₈ -группами, или росилом с аминпропил-группами; МС	[285]
Серосодержащие антиоксиданты и гетероциклы, выделенные из объектов окружающей среды	CO ₂	Колонки 3,5 м × 100 мкм с 0,4 мкм слоем ДВ-5; хемилюминесцентный детектор по атому серы	[286]
Сесквитерпены	CO ₂	Колонки 25 см × 4,6 мм, заполненные СГ типа нуклеосил 100 или сферисорб; ИКФП	[287]
Этоксигетилированные спирты, инозитол, трифосфат, пероксиды	CO ₂	Колонки 10 м × 50 мкм с 0,5 мкм слоем SB-метила-100; ПИД и МС	[288]
Фенилтиогидантоиновые производные аминокислот (24 соединения)	CO ₂ + модификатор	Колонки 25 см × 4,6 мм, заполненные зорбаксом с привитыми цианогруппами; УФ-детектор	[289]
Стероиды в плазме и моче	N ₂ O	Колонки 10 м × 50 мкм с полиметилгидросилоксаном; термоионный детектор	[290]

Таблица 2 (окончание)

Анализируемый объект	Подвижная фаза	Неподвижная фаза, колонка, детектор	Ссылки
Серосодержащие органические соединения	CO ₂	Колонки 20 м × 100 мкм с 0,2 мкм слоем ДВ-1701; пламенно-фотометрический детектор	[291]
Полиароматические углеводороды	CO ₂	Колонки 10 м × 50 мкм со слоем 0,5 мкм SB-фенила-5; МС	[292]
Триметоприма, гексэстрол, диэтилстильбэстрол, диенэстрол, сульфаметазин в почках свиней	CO ₂	Экстракция сверхкритическим флюидом и последующий анализ СКФХ	[293]
Бифенилметилсилоксан	CO ₂	Колонки 4 м × 0,5 мм с SB-фенил-5; УФ или флуориметрический детектор	[294]
n-Алканы (C _{21,24,26,28,31}), кофеин	CO ₂	Колонки 10 см × 1 мм, заполненные Al ₂ O ₃ в спиртовой форме и дельтабондом с привитыми цианогруппами	[295]
Органические компоненты речной или грунтовой воды	CO ₂	Колонки 1,8 м × 0,25 мм со сферисорбом ODS, 10 м × 50 мкм с 0,25 мкм слоем сшитой SE-30, концентрирование на Sep-PAK C ₁₈ ; УФ-детектор, ПИД	[296]
Органические изоцианаты	CO ₂	Колонки с внутренним диаметром 10 мкм. НФ: SB-метил-100 (0,5 мкм), SB-бифенил-30 (0,25 мкм), SB-октил-50 (0,5 мкм)	[297]
Нафталин, дифенил, фенантрен, n-алканы	CO ₂	Колонки 10 м × 100 мкм с ВР-1 и 12 м × 100 мкм с ВР-10; ПИД	[298]
Ароматические углеводороды из печного и дизельного топлива	CO ₂	Колонки, заполненные СГ; ПИД	[299]
Азаарены	CO ₂ + метанол	НФ—СГ с привитыми аминогруппами; УФ-детектор	[300]
Олигомеры полиметилфенилсилоксана	Спирт + C ₆ H ₁₄	Колонки 10 см × 0,35 мм; ИКФП	[301]
Гербициды и пестициды (M̄ = 200÷350)		Проведена сравнительная характеристика определения методами ВЭЖХ и СКФХ с капиллярными и насадочными колонками; ПИД, УФ-детектор, селективный детектор на азот и фосфор	[302]
Ароматические углеводороды	CO ₂	Колонки 25 см × 4,6 мм, заполненные СГ с привитыми C ₁₈ -группами; УФ-детектор	[303]
n-Алканы поливакса 655 до C ₉₀ , триглицериды масла, эфиры холестерина и жирных насыщенных и ненасыщенных кислот	CO ₂	(5—25) м × (0,2—0,53) мм со слоем 0,1—0,25 мкм полиметил- и полиметилфенилсилоксана (сравнение с газожидкостной хроматографией на капиллярных колонках)	[304]
Смеси минеральных масел, полидиметилсилоксанов и т.п.	CO ₂	Капиллярные колонки 10 м × 0,1 мм; ПИД	[305]
Бензойная, изофталевая кислоты, их метиловые эфиры	11 разных ПФ	Капиллярные колонки внутренним диаметром 77 и 100 мкм с ДВ-5, карбоваксом; УФ-детектор, ИКФП	[306]
Деканол-1 и его производные (7 соединений)	SF ₆	Колонки 5 м × 100 мкм с метилполисилоксаном; ПИД	[307]
2,3,7,8-Тетрахлордibenзол-n-диоксин из образцов водных отложений	CO ₂ + метанол	Экстракция сверхкритическим флюидом	[308]

Примечание. СГ — силикагель, ПИД — пламенно-ионизационный детектор, МС — масс-спектрометр, ИКФП — ИК-спектрометр с Фурье-преобразователем, АРПКИ — ацетонитрильный раствор противоиона и конкурирующего иона (C₂H₅)₃N, ВЭЖХ — высокоэффективная жидкостная хроматография.

напоминать поведение ПФ в жидкостной или газовой хроматографии. При критических давлениях и температуре произойдет переход ПФ из одного агрегатного состояния в другое, сопровождающийся резким изменением характера разделения. На рис. 1 приведены зависимости логарифма относительного удерживания нафталина и антрацена (стандарт — бензол) от обратной величины абсолютной температуры при использовании в качестве ПФ гексана [315]. Как видно из рисунка, при достижении критических условий происходит резкий скачок относительного удерживания, свидетельствующий об изменении агрегатного состояния ПФ. Таким образом, вопреки традиционным

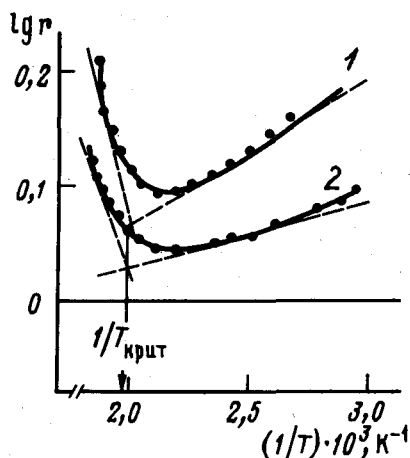


Рис. 1. Зависимость логарифма относительного удерживания нафталина (1) и антрацена (2) (стандарт — бензол) от обратной величины абсолютной температуры при использовании в качестве ПФ гексана (среднее давление в колонке 10 кг/см², подвижная фаза — гексан, колонка из нержавеющей стали 15 см × 0,4 см заполнена силасорбом 600) [315]

представлениям о пассивной роли ПФ в газохроматографическом процессе можно утверждать, что изменение агрегатного состояния ПФ изменяет и селективность разделения. Возможность управления селективностью разделения путем изменения агрегатного состояния неподвижной фазы отмечалась еще ранее. При этом осуществлялись переходы твердое вещество — жидкость, мезоморфные и т.д.

IV. НЕПОДВИЖНАЯ ФАЗА

Во флюид-адсорбционном варианте используются насадочные колонки, во флюид-жидкостном — как насадочные, так и капиллярные. При использовании капиллярных колонок в качестве НФ чаще всего (см. табл. 2) применяют поперечно-сшитые полисилоксаны: дифенилсилоксан, метилфенилсилоксан, метилсилоксан [131, 153], OV-17 [133, 137], OV-225 [137], полисилоксан с привитым эфиром N-нафтиламиноуксусной кислоты [155] и т.д. В роли сшивающих агентов используют азо-трет-бутан [131] или другие соединения подобного типа. Достаточное внимание уделяется проблемам синтеза неподвижных жидкостей для СКФХ, удовлетворяющих требованиям практически полной нерастворимости во флюиде и термической устойчивости. Это циан-этилфенилвинилметилполисилоксан [316], олигоэтиленоксидсодержащие полисилоксановые фазы [317], хиральные НФ [149, 166, 179]. Особый интерес представляют исследования набухания НФ, применяемых в СКФХ с капиллярными колонками, во флюиде и влияния этого процесса на характеристики удерживания. В частности, изучено [318—321] растворение ряда индивидуальных (пентан, СО₂) и бинарных (метанол—пентан; СО₂ — пропанол-2) ПФ в полисилоксановых НФ с различным соотношением фенил- и метилсоставляющих (OV-1, ДВ-5, SE-54, OV-17, SE-33). Во всех случаях растворимость и адсорбируемость ПФ уменьшаются с ростом давления, а при повышении температуры выше некоторого значения (для пентана это 260°C [320]) влияние давления становится незначительным. Высокая растворяющая способность ПФ повышает требования к технике приготовления капиллярных колонок [322—324]. Так, показано [322], что устойчивость пленки НФ прямо пропорциональна

вязкости раствора. Для улучшения качества колонок рекомендуется использовать легколетучие растворители, повышая во время нанесения жидкости температуру колонки. Предлагается также использовать модификатор для поддержания требуемой вязкости. Однако требования, предъявляемые к такому модификатору, должны быть очень высокими. При работе с насадочными колонками во флюид-адсорбционном варианте в качестве адсорбента используют, как правило, НФ, полученные из диоксида кремния: силикагель [126, 180, 182, 184—186, 196, 237, 255], лихросорб [175, 183], лихросорб Si 60 [26, 187, 197, 217, 263], лихросорб Si 100 [214, 224, 245, 252], пористые стеклянные шарики PSG [226], полимерный сорбент PRP-I [125]. Практически не применяют оксид алюминия [295], очевидно, вследствие его высокой каталитической активности в условиях существования флюидов. Предпочтение при работе с насадочными колонками отдается привитым сорбентам. В этом случае сорбентами служат различные силикагели с привитыми NH_2 - [125, 173, 180, 193, 233], C_{18} - [64, 125, 175, 218], CN - [125, 196] и хиральными группами [194, 198] и другие, традиционно используемые в жидкостной хроматографии.

У. АППАРАТУРА

Процесс образования флюида может рассматриваться как переход от одного агрегатного состояния ПФ к другому (от жидкого к газообразному или наоборот). Для разделения различных смесей требуется правильная компоновка отдельных блоков жидкостных или газовых хроматографов. При этом необходимо обеспечить, с одной стороны, стабильное высокое давление в системе, а с другой, — возможность детектирования в потоке флюида. Блок-схема СКФ-хроматографа приведена на рис. 2. Можно отметить два основных направления в создании аппаратуры: усовершенствование конструкций детекторов и переходных устройств для соединения СКФ-хроматографа с другими приборами для физико-химических исследований, а также развитие технологии рестрикторов и техники ввода пробы [325, 326]. Техника ввода пробы в СКФХ с капиллярными колонками примерно та же, что и в газовой хроматографии: применяют ввод пробы с делением потока, ввод с делением потока и с выдержкой времени, прямой ввод и ввод с экстракцией сверхкритическим флюидом [327]. Малый диаметр капиллярных колонок в СКФХ (50—100 мкм против 200—500 мкм в газовой хроматографии) делает перспективным использование автоматизированных систем с программируемым циклом ввода пробы (от 50 мкс до 2 с) [328]. Широко используются общепринятые в высокоэффективной жидкостной хроматографии петлевые краны-дозаторы с делением потока.

Высокое давление, необходимое для поддержания ПФ во флюидном состоянии, затрудняет применение традиционных детекторов для ВЭЖХ или газовой хроматографии. В СКФХ для детектирования чаще всего пользуются ПИД и УФ-детекторами (см. табл. 2). Колонки соединяют с детектирующими системами посредством рестриктора, устанавливаемого до или после детектора с целью предотвращения резкого изменения давления в системе. При детектировании в потоке жидкости рестриктор устанавливают после детектора (например, УФ-детектирование). Если в хроматографе применяется ПИД, установка рестриктора после колонки позволяет направлять поток ПФ непосредственно в детектор. Функции рестриктора могут выполнять кварцевые капилляры (прямые, суживающиеся [329], свернутые в спираль), оплавленные концы колонок (так называемые интегральные рестрикторы [134]). Исследование эффективности капиллярных ограничителей [329—331] показало, что необходим подогрев рестриктора, позволяющий исключить потери анализируемых соединений и контролировать линейную скорость ПФ в колонке путем программирования температуры. Применяемые в СКФХ пламенно-ионизационные детекторы используют практически без какой-либо модификации. Некоторые сложности возникают при работе с УФ-детекторами, ибо их ячейка не всегда рассчитана на необходимое давление. Авторами [332] предложено детектирующее устройство для СКФХ, рассчитанное на давление до 500 кГ/см². Рабочей ячейкой в нем является

отрезок капилляра с удаленным полиимидным покрытием, перпендикулярно к оси которого расположены 3 оптических волновода. Через один из них в ячейку направляются УФ-лучи, два других служат для одновременного изменения флуоресценции и поглощения УФ-излучения. Для сочетания СКФХ с масс-спектрометром [333—338] обязательным условием является применение интерфейса. Судя по обзорам [334], есть основания говорить о заметных достижениях в этой области. Как и в классических вариантах хроматографии, в СКФХ при анализе серо- и фосфорсодержащих соединений используют пламенно-фотометрический детектор [339], позволяющий обнаруживать нанogramмовые количества серы и фосфора. Заметную роль в качестве

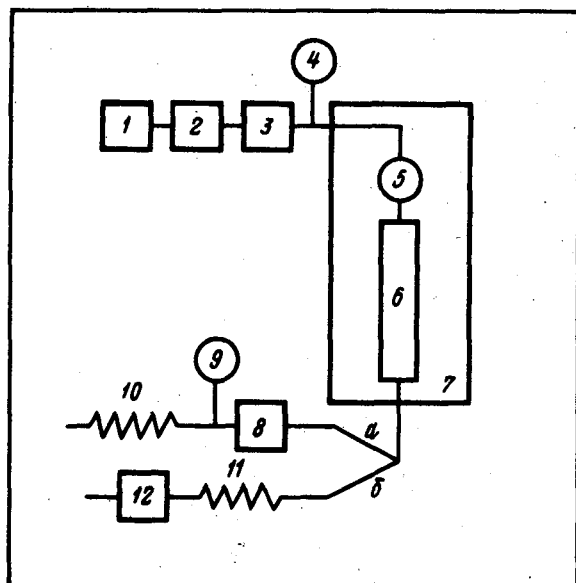


Рис. 2. Блок-схема флюидного хроматографа: 1 — баллон; 2 — редуктор; 3 — насос; 4 — манометр; 5 — кран-дозатор; 6 — хроматографическая колонка; 7 — термостат; 8 — УФ-детектор; 9 — образцовый манометр; 10, 11 — рестрикторы; 12 — ионизационный детектор

детекторов играют ИК-спектрометры, как правило с преобразователем Фурье [340—342]. Такие детекторы наиболее удобны при работе с CO_2 в качестве ПФ. Диоксид углерода имеет широкий интервал прозрачности, что делает возможным определение многих органических соединений. Преимущество использования CO_2 состоит еще и в том, что чувствительность детектирования может быть заметно повышена путем совмещения ИК-спектрометра с микроскопом [130]. Сорбат в чистом виде выделяется на поверхности прозрачной в ИК-области пластинки из ZnSe (CO_2 при нормальных условиях переходит в газообразное состояние), после чего снимают его ИК-спектр. Менее распространены плазменные детекторы [168, 343—344], ионопроводящие полимерные мембраны [345], спектрометры подвижности ионов [346, 347], спектрометры ПМР [348]. Как и в классической газовой хроматографии, в некоторых случаях прибегают к двойному детектированию с целью получения универсальных (например, при использовании ПИД) и специфических (при использовании фотометрического детектора) хроматограмм [349]. Использование комбинации детекторов особенно удобно при анализе сложных по составу смесей. Таким образом, применение в СКФХ традиционного для газовой и жидкостной хроматографии оборудования требует лишь создания специальных узлов, обеспечивающих соединение колонок с детекторами [344, 350].

VI. КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗЫ

Развитие газовой хроматографии позволило достичь значительных успехов в деле идентификации веществ: 1) обеспечена возможность непосредственного сравнения сигнала, получаемого от анализируемого объекта, с сигналом стандартного образца; 2) разработана система идентификации, основанная на определении индексов удерживания компонентов смеси.

Применение жидкостной хроматографии для качественного анализа наталкивается на трудности, обусловленные сложностью определения времени удерживания несорбирующегося компонента.

В занимающей промежуточное положение СКФХ сохраняется большая часть проблем, стоящих перед жидкостной хроматографией, и мало используются достижения газовой хроматографии. Один из основных недостатков СКФХ — трудность поддержания воспроизводимых условий разделения, что связано с резким изменением свойств флюида вблизи критической точки. Другой недостаток определяется необходимостью использования адсорбентов и сорбентов с привитыми группами, характеристики которых не столь хорошо воспроизводятся, как в газовой хроматографии. Чаще всего для целей идентификации используют образцы сравнения [150, 151, 153, 157]. При анализе сложных объектов неизвестного состава часто применяют групповое разделение с последующим индивидуальным анализом фракций, например, методом газовой хроматографии с капиллярными колонками [199, 213, 231] или ВЭЖХ [153, 275]. В последнем случае в СКФХ используют подходы, принятые в ВЭЖХ. Известны попытки создания стандартных шкал индексов удерживания. Для этого, в частности, использовали соединения гомологических рядов алкиларилкетонов (от ацетофенона до октафенона) и нормальных алканов (от додекана до тетракозана) [262]. Применение обеих шкал приводит к сравнимым результатам, но первую из них следует считать более универсальной, так как она может быть использована при добавлении к ПФ (например, CO_2) полярных модификаторов. Для оценки удерживания различных видов предложены модифицированные индексы Ковача, рассчитываемые по формуле [351]:

$$RI = \frac{\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(\text{декан})}}{\lg t'_{R(\text{пентадекан})} - \lg t'_{R(\text{декан})}},$$

где $t'_{R(x)}$ — приведенное время удерживания анализируемого вещества.

Меньше трудностей возникает при проведении количественного анализа. В СКФХ чаще всего для количественной обработки сигнала используют метод градуировочного графика [167, 216, 230] и метод внутреннего стандарта [202]. Расчет ведут либо по площади хроматографического пика, либо по его высоте.

VII. ЭКСТРАКЦИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ФЛЮИДОМ

Сверхкритический флюид как экстрагент имеет ряд особенностей: 1) его вязкость практически одинакова с вязкостью газа, коэффициент диффузии больше, а плотность меньше, чем у жидкости (что сокращает время экстракции в несколько раз); 2) его растворяющая способность сильно зависит от температуры и давления, что делает возможным ее целенаправленное изменение.

Такие свойства флюида способствуют быстрой экстракции широкого круга органических соединений (полиароматические углеводороды, диурон, линурон, кофеин, лекарственные препараты, инсектициды, гербициды и т.д.) из пепла, городской пыли, почвы, речных и морских донных отложений и т.д. [188, 202, 205, 207, 213, 220, 225, 229, 244, 254, 257, 260, 261, 274, 275, 281, 284, 352, 308].

В табл. 3 приведены некоторые примеры использования экстракции сверхкритическим флюидом. Как правило, степень извлечения 80—95% достигается уже через 20—30 мин после начала экстракции. Изменение в процессе извлечения давления и температуры (и соответственно растворяющей способности экстрагента) дает

Экстракция сверхкритическим флюидом

Анализируемый объект	Условия выделения и определения, экстрагент	Ссылки
Пластичные материалы, колосья, конт- рольные смеси углеводов	CO ₂ , дальнейший анализ — СКФХ (колонки 10 м × × 50 мкм со слоем 0,25 мкм SB-бифенила-30)	[156]
Кофейный экстракт (жареные зерна)	CO ₂ , дальнейший анализ — ВЭЖХ (НФ — СГ) с привитыми C ₁₈ -группами, ПФ — (CH ₃ OH + H ₂ O)	[174]
Загрязнители окружающей среды, предварительно адсорбированные на TENAX GC (стандарт SRM1650 и ПАУ из дизельного топлива до коронена включительно)	CO ₂ и CO ₂ + CH ₃ OH. Экстракция непосредственно с поглотительного патрона (30 мин); дальнейший анализ — ГХ (криогенное концентрирование на входе в колонку 30 м × 320 мкм с 1 мкм ДВ-5)	[188]
ПАУ из пепла, городской пыли, речных донных отложений	Этан, CO ₂ и N ₂ O, CO ₂ и N ₂ O с CH ₃ OH экстракт собирают в емкость с растворителем, содержащим внутренний стандарт; анализ на колонках 60 м × × 250 мкм с 0,25 мкм ДВ-5	[202]
Антрахинон из крафт-бумаги, опилок древесины сосны	CO ₂ (20 мин), анализ — ВЭЖХ с колонками 15 см × × 3,5 мм с бондапаком C ₁₈ , ПФ — (CH ₃ CN — буфер с pH 6,8)	[207]
ПАУ (стандарт SRM 1649)	CO ₂ ; возможна экстракция всех веществ из мат- рицы, количественная экстракция и концентрация следов, селективная экстракция отдельных фрак- ций, многоступенчатая экстракция. Анализ — ГХ (колонка 15 м × 250 мкм с 0,25 мкм SE-54)	[213]
Хризен, бензантрон, 1-нитропирен, ди- бензокарбазол, коронен и т.д., стандарт SRM 1649	CO ₂ , изобутан и CH ₃ OH — CO ₂ с адсорбентов (ХАД-2, полиуретановая фольга, сферокарб); де- сорбций для полярных соединений смесью CO ₂ + + CH ₃ OH), ВМС — изобутаном; анализ — ГХ (15 м × 250 мкм со смесью SE-54)	[220]
Гербициды из суглинистых почв	CO ₂ , CO ₂ + CH ₃ OH; анализ — СКФХ (капиллярные колонки с SB-цианопропилом-25 и насадочные с партисилом-5, ODS-3)	[225]
Природные продукты, ароматические углеводороды	CO ₂ ; автоматическое выделение вещества с матрицы и подготовка пробы (система Milton Roy SPA)	[228]
Горючие сланцы «Maoming»	Сверхкритическая жидкость в присутствии H ₂ O и толуола с последующим сбором отдельных фракций (растворимых в циклогексане, толуоле и т.д.)	[229]
ПАУ (в пропитанной древесине, город- ской пыли, речных отложениях), фено- лы из аэрозолей при лесных пожарах, никотин из табака, компоненты запаха, биологические маркеры	CO ₂ , N ₂ O, этан; дальнейший анализ — ГХ (колонки 30 м × 320 мкм с 1 мкм ДВ-5 и 60 м × 250 мкм с 0,25 мкм ДВ-5), на входе в колонку производится криогенное концентрирование пробы	[244]
Масло из лимонной корки	CO ₂ ; экстрактор — пустая колонка 35 мм × 4,6 мм; анализ — ГХ (25 м × 200 мкм с CBP 20)	[254]
Компоненты запахов натуральных про- дуктов	CO ₂ , экстрактор (0,1 мл) совмещен с испарителем газового хроматографа, экстракт после понижения давления криогенно концентрируется на входе в колонку 30 м × 320 мкм с 1 мкм ДВ-5	[257]
Стандартные ароматические углеводо- роды (в гептане)	CO ₂ , CH ₂ + CH ₃ OH; экстрактор подключается к 6-ходовому крану-дозатору вместо дозирующей пет- ли, имеет автономный подогрев; эффект «памяти» отсутствует	[263]

Таблица 3 (окончание)

Анализируемый объект	Условия выделения и определения, экстрагент	Ссылки
ПАУ (от нафталина до перилена), полихлорированные дифенилы	CO ₂ ; пробу с фильтра экстрагируют, экстракт концентрируют до 1 мл и анализируют (колонки 20 м × 250 мкм с 0,25 мкм ДВ-5)	[274]
Пестициды со стеклянной ваты (5 веществ)	CO ₂ ; через экстрактор пропускают CO ₂ , направляя элюат в последовательно соединенные колонки 18 мм × 1,5 мм с RP-18 или 14 мм × 1,5 мм с Si 60, на которых идет фракционирование пробы	[275]
Токоферолы в зародыше пшеницы	CO ₂ + спирт; экстракт концентрируют на колонке 50 мм × 10 мм с СГ, из нее направляют на разделение (колонка 20 см × 20 мм), собранные фракции анализируют ВЭЖХ	[284]
2,3,7,8-Тетрахлородибензо- <i>p</i> -диоксин (ГХДБД)	CO ₂ , NO и их смеси с CH ₃ OH; достигнуто 100%-ное извлечение из донных отложений ТХДБД, анализ ГХ (колонки 30 м × 250 мкм с 0,17 мкм сшитой SE-54)	[308]

Примечание. ПАУ — полиароматические углеводороды, СГ — силикагель, ГХ — газовая хроматография.

основание считать экстракцию сверхкритическим флюидом дополнительным этапом разделения, в ходе которого можно выделить отдельные фракции анализируемых веществ. Так, выделены фракции серосодержащих гетероциклов (с различным числом колец) из вакуумных остатков каталитического крекинга нефти [199], кофеин из кофейного экстракта и кофейных зерен [174], полиароматические углеводороды из городской пыли [220] и т.д. Экстракция сверхкритическим флюидом может проводиться после предварительного концентрирования анализируемого вещества на различных адсорбентах (синтетические смолы, полиуретановая фольга, углеродистые сорбенты, Терах GC [188, 220, 274], стеклянная вата [275]), что позволяет снизить предел обнаружения. Удобство использования для экстракции сверхкритического флюида состоит еще и в том, что анализ экстракта можно проводить методами не только СКФХ, но и ВЭЖХ [174, 207, 275, 284] или газовой хроматографии [199, 205, 213, 244, 257, 281]. Газохроматографический анализ экстракта, как правило, предусматривает криогенное концентрирование пробы на входе в колонку [205, 244, 257] или поглощение содержащихся в пробе веществ соответствующим растворителем с введенным внутренним стандартом [150]. Последующий анализ проводят обычным для газовой хроматографии способом. При экстракции смесей известного состава режим, позволяющий достичь максимального извлечения и разделения, может быть выбран на основании предварительного расчета растворимости анализируемых веществ в сверхкритическом флюиде по имеющимся формулам [353]. Перспективным является также использование экстракции сверхкритическим флюидом для автоматической подготовки проб при анализе не только хроматографическими, но и другими методами (например, спектральным). Таким образом, экстракция сверхкритическим флюидом может быть включена в любую схему многоступенчатого анализа.

VIII. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ СКФХ

Значительный интерес представляет изучение равновесия в системе флюид-сорбент, позволяющее определить термодинамические характеристики растворения ряда веществ [342, 353, 354]. Для проведения физико-химических исследований предложены специальные варианты флюидных хроматографов [355], которые могут быть использованы и в аналитических целях. Определены коэффициенты диффузии (простые и бинарные) в сверхкритических CO₂ [355, 356], хлортрифторметане и

гексафториде серы [357] таких соединений как эфиры ненасыщенных жирных кислот, бензол и его производные. Установлены теплоты десорбции толуола, фенола, нафталина, антрацена и других ароматических углеводородов в интервале температур 307—353 К и давлениях до 200 кг/см² при использовании в качестве ПФ СО₂ [358]. Инкремент теплоты десорбции на одну группу С₂Н₄ составляет примерно 2,507 кДж/моль. Влияние плотности на энтальпию и энтропию переноса в СКФХ изучали в работе [359]. В качестве ПФ применяли СО₂, в качестве НФ — сшитые SE-54 и OV-17. Подтвержден факт изменения (уменьшения) энтальпии переноса вещества при возрастании плотности ПФ (СО₂) для таких сорбатов как нормальные спирты и нормальные алканы. Величины энтальпии, найденные авторами [359] (–24,7 ÷ –35,2 кДж/моль для OV-17 и –16,3 ÷ –36,0 кДж/моль для SE-54), согласуются с литературными данными, полученными методами жидкостной (при высоких плотностях) и газовой (при низких плотностях) хроматографии. Это еще раз подтверждает промежуточное положение СКФХ. Была сделана попытка создания единой теории адсорбционной хроматографии при использовании однородных адсорбентов и адсорбентов, характеризующихся дискретным распределением на их поверхности энергетически или структурно различающихся адсорбционных центров [264, 360—363]. Подвижной фазой может являться газ, жидкость или сверхкритический флюид.

Развитие метода СКФХ подтверждает представление о хроматографическом разделении как о едином процессе, реализующемся в широком спектре экспериментальных условий (ПФ — газ, флюид или жидкость). Хроматографическое разделение любых объектов может быть осуществлено с использованием одной и той же аппаратуры. Варьирование условий эксперимента (давления и температуры) позволяет выбрать эффективный путь для решения конкретной аналитической проблемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вигдергауз М.С., Гарусов А.В., Езрец В.А. и др. // Газовая хроматография с неидеальными элюентами. М.: Наука, 1980. С. 128.
2. Vigdergauz M.S. // Chromatographia. 1988. V. 25. P. 681.
3. Klesper E., Corwin A.H., Turner D.A. // J. Org. Chem. 1962. V. 27. P. 700.
4. Sie S.T., Rijnders G.W.A. // Separ. Sci. 1967. V. 2. P. 729.
5. Modern supercritical fluid chromatography / Ed. White C.M. Heidelberg: Alfred Huthig, 1988. 239 p.
6. Supercritical fluid extraction and chromatography. Techniques and application / Ed. Carpenter B.A., Sevenante M.R. London: Royal Soc. Chem., 1988. 253 p.
7. Multidimensional chromatography. Techniques and applications. Chromatographic science series / Ed. H.J. Cortes. N.Y.; Basel: Marcel Dekker, 1990. V. 50. 357 p.
8. Maeda T., Hobo T. // Бунсэки. 1988. № 5. С. 332.
9. White C.M., Houck R.K. // J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. 1986. V. 9. P. 4.
10. Saito M., Hondo T. // Юкагаку. 1986. Т. 35. С. 273.
11. Widmer H.M. // Mod. Supercrit. Fluid Chromatogr. / Ed. White C.M. Heidelberg: Alfred Huthig, 1988. P. 211.
12. Novotny M. // Microcolumn Separ.: Columns. Instrum. and Ancillary Techn. Amsterdam, 1985. P. 105.
13. Rokushika S. // Хэмэн. 1988. Т. 25. С. 92.
14. Калласорз Р., Пуннинг К., Сымер Т. // Учен. записки Тартусского гос. ун-та. Тарту. 1989. № 844. С. 93.
15. Pool C.F., Pool S.K. // Anal. chim. acta. 1989. V. 216. P. 109.
16. Smith R.D., Wright B.W., Yonker C.R. // Anal. Chem. 1988. V. 60. P. 1323.
17. Берёзкин В.Г., Кошечник М.А., Сорокина Е.Ю. и др. // Завод. лаборатория. 1989. Т. 55. С. 1.
18. Lochmuller C.H. // J. Chromatogr. Sci. 1987. V. 25. P. 583.
19. Saito M., Yamauchi Y. // Каракү Коракү. 1988. Т. 52. С. 498.
20. Leyendecker D., Leyendecker D. // GIT. 1987. B. 31. S. 920.
21. Eig W., Polster H.-J. // Mitteilungsbl. Chem. Ges. DDR. 1986. B. 33. S. 225.
22. Griffiths P.R. // Anal. Chem. V. 60. P. 593.
23. Schmitz F.P. // GIT. 1989. B. 33. S. 530.
24. Nurmela K., Rikkola M.-L. // Kemia-Kemi. 1987. V. 14. P. 1071.
25. Smith R.D., Wright B.W., Udseth H.R. // Adv. Capillary Chromatogr. Heidelberg e.a., 1986. P. 56.
26. Klesper E., Schmitz F.P. // J. Chromatogr. 1987. V. 402. P. 1—39.

27. Trummer I. // Proc. 2nd Int. Conf. Biochem. Separ. Keszthely, Oct. 2—7, 1988. 2nd IGBS: Full Pap. and Abstr. Budapest, 1988. P. 481.
28. Hawkos D.J. // Int. Labmate. 1987. V. 12. P. 15.
29. Poeck M. // Chem.-Techn. (BRD). 1987. B. 16. S. 134.
30. Widmer H.M. // Chimia. 1987. B. 41. S. 402.
31. Leyendecker D., Leyendecker D. // Lab. Prax. 1988. V. 12. P. 658.
32. Jusforques P., Perrut M. // Abstr. Pap. Pittsburg Conf. and Expo Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. New Orleans, 25 Febr. — 1 March, 1985. P. 542.
33. Novotny M., Springston S.R., Olesik S.V. et al. // Ibid. P. 535.
34. Hensley J.L., McNair H.M. // Ibid. P. 537.
35. Gere D.R. // Ibid. P. 534.
36. Perrut M. // Ibid. P. 540.
37. Richter B.E. // Abstr. Pap. Pittsburg Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City, March 10—14, 1986. P. 514.
38. Klesper E.G. // Ibid. P. 513.
39. Wright B.W., Yonker C.R., Kalinoski H.T. et al. // Ibid. P. 517.
40. Jusforquea P., Perrut M. // Ibid. P. 755.
41. Markides K.E., Johnson R.S., Tarbet B.J. et al. // Ibid. P. 746.
42. Cuthrie E.J. // Ibid. P. 747.
43. Lee M.L., Flieds S.M., Nishioka M. et al. // Ibid. P. 516.
44. Qerter R.U. // Ibid. P. 907.
45. Later D.W. // Ibid. P. 486.
46. Pentoney S.L., Shafer K.H., Griffiths P.R. et al. // Ibid. P. 473.
47. Beale S., Borra C., Andreolini F. et al. // Ibid. P. 900.
48. Jordan J.W., Taylor, Ashraf-Khorassani M. et al. // Ibid. P. 751.
49. Henioh J., Lee E. // Ibid. P. 518.
50. Chester T.L. // Ibid. P. 515.
51. Owens K.G., Reilly J.P. // Ibid. P. 753.
52. Brownlee R.G., Schwartz H.E., Lauer H.H. // Abstr. Pap. Pittsburg Conf. Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City, March 9—13, 1987. P. 1045.
53. Knopf F.C., Pang Tien-Hai, Dooley K.M. // Abstr. Pap. 194th ACS Nat. Meet. (Amer. Chem. Soc.). New Orleans, Aug. 30—Sept. 4, 1987. Washington, 1987. P. 486.
54. Pentoney S.L., Pariente G.J., Griffiths P.R. // Abstr. Pap. Pittsburg Conf. and Expo Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City, March 9—13, 1987. Pittsburg, 1987. P. 816.
55. Lauer H.H., Schwartz H.E., Barthel P.J. // Ibid. P. 1049.
56. Yang F.J., Later D., Richter B. et al. // Ibid. P. 1026.
57. Burkes J.J., Owens G.D., Lacey M.P. et al. // Ibid. P. 1046.
58. Richter B.E., Knowles D.E., Andersen M.A. et al. // Ibid. P. 1021.
59. Frasier J., McNair H., Cerruti L. // Ibid. P. 1024.
60. Henion J., Lee E., Hsu S.H. et al. // Ibid. P. 671.
61. Luffer D.R., David P.A., Selby M. et al. // Ibid. P. 1023.
62. Henion J., Lee E. // Ibid. P. 798.
63. Fujinari E.M., McNally M.E., Wheeler J.R. // Ibid. P. 815.
64. Yoclovich S., O'Neill S., Guthrie J. et al. // Pittsburg Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. New Orleans, Febr. 22—26. 1988. Pittsburg, 1988. P. 744.
65. Yoclovich S., O'Neill S., Guthrie J. et al. // Ibid. P. 278.
66. Moring S.E., Schwartz H.E., Barthel P.J. et al. // Ibid. P. 278.
67. Henion J., Lee E., McLaughlin L. et al. // Ibid. P. 307.
68. Kempfert K. // Ibid. P. 522.
69. Buchner J.D., Willoughby R.C., Ketkar S. // Ibid. P. 257.
70. Berry A.J., Games D.E., Mahatheeranont S. et al. // Ibid. P. 248.
71. Lee M.L., Huang E.C., Markides K.E. et al. // Ibid. P. 297.
72. Pinkston J.D., Owens G.D. // Ibid. P. 65.
73. McNally M.E., Wheeler J.R., Melander W.R. // Ibid. P. 420.
74. Griffiths P.R. // Ibid. P. 32.
75. Porter N.L., Richter B.E., Knowles D.E. et al. // Ibid. P. 160.
76. Moring S.E., Schwartz H.E., Barthel P.J. et al. // Ibid. P. 743.
77. Smith R.D., Jones H.K., Wright B.W. et al. // Ibid. P. 628.
78. Andersen M.R., Richter B.E. // Ibid. P. 160.
79. Bornhop D.J., Richter B.E., Later D.W. // Ibid. P. 72.
80. Skelton R.J., Markides K.E., Farnsworth P.B. et al. // Ibid. P. 399.
81. Williams G.P., Kumar M.L., Houck R.K. et al. // Ibid. P. 72.
82. Huang E.C., Jackson B.J., Markides K.E. et al. // Ibid. P. 1072.
83. Rudewicz P.J., Hurst J.W., Mylcreest I. // Ibid. P. 1074.
84. Khosah R.P. // Ibid. P. 232.
85. Trestianu S., Munari F., Mapelli P. et al. // Ibid. P. 595.
86. Roselli A.C., Houck R.K., Ravey R.M. // Ibid. P. 1065.

87. Pekay L.A., Olesik S.V. // *Ibid.* P. 1159.
88. Foreman W.T., Sievers R.E., Wenclawiak B. // *Ibid.* P. 1066.
89. Schwartz H.E., Mering S.E., Levvy J.M. et al. // *Ibid.* P. 597.
90. Skelton R.J., Markides K.E., Farnsworth P.B. et al. // *Ibid.* P. 1067.
91. Chang H.-C.K., Sumpter S.R., Markides K.E. et al. // *Ibid.* P. 749.
92. Wieboldt R.C., Adams G.E. // *Ibid.* P. 790.
93. Taylor L.T., Berger T., Dye J. // *Ibid.* P. 599.
94. Novotny M. // *Ibid.* P. 792.
95. Ashraf-Khorassani M., Taylor L.T. // *Ibid.* P. 1157.
96. Johansen N.S. // *Ibid.* P. 593.
97. Khosah R.P., Bryant H.A. // *Ibid.* P. 745.
98. Rosselli A.C., Pacholec F., Ravey R. // *Ibid.* P. 742.
99. Saunders C.W., Taylor L.T., Mulcahey L.J. // *Ibid.* P. 421.
100. Sexton E.D., Rule S.M. // *Ibid.* P. 1010.
101. Powley C.R. // *Ibid.* P. 539.
102. David P.A., Novotny M. // *Ibid.* P. 592.
103. Rouse C.A., Tarbet B.J., Jones K. et al. // *Ibid.* P. 746.
104. Huang E.C., Jackson B.J., Markides K.E. et al. // *Ibid.* P. 401.
105. Raynie D.E., Markides K.E., Lee M.L. // *Ibid.* P. 422.
106. King J.W., Eskins K., Friedrich J.P. et al. // *Ibid.* P. 596.
107. Campbell E.R., Richter B.E., Later D.W. // *Ibid.* P. 423.
108. Andersen M.R., Richter B.E. // *Ibid.* P. 425.
109. Porter N.L., Richter B.E., Knowles D.E. et al. // *Ibid.* P. 426.
110. Richter B.E., Porter N.L., Knowles D.E. et al. // *Ibid.* P. 424.
111. Yang F.J., Later D.W., Richter B.E. // *Ibid.* P. 741.
112. Bruijn E.A., Sandra P., David F. et al. // *Ibid.* P. 600.
113. Saito M., Yamauchi Y., Hondo et al. // *Ibid.* P. 1071.
114. Smith R.D., Wright B.W., Udseth H.R. // *Ibid.* P. 304.
115. Saunders C.W., Taylor L.T., Mulcahey L.J. // *Ibid.* P. 158.
116. Wheeler J.R., McNally M.E. // *Ibid.* P. 747.
117. Huber J.W., Eugelhart W.G., Egan R.W. // *Ibid.* P. 759.
118. Richter B.E., Porter N.L., Knowles D.E. et al. // *Ibid.* P. 159.
119. Hedrick J.L., Calvey E.M., Taylor L.T. // *Ibid.* P. 1068.
120. Kumar M.L., Ravey R.M., Rosselli A.C. // *Ibid.* P. 1070.
121. Jonson C.C., Jordan J.W., Skelton R.J. et al. // Abstr. Pap. Pittsburg Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. New Orleans, 25 Febr.—1 March, 1985. P. 538.
122. Hunger M.E., Fasching J.L. // *Ibid.* P. 657.
123. Kumar M.L., Wagner C.P., Ravey R.M. et al. // Abstr. Pap. Pittsburg Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City, March 10—14, 1986. P. 748.
124. Boparai A.S., Ettinger D.C., Schneider J.F. // *Ibid.* P. 337.
125. Calvey E.M., Thorpe Ch.W., Pohland A.E. et al. // *Ibid.* P. 750.
126. Ashraf-Khorassani M., Hellgeth J.W., Taylor L.T. // *Ibid.* P. 752.
127. Jinno K., Hoshino T., Honto T. et al. // *Ibid.* P. 844.
128. Berry V., Taylor L.T. // *Amer. Lab.* 1988. V. 20. P. 23.
129. Руденко Б.А., Байдароваева М.А., Азаева М.А. // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. С. 1191.
130. Pentony S.L., Shafer K.H., Griffiths P.R. // *Chromatogr. Sci.* 1986. V. 24. P. 230.
131. Smith R.D., Chapman E.G., Wright B.W. // *Anal. Chem.* 1985. V. 57. P. 2829.
132. Cousin J., Arpino P.J. // *Anal. Chem.* 1986. V. 58. P. 215.
133. Yonker C.R., Wright B.W., Petersen R.C. et al. // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 5526.
134. Guthrie E.J., Schwartz H.E. // *J. Chromatogr. Sci.* 1986. V. 24. P. 236.
135. Chester T.L., Innis D.P. // *J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1986. V. 9. P. 178.
136. Wright B.W., Smith R.D. // *Ibid.* 1986. V. 9. P. 73.
137. Proot M., Sandra P., Geeraert E. // *Ibid.* 1986. V. 9. P. 189.
138. Jackson Wm.P., Later D.W. // *Ibid.* 1986. V. 9. P. 175.
139. Markides K.E., Fields S.M., Lee M.L. // *J. Chromatogr. Sci.* 1986. V. 24. P. 254.
140. Deluca S.J., Voorhees K.J., Langworthy T.A. et al. // *J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1986. V. 9. P. 182.
141. Later D.W., Richter B.E., Knowles D.E. et al. // *J. Chromatogr. Sci.* 1986. V. 24. P. 249.
142. West W.R., Lee M.L. // *J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1986. V. 9. P. 161.
143. White C.M., Houck R.K. // *Ibid.* 1985. V. 8. P. 293.
144. Lafosse M., Dreux M., Morin-Alloy L. // *J. Chromatogr.* 1987. V. 404. P. 95.
145. Springston S.R., Novotny M. // *Anal. Chem.* 1986. V. 58. P. 2699—2704.
146. Foreman W.T., Sievers R.E., Wenclawiak B.W. // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1988. B. 330. S. 231.
147. Hawthorne S.B., Miller D.J. // *Ibid.* 1988. B. 330. S. 235.
148. Wheeler J.R., McNally M.E. // *Ibid.* 1988. B. 330. S. 237.
149. Bradshaw J.S., Aggarwal S.K., Rouse C.A. et al. // *J. Chromatogr.* 1987. V. 405. P. 169.

150. Pentoney S.L., Giorgetti A., Griffiths P.R. // *J. Chromatogr. Sci.* 1987. V. 25. P. 93.
151. Chester T.L., Innus D.P. // *J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1986. V. 9. P. 209.
152. Holzer G., Deluca S., Voorhees K.J. // *Ibid.* 1985. V. 8. P. 528.
153. Holzer G., Zalkow L.H., Asibal C.F. // *J. Chromatogr.* 1987. V. 400. P. 317—322.
154. Fields S.M., Lee M.L. // *J. Chromatogr.* 1985. V. 349. P. 305.
155. Ruffing F.-J., Lux J.A., Roeder W. et al. // *Chromatographia.* 1988. V. 26. P. 19.
156. Anton K., Menes R., Widwer H.M. // *Ibid.* 1988. V. 26. P. 221.
157. Schwartz H.E., Barthel P.J., Moring S.E. et al. // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1988. B. 330. S. 204.
158. Later D.W., Richter B.E., Felix W.D. et al. // *Amer. Lab.* 19486. V. 18. P. 108.
159. Fields S.M., Markides K.E., Lee M.L. // *J. Chromatogr.* 1987. V. 406. P. 223.
160. Bartle K.D., Barker I.K., Clifford A.A. et al. // *Anal. Prog.* 1987. V. 24. P. 229.
161. Wiaboldt D., Adams G. // *Int. Labmate.* 1987. V. 12. P. 11.
162. Rose M.E. // *Mass Spectrom.* London. 1987. V. 9. P. 264.
163. Fields S.M., Markides K.E., Lee M.L. // *Anal. Chem.* 1988. V. 60. P. 802.
164. Knowles D.E., Nixon L., Campbell E.R. et al. // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1988. B. 330. S. 225.
165. Wenclawiak B.W. // *Ibid.* 1988. B. 330. S. 218.
166. Roder W., Ruffing F.-J., Schomburg G. et al. // *J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1987. V. 10. P. 665.
167. Luffer D.R., Galante L.J., David P.A. et al. // *Anal. Chem.* 1988. V. 60. P. 1365.
168. Galante L.J., Selby M., Luffer D.R. et al. // *Anal. Chem.* 1988. V. 60. P. 1370.
169. Douse J.M.F. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 445. P. 244.
170. Bliilie A.L., Greibrokk T. // *J. Chromatogr.* 1985. V. 349. P. 317.
171. Gemmel B., Lorenschat B., Schmitz F.P. // *Chromatographia.* 1989. V. 27. P. 605.
172. Levy J.M., Ritchey W.M. // *J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1985. V. 8. P. 503.
173. Christensen R.G. // *Ibid.* 1985. V. 8. P. 824.
174. Sugama K., Saito M., Hondo T. et al. // *J. Chromatogr.* 1985. V. 332. P. 107.
175. Mowrier P., Caude M., Rosset R. // *Analisis.* 1985. V. 13. P. 299.
176. Leyendecker D., Schmitz F.P., Leyendecker D. et al. // *J. Chromatogr.* 1985. V. 321. P. 273.
177. Lundanes E., Greibrokk T. // *Ibid.* 1985. V. 349. P. 439.
178. Norris T.A., Rawdon M.G. // *Anal. Chem.* 1984. V. 56. P. 1767.
179. Mowrier P.A., Eliot E., Caude M.H. et al. // *Anal. Chem.* 1985. V. 57. P. 2819.
180. Crowther J.B., Henion J.D. // *Ibid.* 1985. V. 57. P. 2716.
181. Chester T.L., Innis D.P., Ovens G.D. // *Ibid.* 1985. V. 57. P. 2243.
182. Takeuchi T., Hashimoto Y., Ishii D. // *J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem.* 1986. P. 965.
183. Berry A.J., Games D.E., Perkins J.R. // *J. Chromatogr.* 1986. V. 363. P. 147.
184. Lundanes E., Iversen B., Greibrokk T. // *Ibid.* 1986. V. 366. P. 391.
185. Shafer K.H., Pentoney S.L., Griffiths P.R. // *Anal. Chem.* 1986. V. 58. P. 58.
186. Schwartz H.E., Bownlee R.C. // *J. Chromatogr.* 1986. V. 353. P. 77.
187. Schmitz F.P. // *Ibid.* 1986. V. 356. P. 261.
188. Hawthorne S.B., Miller D.J. // *J. Chromatogr. Sci.* 1986. V. 24. P. 258.
189. French S.B., Novotny M. // *Anal. Chem.* 1986. V. 58. P. 164.
190. Raynor M.W., Shilstone G.F., Bartle K.D. et al. // *J. High Resolut. Chromatogr.* 1989. V. 12. P. 300.
191. Healy M.A., Poliakoff M., Turner J.J. // *Pittsburg Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.* New Orleans. Febr. 22—26, 1988, Pittsburg, 1988. P. 1092.
192. Campbell R.M., Lee M.L. // *Anal. Chem.* 1986. V. 58. P. 2247.
193. Jordan J.W., Taylor L.T. // *J. Chromatogr. Sci.* 1986. V. 24. P. 82.
194. Hara S., Dabashi A., Kinoshita K. et al. // *J. Chromatogr.* 1986. V. 371. P. 153.
195. Pentoney S.L., Shafer K.H., Griffiths R.P. // *J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1986. V. 9. P. 168.
196. Levy J.M., Ritchey W.M. // *J. Chromatogr. Sci.* 1986. V. 24. P. 242.
197. Leyendecker D., Leyendecker D., Schmitz F.P. et al. // *J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1986. V. 9. P. 525.
198. Hara S., Dobashi A., Hondo T. et al. // *Ibid.* 1986. V. 9. P. 249.
199. Nashioka M., Whiting D.G., Campbell R.M. et al. // *Anal. Chem.* 1986. V. 58. P. 2251.
200. Schoenmakers P.J., Verhoeven C.C.J.G., Van den Bogaert H.M. // *J. Chromatogr.* 1986. V. 371. P. 121.
201. Wilsch A., Schneider G.M. // *Ibid.* 1986. V. 357. P. 239.
202. Hawthorne S.B., Miller D.J. // *Anal. Chem.* 1987. V. 59. P. 1705.
203. Hirata Y., Nakata F., Murata S. // *Chromatographia.* 1987. V. 23. P. 633.
204. Jinno K., Kuwajima M. // *Chromatographia.* 1987. V. 23. P. 631.
205. Hawthorne S.B., Miller D.J. // *Abstr. Pap. 194th ACS Nat. Meet. (Amer. Chem. Soc.)* New Orleans, Aug. 30—Sept. 4, 1987. P. 119.
206. Schmitz F.P., Klesper E. // *J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1987. V. 10. P. 519.
207. Schneiderman M.A., Sharma A.K., Locke D.C. // *J. Chromatogr.* 1987. V. 409. P. 343.
208. Takeuchi T., Niwa T., Ishii D. // *Chromatographia.* 1987. V. 23. P. 929.
209. Macaudiere P., Caude M., Rosser R. et al. // *J. Chromatogr.* 1987. V. 405. P. 135.
210. Fujimoto C., Yoshida H., Jinno K. // *Ibid.* 1987. V. 411. P. 213.
211. Gunderson J.J., Myers M.N., Giddings J.C. // *Anal. Chem.* 1987. V. 59. P. 23.

212. Sanagi M.M., Smith R.M. // *Anal. Proc.* 1987. V. 24. P. 304.
213. Wright B.W., Frye S.R., McMinn D.C. et al. // *Anal. Chem.* 1987. V. 59. P. 640.
214. Schmitz F.P. // *J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1987. V. 10. P. 650.
215. Goaters S.R., Zabryskie N.A., Simones J.K. et al. // *Anal. Chem.* 1987. V. 59. P. 2927.
216. Carraud P., Thiebaut D., Caude M. et al. // *J. Chromatogr. Sci.* 1987. V. 25. P. 395.
217. Thiebaut D., Caude M., Rosset R. // *Analusis.* 1987. V. 15. P. 528.
218. Takeuchi T., Hashimoto Y., Ishii D. // *J. Chromatogr.* 1987. V. 402. P. 328.
219. Levy J.M., Ritchey W.M. // *J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1987. V. 10. P. 493.
220. Wright B.W., Wright C.W., Gale R.W. et al. // *Anal. Chem.* 1987. V. 59. P. 38.
221. Lee E.D., Hsu S.H., Hemon J.D. // *Anal. Chem.* 1988. V. 60. P. 1990.
222. Barthle K.D., Clifford A.A., Kithnji J.P. et al. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 1988. V. 84. P. 4487.
223. Kiyakatsu J., Sakae N. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 455. P. 29.
224. Gemmel B., Schmitz F.P., Klesper E. // *Ibid.* 1988. V. 455. P. 17.
225. McNally M.E.P., Wheeler J.R. // *Ibid.* 1988. V. 447. P. 53.
226. Takeuchi T., Niwa T., Ishii D. // *Chromatographia.* 1988. V. 25. P. 332.
227. Пунинъ К., Сымер Т., Трумел А. // *Изв. АН ЭССР. Химия.* 1988. Т. 37. С. 72.
228. Engelhart W.C., Cargur A.C. // *Amer. Lab.* 1988. V. 20. P. 30.
229. Funazukuri T., Yokoi S., Wakao N. // *Fuel.* 1988. V. 67. P. 10.
230. Schwartz H.E. // *J. Chromatogr. Sci.* 1988. V. 26. P. 275.
231. Eatherton R.J., Morrissey M.A., Hill H.H. // *Anal. Chem.* 1988. V. 60. P. 2240.
232. Schmidt S., Blomberg L.G., Campbell E.R. // *Chromatographia.* 1988. V. 25. P. 775.
233. Ashraf-Khorassani M., Taylor L.T. // *J. Chromatogr. Sci.* 1988. V. 26. P. 331.
234. Macaudiere P., Caude M., Rosset R. et al. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 450. P. 255.
235. Wieboldt R.C., Rosenthal R.J. // *Mikrochim. acta.* 1988. V. 2. P. 203.
236. Balsevich J., Hogge L.R., Berry A.J. et al. // *J. Natur. Prod.* 1988. V. 51. P. 1173.
237. David P.A., Novotny M. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 452. P. 623.
238. Borra D.C., Rousseau M.D. // *Spectra-2000.* 1988. V. 16. P. 44.
239. Huang E.C., Jackson B.J., Markides K.E. et al. // *Anal. Chem.* 1988. V. 60. P. 2715.
240. Wheeler J.R., McNally M.E. // *J. Chromatogr.* 1987. V. 410. P. 443.
241. Campbell R.M., Djerdjevic N.M., Markides K.E. et al. // *Anal. Chem.* 1988. V. 60. P. 356.
242. Geiser P.R. // *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 1988. V. 65. P. 542.
243. Nomura A., Yamada J., Tsunoda K.-I. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 448. P. 87.
244. Hawthorne S.B., Miller D.J., Krieger M.S. // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1988. B. 330. S. 211.
245. Klesper E. // *Ibid.* 1988. B. 330. S. 200.
246. Chang H.-C.K., Markides K.E., Bradshaw J.S. et al. // *J. Chromatogr. Sci.* 1988. V. 26. P. 280.
247. Steuer W., Schindler M., Schill C. et al. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 447. P. 287.
248. Huau J., Tinet C. // *Spectra-2000.* 1988. V. 16. P. 49.
249. Lee M.L., Djordjevic N., Markides K.E. // *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1988. V. 93. P. 409.
250. Anton K., Pericles N., Fields S.M. et al. // *Chromatographia.* 1988. V. 26. P. 224.
251. Jahn K.R., Wenclawiak B.W. // *Fresenius Z. anal. Chem.* 1988. B. 330. S. 243.
252. Schmitz P.P., Gemmel B. // *Ibid.* 1988. B. 330. S. 216.
253. Sim P.G., Elson C.M., Quilliam I.A. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 445. P. 239.
254. Sigiya K., Saito M. // *Ibid.* 1988. V. 442. P. 121.
255. Kalinoski H.T., Smith R.D. // *Anal. Chem.* 1988. V. 60. P. 529.
256. Raynon M.W., Bartle K.D., Davies I.L. et al. // *Ibid.* 1988. V. 60. P. 427.
257. Hawthorne S.B., Krieger M.S., Müller D.J. // *Ibid.* 1988. V. 60. P. 472.
258. Geiser F.O., Yoclovich S.G., Lurcott S.M. et al. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 459. P. 173.
259. Reinhold V.N., Sheeley D.M., Kuei J. et al. // *Anal. Chem.* 1988. V. 60. P. 2719.
260. Kumur M.L., Houck R.K., Winwood H.R. // *Spectra-2000.* 1988. V. 16. P. 47.
261. McNally M.E.P., Wheeler J.R. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 435. P. 63.
262. Smith R.M., Sanagi M.M. // *Chromatographia.* 1988. V. 26. P. 77.
263. Jahn K.R., Wenclawiak B. // *Ibid.* 1988. V. 26. P. 345.
264. Martire D.E. // *J. Chromatogr.* 1989. V. 471. P. 71.
265. Raynor M.W., Kithnji J.P., Bartle K.D. et al. // *J. Chromatogr.* 1989. V. 467. P. 292.
266. Ashraf-Khorassani M., Taylor L.T., Henry R.A. // *Anal. Chem.* 1988. V. 60. P. 1529.
267. Richard H., Caude M., Sassiat P. et al. // *Analusis.* 1988. V. 16. P. 131.
268. Wieboldt R.C., Adams C.E., Later D.W. // *Anal. Chem.* 1988. V. 60. P. 2422.
269. Schoenmakers P.J., Uunk L.G.M. // *Chromatographia.* 1987. V. 24. P. 51.
270. Pinkston J.D., Owens G.D., Petit E. // *Anal. Chem.* 1989. V. 61. P. 775.
271. Ashraf-Khorassani M., Taylor L.T. // *J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1989. V. 12. P. 40.
272. Niesson W.M.A., Kraa M.A.G., Verheij E.R. et al. // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1989. V. 3. P. 1.
273. Phillips J.H., Rodey R. // *J. Chromatogr.* 1989. V. 465. P. 177.
274. Hawthorne S., Krieger M.S., Miller D.J. // *Anal. Chem.* 1989. V. 61. P. 735.
275. Schäfer K., Baumann W. // *Fresenius Z. anal. Chem.* 1989. B. 332. S. 884.
276. Ashraf-Khorassani M., Taylor L.T. // *Anal. Chem.* 1989. V. 61. P. 145.
277. Griest W.H., Guzman C., Dekker M. // *J. Chromatogr.* 1989. V. 467. P. 423.

278. Veuthey J.L., Caude M., Rosset R. // *Chromatographia*. 1989. V. 27. P. 105.
279. Nizery D., Thiebaut D., Caude M. et al. // *J. Chromatogr.* 1989. V. 467. P. 49.
280. Shah S., Ashraf-Khorassani M., Taylor L.T. // *Chromatographia*. 1989. V. 27. P. 441.
281. Lohleit M., Bächmann K. // *Fresenius Z. anal. Chem.* 1989. B. 333. S. 717.
282. Kallio H., Laakso P., Huopalahti R. et al. // *Anal. Chem.* 1989. V. 61. P. 698.
283. Jeff H., Barrie M. // *Int. Labmate*. 1989. V. 14. P. P. 35.
284. Saito M., Yamauchi Y., Ihomata K. et al. // *J. Chromatogr. Sci.* 1989. V. 27. P. 79.
285. Niessen W.M.A., Hoeven R.A.M., Kraa M.A.G. et al. // *J. Chromatogr.* 1989. V. 474. P. 113.
286. Foreman W.T., Shellum C.L., Birks J.W. et al. // *Ibid.* 1989. V. 465. P. 23.
287. Morin P., Richard H. // *Ibid.* 1989. V. 464. P. 125.
288. Pinkston J.D., Bowling D.J., Delaney T.E. // *Ibid.* 1989. V. 474. P. 97.
289. Berger T.A., Deye J.F., Ashraf-Khorassani M. et al. // *J. Chromatogr. Sci.* 1989. V. 27. P. 105.
290. David P.A., Novotny M. // *J. Chromatogr.* 1989. V. 461. P. 111.
291. Olesik S.V., Pekay L.A., Paliwoda E.A. // *Anal. Chem.* 1989. V. 61. P. 58.
292. Hawthorne S.B., Miller D.J. // *J. Chromatogr.* 1989. V. 468. P. 115.
293. Ramsey E.D., Perkins J.R., Gamer D.E. et al. // *Ibid.* 1989. V. 464. P. 353.
294. Raynie D.E., Markides K.E., Lee M.L. et al. // *Anal. Chem.* 1989. V. 61. P. 1178.
295. Rosselli A.C., Boyer D.S., Houck R.K. // *J. Chromatogr.* 1989. V. 465. P. 11.
296. Borra C., Andreolini F., Novotny M. // *Anal. Chem.* 1989. V. 61. P. 1208.
297. Fields S.M., Grether H.-J., Grolimund K. // *J. Chromatogr.* 1989. V. 472. P. 175.
298. Bohm M., Umland F., Wenclawiak B. // *Ibid.* 1989. V. 465. P. 17.
299. Fuhr B.J., Holloway L.R., Reichert C. // *Abstr. Pap. 194th ACS Nat. Meet. (Amer. Chem. Soc.). New Orleans. Aug. 30—Sept. 4, 1987. Washington, 1987. P. 491.*
300. Ashraf-Khorassani M., Taylor L.T. // *Abstr. Pap. Pittsburg Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City, March 9—13, 1987. Pittsburg, 1987. P. 819.*
301. Jinno K., Fujimoto C. // *Ibid.* P. 799.
302. Weeler J.R., McNally M.E. // *Ibid.* P. 1050.
303. Brown B.O., Kishbaugh A.J., Paulaitis M.E. // *Fluid Phase Equil.* 1987. V. 36. P. 247.
304. Zipsky S.R., Duffy M.L. // *L.C. and G.C.* 1986. V. 4. P. 898.
305. Hensley J.L., McNair H.M. // *J. Liquid Chromatogr.* 1986. V. 9. P. 1955.
306. Pariente C.L., Griffiths P.R. // *Mod. Supercrit. Fluid Chromatogr. / Ed. White C. Heidelberg: Alfred Huthig, 1988. P. 81.*
307. Fields S.M., Grolimund K. // *J. Chromatogr.* 1989. V. 472. P. 197.
308. Onuska F.J., Terry K.A. // *J. High Resolut. Chromatogr.* 1989. V. 12. P. 357.
309. Raynie D.E., Fields S.M., Djordjevic M.M. et al. // *J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1989. V. 12. P. 51.
310. Schwartz H.E., Barthel P.J., Moring S.E. // *Ibid.* 1987. V. 10. P. 668.
311. Fulton I.L., Smith R.D. // *J. Phys. Chem.* 1988. V. 92. P. 2903.
312. Woodruff J.L., Olesik S.V. // *Pittsburg Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. New Orleans, Febr. 22—26, 1988. Pittsburg, 1988. P. 1158.*
313. Olesik S.V., Kih Huy Soon // *Abstr. Pap. Pittsburg Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City, March 9—13, 1987. Pittsburg, 1987. P. 1048.*
314. Blitz I.P., Fulton I.L., Smith R.D. // *J. Phys. Chem.* 1988. V. 92. P. 2708.
315. Лобачев А.Л., Платонов И.А., Лобачева И.В. и др. // *X Всесоюз. конф. по газовой хроматографии. Тез. докл. Казань, 1991. С. 104.*
316. Ogden M.W., McNair H.M. // *J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1985. V. 8. P. 816.
317. Tarbet B.J., Bradshaw J.S., Jonsson D.F. et al. // *J. Chromatogr.* 1989. V. 473. P. 103.
318. Yonker C.R., Smith R.D. // *Anal. Chem.* 1989. V. 61. P. 1348.
319. Yonker C.R., Smith R.D. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 459. P. 183.
320. Selim M.I., Strubinger J.R. // *Fresenius Z. anal. Chem.* 1988. B. 330. S. 246.
321. Strubinger J.R., Selim M.I. // *J. Chromatogr. Sci.* 1988. V. 26. P. 579.
322. Woolley C.L., Markides K.E., Lee M.L. et al. // *Abstr. Pap. Pittsburg Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City, March 9—13, 1987. Pittsburg, 1987. P. 459.*
323. Lee M.L., Fields S.M., Kuei J.C. et al. // *Ibid.* P. 818.
324. Hensley J.L., Turner K.A., McNair H.M. // *Abstr. Pap. Pittsburg Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City, March 10—14, 1986. Pittsburg, 1986. P. 749.*
325. Gere D.R., Houck R.K., Pacholec F. et al. // *Fresenius Z. anal. Chem.* 1988. B. 330. S. 222.
326. Leyendecker D., Leyendecker D. // *GIT.* 1988. B. 32. S. 790.
327. Knowles D.E., Richer B.E., Wygant M.B. et al. // *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.* 1988. V. 71. P. 451.
328. Pacholec F., White C.M., Boyer D.S. et al. // *Abstr. Pap. Pittsburg Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City, March 9—13, 1987. Pittsburg, 1987. P. 813.*
329. Wright B.W., Smith R.D. // *Mod. Supercrit. Fluid Chromatogr. / Ed. White C.W. Heidelberg: Alfred Huthig, 1988. P. 189.*
330. Smith R.D., Fulton J.J., Petersen R.C. et al. // *Anal. Chem.* 1986. V. 58. P. 2057.
331. Berger T.A., Toney C. // *J. Chromatogr.* 1989. V. 465. P. 157.
332. Bruno A.E., Gassmann E., Pericles N. et al. // *Anal. Chem.* 1989. V. 61. P. 876.

333. Zaugg S.D., Deluca S.J., Holzer G.U. et al. // J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. 1987. V. 10. P. 100.
334. Рафаэльсон А.Э., Романов Ф.И., Смирнова А.И. и др. // Науч. аппаратура. 1988. Т. 3. С. 3.
335. Woorheer K.J., Zaugg S.D., Deluca S.J. et al. // Mod. Supercrit. Fluid Chromatogr. / Ed. White C.M. Heidelberg: Alfred Huthig, 1988. P. 59.
336. Berry A.J., Gauder D.E., Hughes S.Y. et al. // Kemia-Kemi, 1988. V. 15. P. 1015.
337. Laude D.A., Pentoney S.L., Griffiths P.R. et al. // Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 2283.
338. Games D.E., Berry A.J., Mylchreest I.C. et al. // Anal. Proc. 1987. V. 24. P. 371.
339. Markides K.E., Lee E.D., Bolick R. et al. // Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 740.
340. Morin Ph., Caude M., Richard H. et al. // Chromatographia. 1986. V. 21. P. 529.
341. Shah S., Ashraf-Khorassani M., Taylor L.T. // Ibid. 1988. V. 25. P. 631.
342. Lochmuller C.H., Mink L.P. // J. Chromatogr. 1987. V. 409. P. 55.
343. Skelton R.J., Markides K.E., Farnsworth P.B. et al. // ICP Inf. Newslett. 1988. V. 14. P. 38.
344. Аборнев С.И., Сидельников В.Н. // Научное приборостроение. Физика аналит. приборов. Л.: Наука, 1989. С. 56.
345. Michael A.C., Wightman R.M. // Anal. Chem. 1989. V. 61. P. 270.
346. Hill H.H., Morrissey S., Morrissey M. // Mod. Supercrit. Fluid Chromatogr. / Ed. White C.M. Heidelberg: Alfred Huthig, 1988. P. 95.
347. Rokushika S., Hatano H., Hill H.H. // Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 8.
348. Allen L.A., Glass T.E., Dorn H.C. // Ibid. 1988. V. 60. P. 390.
349. Bornhop D.J., Schmidt S., Porter N.L. // J. Chromatogr. 1988. V. 459. P. 193.
350. Simpson R.C., Gant J.R., Brown P.R. // Ibid. 1986. V. 371. P. 109.
351. Wright B.W., Kalinoski H.T., Smith R.D. // Anal. Chem. 1985. V. 57. P. 2823.
352. Jinno K., Saito M., Hondo T. et al. // J. Chromatogr. 1985. V. 332. P. 107.
353. Yonker C.R., Smith R.D. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 1664.
354. Long J., Wang R., Fan Y. // J. Chem. Ind. Eng. 1988. P. 190.
355. Chester T.L., Innis D.P. // J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. 1985. V. 8. P. 561.
356. Bruno T.J. // J. Res. Inst. Stand. and Technol. 1989. V. 94. P. 105.
357. Funasukuri T., Hachisu S., Wakao N. // Anal. Chem. 1989. V. 61. P. 118.
358. Kopner A., Hamm A., Ellert J. et al. // Chem. Eng. Sci. 1987. V. 42. P. 2213.
359. Wilsch A. Diss. Dokt. Naturwiss Abt. Chem. Ruhr-Univ., Bochum, 1985. 180 S.
360. Yonker C.R., Smith R.D. // J. Chromatogr. 1986. V. 351. P. 211.
361. Martire D.E. // J. Chromatogr. 1989. V. 461. P. 165.
362. Martire D.E. // J. Liquid. Chromatogr. 1988. V. 11. P. 1779.
363. Martire D.E. // Ibid. 1987. V. 10. P. 1569.
364. Martire D.E. // J. Chromatogr. 1988. V. 452. P. 17.

CHROMATOGRAPHY IN THE UPPER CRITICAL FLUID STREAM

Vigdergauz M.S., Lobachjov A.L., Lobachjova I.V., Platonov I.A.

Peculiarities of the upper critical fluid chromatography have been examined. The short historical information on the method development has been covered. Information relating the application of the mentioned chromatography when analysing the compounds of various nature has been given in the table type. The role of the fixed and mobile phase in the separation process as well as the technique and method's application in course of physico-chemical research have been discussed.

The bibliography includes 364 references.