

УДК 543.544

## ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ ЭЛЮЕНТА

*M. C. Вигдергауз и B. I. Семкин*

Рассмотрено влияние давления на эффективность хроматографической колонки и селективность неподвижной фазы. Показана роль градиентов давления вдоль колонки. Обсуждена возможность резкого повышения эффективности путем турбулизации потока газа-носителя. Особое внимание уделено использованию элюентов при сверхкритических условиях, что обеспечивает миграцию вдоль колонки нелетучих соединений с молекулярным весом до 400 000.

Показаны возможности хроматографического изучения неидеальности газовой фазы, в частности, определения вторых смешанных виримальных коэффициентов в уравнении газового состояния и поправок на неидеальность, вводимых при определении коэффициентов активности веществ в растворах.

Библиография — 115 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1973
II. Влияние давления на эффективность хроматографической колонки . . . . .	1075
III. Влияние неидеальности газовой фазы на удерживание сорбатов в хроматографической колонке . . . . .	1079
IV. Определение физико-химических характеристик веществ методом газовой хроматографии при повышенном давлении . . . . .	1089

### I. ВВЕДЕНИЕ

Выдающиеся успехи аналитической газовой хроматографии, достигнутые с 1958 г., были связаны, в основном, с использованием капиллярных колонок<sup>1</sup> и высокочувствительных детекторов ионизационного типа<sup>2, 3</sup>. Это позволило сделать газовую хроматографию универсальным методом анализа сложных смесей органических и неорганических соединений, начиная от легких газов и кончая веществами с давлением насыщенного пара при температуре опыта порядка тысячных долей  $\text{мм рт. ст.}$ <sup>4</sup>. Чувствительность детектирующих устройств достигла уровня  $10^{-7}$ — $10^{-8} \text{ мг}$ , что позволило уменьшить размер анализируемой пробы до  $10^{-2}$ — $10^{-4} \text{ мг}$ <sup>5</sup>. Обычной стала эффективность капиллярных колонок, измеряемая сотнями тысяч теоретических тарелок<sup>6, 7</sup> и обеспечивающая в ряде случаев разделение конформационных изомеров<sup>8</sup>, а также изучение изотопных эффектов<sup>9</sup>. Появилась возможность сократить цикл анализа настолько, что для разделения смесей легких углеводородных газов потребовалось время, измеряемое лишь секундами<sup>10, 11</sup>.

Поскольку все эти возможности газовой хроматографии отвечали актуальным потребностям науки и практики, их реализация применительно к самым различным органическим и неорганическим объектам была осуществлена очень быстро, в связи с чем появилась необходимость дальнейшего развития аналитической хроматографии с целью получения возможности анализа высокомолекулярных соединений, а также малоустойчивых веществ (без применения реакционной хроматографии).

Совершенно естественно, что расширение объектов хроматографического разделения в сторону высокомолекулярных веществ может быть осуществлено путем существенного уменьшения коэффициентов распределения сорбатов.

Именно в этом направлении и шло развитие газовой хроматографии, основными этапами которого были переход к газо-жидкостной хроматографии, уменьшение степени пропитки носителя неподвижной фазой, переход к капиллярной хроматографии, программирование температуры колонки и использование слабых адсорбентов. Действительно, величина частного коэффициента Генри (отношение емкостей неподвижной и подвижной фаз):

$$\Gamma^1 = \frac{t_R}{t_0} - 1 = \frac{c_c \chi_1}{c_r \chi} \quad (1)$$

связана с временем удерживания сорбата  $t_R$  ( $t_0$  — время удерживания несорбирующегося вещества), определяется значениями концентрации сорбата в газовой  $c_r$  и сорбционной  $c_c$  фазах и отношением объемов  $\chi$  и  $\chi_1$ , занимаемых этими фазами в колонке.

Так, переход к газо-жидкостной хроматографии и слабым адсорбентам, а также к программированию температуры отвечает уменьшению величины  $c_c$ , использование колонок с малым процентом пропитки — капиллярных колонок — уменьшению  $\chi_1$  и увеличению  $\chi$ .

Дальнейшее уменьшение коэффициентов распределения с тем, чтобы они практически не зависели от давления пара сорбатов, может быть осуществлено путем повышения растворимости сорбатов в подвижной фазе. С этой целью в качестве элюентов используются либо газы при повышенном давлении, либо жидкости.

Первая работа в области газовой хроматографии при давлении выше 100 атм принадлежит Клесперу и др.<sup>12</sup>, которым удалось разделить смесь порфиринов. Дальнейшие исследования Гиддингса и др.<sup>13-15</sup>, а также Сая и др.<sup>16-18</sup> показали возможность анализировать с помощью газовой хроматографии многоядерную ароматику, полимеры с молекулярными весами до 400 000 и ряд других высокомолекулярных соединений.

Как указано Гиддингсом<sup>15</sup>, газовая хроматография при высоких давлениях имеет три основных преимущества перед жидкостной хроматографией: 1) возможность регулирования коэффициента распределения сорбатов между неподвижной и подвижной фазами — в широких пределах путем изменения давления; 2) меньшая продолжительность анализа вследствие меньшей вязкости подвижной фазы и большего значения коэффициента диффузии сорбатов; 3) возможность использования высокочувствительных детекторов, применяемых в газовой хроматографии.

Повышение давления в колонке оказывает влияние как на время анализа, так и на селективность колонки и ее эффективность и поэтому давление является одним из основных факторов, определяющих быстродействие колонки.

Коэффициент быстродействия<sup>19, 20</sup>

$$\lambda = \frac{n_k \cdot K^2}{t} \sim k_e \left( \frac{\Gamma'}{\Gamma' + 1} \right)^2 \cdot \frac{n}{t} \quad (2)$$

где  $n_k$  — число пиков на хроматограмме,  $K$  — степень разделения наихудшим образом разделяемой пары,  $t$  — время анализа,  $k_e$  — коэффициент селективности сорбата,  $n$  — число теоретических тарелок,

$\Gamma' = \Gamma \frac{k_c}{\alpha}$  — частный коэффициент Генри (среднее значение для компонентов наихудшим образом разделяемой пары),  $\Gamma$  — истинный коэффициент Генри (отношение концентраций сорбата, выраженных в г/мл, в неподвижной и подвижной фазах). Действительно, так как величина  $k_c$  определяется значением коэффициента  $\Gamma$  для компонентов наихудшим образом разделяемой пары, а величина  $t$  — коэффициентом  $\Gamma$  наиболее сильно сорбирующегося компонента смеси, все факторы правой части соотношения (2) связаны с природой элюента и его давлением.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению этих зависимостей, а также практических возможностей хроматографического анализа, проводимого при повышенном давлении.

Наряду с существенным прогрессом в области аналитической хроматографии повышение давления создает дополнительные возможности и при неаналитическом применении газовой хроматографии. Сюда следует отнести методы изучения неидеальности газовой фазы, определения констант фазовых равновесий в многокомпонентных системах и т. д., что также рассматривается ниже.

## II. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ

Зависимость эффективности колонки от давления в тех случаях, когда последнее не превышает 5 атм и, таким образом, не сказываются эффекты неидеальности газовой фазы, рассмотрена в работах<sup>21-34</sup>. Если считать, что динамическая вязкость газа-носителя, а также проницаемость колонки не зависят от давления и допустить наличие ламинарного режима, то квадрат ширины полосы анализируемого компонента

$$\sigma_{ct}^2 = \int_0^L H \left( \frac{P}{P_0} \right)^2 dx \quad (3)$$

( $H$  — высота, эквивалентная теоретической тарелке, в том сечении колонки, где давление равно  $P$ ;  $P_0$  — давление на выходе из колонки) определяется как:

$$\sigma_{ct}^2 = L \left( A + \frac{B}{\bar{\alpha}} + E \bar{P} \bar{\alpha} + C_2 \bar{P}^{0.5} \bar{\alpha}^{0.5} \right) \frac{1}{\chi^2} + L C_1 \bar{\alpha} \cdot \frac{1}{j^2} \quad (4)$$

Здесь  $\sigma_{ct}$  — среднее стандартное отклонение (половина ширины пика на высоте, равной  $1/\sqrt{e}$  высоты максимума) на слое сорбента в момент элюирования зоны,  $L$  — длина колонки,  $A$  — член вихревой диффузии в уравнении для высоты, эквивалентной теоретической тарелке,  $B$  — член молекулярной диффузии,  $E$  — соответствует вкладам стеночного эффекта, внешней диффузии слабо сорбирующихся веществ и динамической диффузии,  $C_2$  — член внешне-диффузационной массопередачи (в интерпретации Жуховицкого и Туркельтауба<sup>35</sup>),  $C_1$  — член внутренне-диффузационной массопередачи,  $\bar{P}$  — среднее давление в колонке,  $\bar{\alpha}$  — средняя линейная скорость газа-носителя,

$$\chi = \sqrt{\frac{2}{(P_1/P_0)^2 + 1}}, \quad j = \frac{3}{2} \frac{(P_1/P_0)^2 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1},$$

$P_1$  — давление на входе в колонку,  $P_0$  — давление на выходе из колонки.

При давлениях, измеряемых сотнями атмосфер, когда газ значительно отклоняется от идеальности и ни вязкость его, ни произ-

ведение  $Pa$ , ни коэффициент распределения сорбата не являются постоянными по длине колонки, интегрирование уравнения (3) приведет к весьма сложным соотношениям<sup>36</sup>.

Значения факторов  $\chi$  и  $j$  весьма близки друг к другу, отношение  $j^2/\chi^2$  не превышает  $9/8$ . Отсюда был сделан вывод<sup>33</sup>, что эффективность колонки практически не зависит от перепада давлений, а определяется лишь влиянием среднего давления в колонке. Действительно, если лимитирующим процессом размытия считать внутреннюю диффузию, то число теоретических тарелок, определяемое на основании экспериментальных значений удерживаемого объема  $V_R$  и ширины пика  $\omega$  (мл)

$$n = \frac{V_R^2}{\omega^2} = \frac{V_R^{0.2}}{j^2} \cdot \frac{j^2}{\omega^{0.2}} = n^0 \quad (5)$$

Здесь  $V_R^0 = V_R \cdot j$  — исправленный удерживаемый объем,  $\omega^0 = \omega \cdot j$  — исправленная ширина пика,  $n^0$  — исправленное число теоретических тарелок, соответствующее среднему давлению  $\bar{P}$  при практическом отсутствии перепада давления вдоль колонки.

Если член  $C_1$  не играет существенной роли, то<sup>37</sup>

$$n = \frac{V_R^{0.2}}{j^2} \cdot \frac{\chi^2}{\omega^{0.2}} = n^0 \cdot \frac{\chi^2}{j^2} \quad (6)$$

Таким образом, снижение числа теоретических тарелок при больших градиентах давления невелико (во всяком случае не более 11,1%\*).

Отсюда следует, что высота эквивалентная теоретической тарелке,

$$H = \frac{L}{n} = \frac{j^2}{\chi^2} \left( A + \frac{B}{\bar{P}\alpha} + E\bar{P}\alpha + C_2\bar{P}^{0.5}\alpha^{0.5} \right) + C_1\bar{P} \approx H^0 \quad (7)$$

где  $H^0$  соответствует давлению  $\bar{P}$  и малым градиентам.

Обозначив  $\bar{P}\alpha = r$ , имеем минимальное значение  $H^0$

$$H^0 = A + \frac{B}{r} + Er + C_2r^{0.5} + C_1\frac{r}{P} \quad (8)$$

Если для простоты пренебречь членом  $C_2$ , то

$$H_{\min}^0 = A + 2 \sqrt{B \left( \frac{C_1}{P} + E \right)}, \quad (9)$$

соответствующая ей величина  $r$

$$r_{\text{опт}} = \sqrt{\frac{B}{\frac{C_1}{P} + E}} \quad (10)$$

Влияние давления на продолжительность анализа может быть оценено с помощью коэффициента быстродействия. Если работа осуществляется при скоростях, когда основной вклад в размытие зон вносят члены  $E$  и  $C$ , то<sup>33</sup>

$$\lambda \sim \frac{n}{t} \sim \frac{1}{E\bar{P} + C_1} \quad (11)$$

\* Следует отметить, что сделанные выводы не зависят от принятой модели размытия. Идентичные результаты получены и при использовании «сопряженной» теории Гиддингса<sup>38</sup>.

Из приведенных соотношений вытекает, в частности, следующие выводы.

1. Эффективность колонки улучшается с повышением давления, если разделение производится при оптимальных значениях скорости газа-носителя.

2. Оптимальная скорость газа-носителя уменьшается с повышением давления в колонке. Действительно, как видно, например, из рис. 1, при повышении давления левая ветвь гиперболы переходит в область весьма низких скоростей.

3. Коэффициент быстродействия с уменьшением давления асимптотически увеличивается и стремится к пределу, пропорциональному  $1/C_1$ . Таким образом, для ускорения анализа целесообразно использовать небольшой вакуум<sup>33</sup>.

4. При постоянной средней скорости в колонке зависимость между  $H$  и средним давлением  $\bar{P}$  представляет собой гиперболу с пологой кривой ветвью<sup>28</sup> (см. уравнение (7)).

5. График зависимости  $H - a_0$  ( $a_0$  — линейная скорость газа на выходе из колонки) не представляет собой гиперболы, правая часть кривой вследствие уменьшения члена  $C_1 r/P$  (см. уравнение (8), допускается  $\bar{P}a = P_0 a_0$ ) при увеличении скорости становится все более пологой<sup>17, 33</sup>.

Влияние на эффективность высоких давлений, порядка десятков и сотен атмосфер, рассмотрено Гиддингсом и др.<sup>39-42</sup>. Если считать скорость газа в этих условиях практически пропорциональной давлению на входе в колонку  $P_1$ , то уравнение (7) принимает вид

$$H \approx A + \frac{B}{P_1^2} + EP_1^2 + (C_1 + C_2)P_1 \quad (12)$$

(для простоты сохраняем те же обозначения).

В то же время, в соответствии с «сопряженной» теорией Гиддингса<sup>39</sup>,

$$H \approx \frac{1}{\frac{1}{A} + \frac{1}{EP_1^2}} + \frac{B}{P_1^2} + C_1 P_1 \quad (13)$$

и, в наших терминах, так как  $t = \frac{L}{\alpha}$ , где  $\Gamma_0 = \Gamma_{x_1} + \kappa$ , и  $n = \frac{L}{H}$ ,

$$\lambda \sim \frac{n}{t} \sim \frac{\alpha}{H\Gamma_0} \sim \frac{1}{\frac{H}{P_1}\Gamma_0} \quad (14)$$

Из уравнений (13) и (14) следует, что при повышении давления коэффициент быстродействия стремится к величине  $\frac{1}{C_1\Gamma_0}$  (если не учитывать влияния давления на селективность колонки).

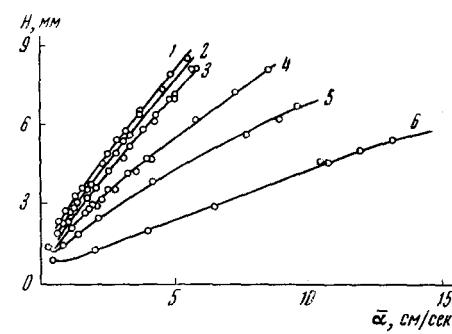


Рис. 1. Влияние давления на зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от средней скорости газа-носителя. Сорбат — пентан, элюент — двуокись углерода. Температура  $40^{\circ}\text{C}$ . 1 — 50 атм, 2 — 40 атм, 3 — 30 атм, 4 — 20 атм, 5 — 10 атм, 6 — 5 атм

Гиддингс<sup>43</sup> показал, что минимальное время, необходимое для достижения эффективности  $n$  теоретических тарелок при давлении на входе  $P_1$ , равно

$$t = nC_1\Gamma_0 \cdot \frac{P_1^2}{P_1^2 - P_c^2}, \quad (15)$$

где  $P_c$  — «критическое» давление, необходимое для получения заданной эффективности<sup>44</sup> и имеющее для обычных насадочных колонок величину порядка  $4 \cdot 10^{-2} \sqrt{n}$ . Если необходимо получить критерий разделения  $K=1$ , то

$$P_c \approx \frac{0,2}{K_c} \quad (16)$$

При  $P_1 \gg P_c$  и  $t = nC_1\Gamma_0$  может быть достигнуто весьма значительное быстродействие. Так, на рис. 2 приведена хроматограмма газов нефтепереработки, полученная при  $P_1 = 172,6$  атм за время менее 1 мин.

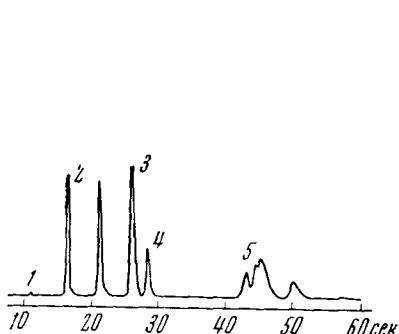


Рис. 2. Разделение газа нефтепереработки. Колонка длиной 1 м, внутренним диаметром 0,47 мм. Сорбент — окись алюминия. Давление на входе в колонку 172,6 атм. Температура 25°. 1 — воздух; 2 — пропан; 3 — i-бутан; 4 — n-бутан; 5 — i-бутилен<sup>40</sup>

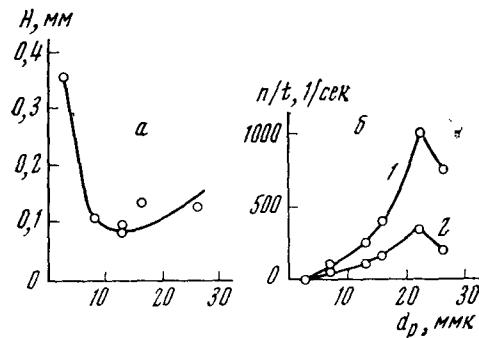


Рис. 3. а — График зависимости высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от среднего диаметра зерна насадки. Адсорбент — окись алюминия<sup>40</sup>. б — График зависимости числа теоретических тарелок, генерируемых за сек. для метана (1) и бутана (2), от среднего диаметра зерна окиси алюминия<sup>40</sup>

В тех случаях, когда имеется возможность существенно снизить влияние неравновесности, проявляется влияние на эффективность фактора вихревой диффузии  $A = 2\lambda_1 d_p$ , где  $\lambda_1$  — коэффициент извилистости,  $d_p$  — диаметр зерна сорбента. На рис. 3 приведен график зависимости высоты, эквивалентной теоретической тарелке, и отношение  $n/t$  от диаметра зерна при использовании колонки диаметром 0,47 мм.

Расчеты<sup>43</sup> показывают, что

$$\frac{n^2}{t} = (10^6 \div 10^7) \Delta P, \quad (17)$$

где  $\Delta P$  — перепад давления в колонке.

Все вышеприведенные соображения основывались на допущении ламинарного потока газа, который наблюдается при обычных скоростях в хроматографической колонке. Турбулизация потока, приводящая к выравниванию скоростей по сечению трубки и улучшению массопередачи между фазами<sup>45-52</sup> вызывает спад правой ветви кривой  $H$  —  $a$  при достижении необходимых значений критерия Рейнольдса  $Re = \frac{d_p \rho}{\eta}$ ; где  $\rho$

и  $\eta$  — соответственно плотность и динамическая вязкость газа,  $d$  — гидравлический диаметр трубы. Наряду с увеличением скорости при повышении давления существенно растет плотность элюента и, например, для двуокиси углерода при 80 атм (40°) отношение  $\rho/\eta$  составляет 1000 сек/см<sup>2</sup>, в то время как при 1 атм это отношение равно лишь 1 сек/см<sup>2</sup><sup>17</sup>.

Если в капиллярах переход к турбулентному режиму отвечает обычному значению  $Re=2130$ , то в насадочных колонках такой режим наступает существенно раньше, при  $Re$  порядка  $1 \div 100$ <sup>43</sup>.

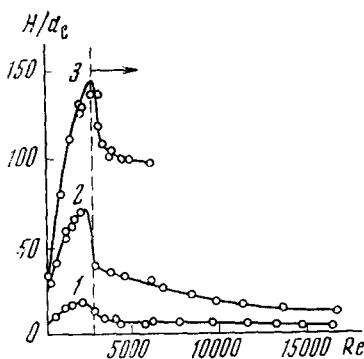


Рис. 4. График зависимости между приведенной высотой теоретической тарелки и числом Рейнольдса для метана в азоте (1), пентана в азоте (2) и пентана в гелии (3). Капиллярная колонка длиной 21,3 м. Температура 0°<sup>45</sup>

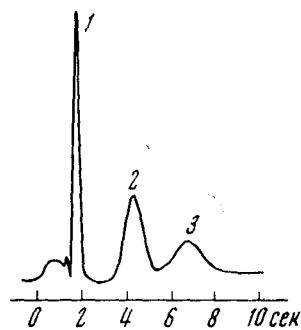


Рис. 5. Хроматограмма разделения легких углеводородов в турбулентном режиме потока гелия ( $Re \approx 7000$ ). Температура — 74°. Давление на входе в колонку 144 атм. 1 — пропан; 2 — n-бутан; 3 — n-пентан<sup>45</sup>

Гиддингсу и др.<sup>45</sup> при давлении до 2000 атм удалось добиться величины  $Re$  около 16 000 при средней скорости выше 2000 см/сек, что соответствовало скорости на выходе из колонки приближающейся к скорости звука. На рис. 4 приведен график зависимости эффективности (отношения  $H$  к диаметру) капиллярной колонки, стенки которой покрыты слоем адсорбента<sup>53</sup>, от числа Рейнольдса. На графике видно, что при переходе к турбулентному режиму происходит резкое повышение эффективности (величина  $h$  в 40 раз меньше, чем предсказывается обычной теорией, основанной на допущении ламинарного потока).

Как указано Гиддингсом и др., при  $Re=16\,000$  быстродействие колонки таково, что в случае пентана (газ-носитель — азот) колонка генерирует 2500 теоретических тарелок в 1 сек., для метана эта величина превышает 8000. На рис. 5 приведена хроматограмма легких углеводородов, полученная при —74° и давлении на входе в колонку 144 атм, что соответствует  $Re \approx 7000$ .

Аналогичный эффект был отмечен и в случае насадочных колонок<sup>45</sup>.

### III. ВЛИЯНИЕ НЕИДЕАЛЬНОСТИ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА УДЕРЖИВАНИЕ СОРБАТОВ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКЕ

Впервые влияние неидеальности газа-носителя на характеристики удерживания сорбатов отметили Голдап и др.<sup>54</sup>, которые показали, что при работе с длинными капиллярными колонками при давлении на входе ~10 атм замена газа-носителя водорода на азот вызывает изменение селективности разделения углеводородов. Это явление было связано<sup>54, 55</sup> с зависимостью между коэффициентом  $G'$  и вторым вириальным коэф-

фициентом в уравнении газового состояния смеси сорбата с газом-носителем. Эта зависимость вытекает из известного соотношения<sup>56</sup>:

$$\Gamma = \Gamma^0 e^{\beta P} \quad (18)$$

где коэффициент  $\Gamma^0$  отвечает  $P=0$ ,  $\beta$  — коэффициент, величина которого определяется неидеальностью газовой фазы (см. раздел IV).

Авторы настоящего обзора<sup>57, 58</sup> изучали хроматографическое поведение углеводородов широких нефтяных фракций на капиллярных колонках с октадеценом-1 и полиэтиленгликолем-400 при давлениях на входе до 30 атм и использовании в качестве газов-носителей гелия, азота, аргона и двуокиси углерода.

Показано, в частности, что в исследованной области давлений наблюдается практически линейная связь между индексом удерживания сорбата и средним давлением в колонке, причем величина наклона прямой  $(dI/dP)_T$  чувствительна к строению молекулы сорбата и различается для изопарафиновых, наftenовых и ароматических углеводородов, что приводит в ряде случаев к инверсии порядка элюирования. В случае колонки с полиэтиленгликолем изменение индекса удерживания алкилбензолов при повышении давления до 30 атм составляет 30—40 единиц, что существенно повышает селективность отделения ароматических углеводородов от парафиновых.

Гиддингс<sup>59</sup> при рассмотрении влияния неидеальности газовой фазы на характеристики удерживания исходил из соотношения:

$$RT \left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial P} \right)_T = -\delta V_1^0 \quad (19)$$

где  $\delta V_1^0$  — изменение парциального мольного объема сорбата при переходе из жидкой фазы в газообразную. Так, если при низких давлениях два сорбата имеют практически одинаковые характеристики удерживания ( $\Gamma_1 = \Gamma_2$ ), то в тех случаях, когда значения  $\delta V_1^0$  для указанных сорбатов различаются, с ростом давления может быть достигнута достаточная для четкого разделения величина коэффициента селективности  $k_c = \frac{\Gamma_2 - \Gamma_1}{\Gamma_1}$ . Интегрирование соотношения (19) дает:

$$k_c = -P \Delta(\delta V_1^0)/RT \quad (20)$$

где  $\Delta(\delta V_1^0)$  — разность значений  $\delta V_1^0$  сорбатов.

Если, например, для достаточно малого разделения сорбатов достаточно  $k_c = 0,1$ , то при  $T = 300^\circ\text{K}$  и  $\Delta(\delta V_1^0) = 5 \text{ см}^3/\text{моль}$  необходимо давление порядка 500 атм.

Очевидно, что последнее соотношение следует рассматривать в совокупности с уравнением (17), характеризующим увеличение четкости разделения с ростом давления при постоянном значении коэффициента селективности.

Поскольку с повышением давления происходит увеличение концентрации сорбата в газовой фазе, и следовательно, уменьшение величины коэффициента распределения, становится возможным хроматографический анализ веществ, летучесть которых недостаточна для элюирования при обычных условиях, а также соединений, разлагающихся при повышенных температурах.

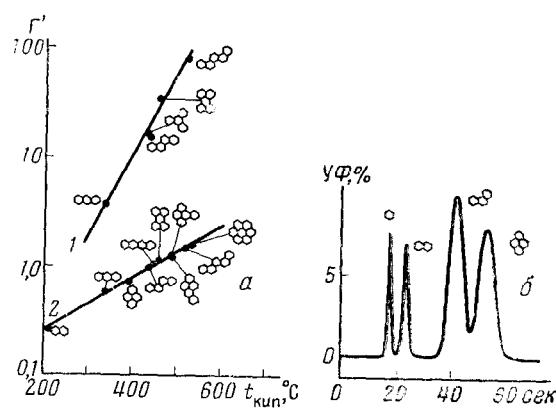
Так, Клеспер и др.<sup>12</sup>, используя в качестве подвижной фазы фреоны при сверхкритических условиях (температура 150—170°, давление — до 136 атм), добились элюирования из хроматографической колонки порфиринов, которые не могли анализироваться при более высоких температу-

рах вследствие термической нестабильности. В дальнейшем Сай и Риндерс<sup>18, 60–62</sup> детально исследовав возможности элюентов (пентана, изопропанола и диэтилового эфира) при сверхкритических условиях, развили метод «флюидной» хроматографии, с помощью которого анализировались многоядерные ароматические углеводороды и другие соединения с т. кип. до 600°. При этом летучесть сорбатов повышалась по сравнению с летучестью при обычных давлениях в 10<sup>3</sup>–10<sup>4</sup> раз.

Рис. 6. Разделение конденсированной полиядерной ароматики с помощью флюидной хроматографии.

*a* — График зависимости между коэффициентом распределения  $\Gamma$  и температурой кипения сорбатов. 1 — Высокотемпературная газовая хроматография при 460°. Адсорбент — окись алюминия, обработанная NaOH. Газ-носитель — гелий при 1,5 atm. 2 — Флюид — адсорбционная хроматография при 245°. Адсорбент — немодифицированная окись алюминия. Флюид — изопропанол.

*b* — Флюид — адсорбционная хроматография. Адсорбент — окись алюминия. Флюид — *n*-пентан. Температура 213°. Давление 50 atm<sup>18, 60, 61</sup>



На рис. 6 (*a*, *b*) приведены графики зависимости коэффициента  $\Gamma$  от температуры кипения сорбатов, из которых видно, в частности, что наибольшее увеличение летучести при переходе к сверхкритическим условиям наблюдается для наиболее тяжелых сорбатов. Для элюирования смеси бензола, наftалина, фенантрена и пирена на колонке с окисью алюминия при 213° и 50 atm (элюент — *n*-пентан) достаточным оказалось время  $\sim 1$  мин.

Гиддингс и др.<sup>13–15</sup>, использовавшие в качестве элюентов двуокись углерода и аммиак при сверхкритических температурах и давлениях до 2000 atm, вызвали миграцию по колонке соединений с молекулярным весом до 400 000 при повышении летучести сорбатов в 10<sup>6</sup> раз.

Одним из основных факторов, определяющих растворимость сорбата в подвижной фазе, следует считать плотностью последнего\*. Гиддингс и др.<sup>15</sup>, рассматривая влияние плотности элюента на его растворяющую способность, использовали параметр растворимости Гильдебранда<sup>63</sup>  $\delta$ , величина которого может быть определена как

$$\delta = 1,25 \cdot P_{kp}^{0.5} \cdot \rho/\rho_j, \quad (21)$$

где  $P_{kp}$  — критическое давление,  $\rho$  — плотность элюента,  $\rho_j$  — его плотность в жидкостно-подобном состоянии. При достижении плотности жидкости (в случае давлений порядка 1000 atm) параметр растворимости приобретает максимальное значение  $\delta_j = 1,25 P_{kp}^{0.5}$ . Если считать, что величина  $\delta$  одинакова для жидкости и для газа, имеющего плотность жидкости, то

$$\delta = \delta_j \cdot \rho/\rho_j \quad (22)$$

\* Поэтому Гиддингс<sup>15</sup> предложил для метода название «плотностная хроматография».

Таким образом, в случае работы при высоких давлениях, когда растворимость сорбата в подвижной фазе сравнима по величине с растворимостью в неподвижной фазе, существенную роль играет природа элюента, его способность к специфическому или неспецифическому взаимодействию с сорбатом. Так, в случае использования гелия даже при давлениях до 2000 атм не происходит существенного изменения летучести сорбатов<sup>14, 15</sup>. В цитированной работе Клеспера и др.<sup>12</sup> миграция Ni-этио-

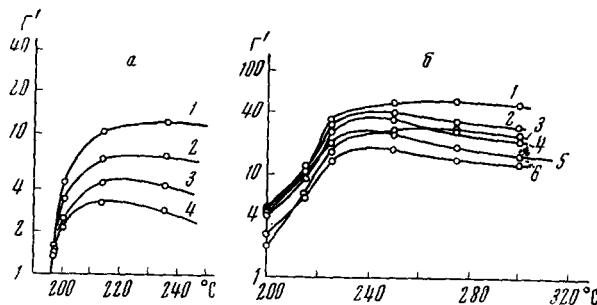


Рис. 7. Влияние температуры на удерживание сорбатов в усло-

виях флюидной хроматографии

*a* — Неподвижная фаза — полиэтиленгликоль-6000  
(~23 вес.%) на силоцеле, флюид — *n*-пентан, давление 35 атм.  
1 — диоктилфталат; 2 — дигексилфталат; 3 — дибутилфталат;  
4 — диэтилфталат<sup>18</sup>.

*b* — Адсорбент — окись алюминия, флюид — *n*-пентан, дав-  
ление 40 атм. 1 — 10-фенилантрацен; 2 — пирен; 3 — 1,1-бинаф-  
тил; 4 — 2-фенилнафталин; 5 — антрацен; 6 — фенантрен<sup>60</sup>

порфирина II и этиопорфирина II наблюдалась лишь в потоке дихлордиформетана при 68 атм илиmonoхлордиформетана при 95 атм. При использовании других фреонов миграция указанных соединений не достигалась. Дихлордиформетан применялся и при анализе других комплексных соединений металлов<sup>64</sup>. Кроме того, в работе<sup>67</sup> элюентом служил этилен.

Поскольку плотность элюента в сверхкритическом состоянии увеличивается с давлением, но уменьшается с температурой, представляется целесообразным работать при температурах, лишь несколько превышающих критические, и максимально возможных давлениях. На рис. 7 (*a, b*) приведен график, показывающий влияние температуры на удерживание сорбатов<sup>18</sup>. Вначале, вследствие сильного уменьшения плотности элюента с температурой, растворимость в нем сорбата уменьшается сильнее, чем растворимость в неподвижной жидкости (или адсорбируемость) и коэффициент распределения растет, однако далее, когда плотность элюента становится достаточно малой, определяющую роль начинает играть температурная зависимость растворимости сорбата в неподвижной жидкости, что ведет к обычному для газовой хроматографии уменьшению удерживания с ростом температуры.

Диаграмма, приведенная на рис. 8, позволяет сравнить условия хроматографического процесса, использовавшиеся различными авторами. Так, Сай и др.<sup>18, 60, 61</sup> работали при условиях, соответствующих параметру растворимости подвижной фазы  $\delta$  в пределах 0,9—2,8. Для работ Клеспера и др.<sup>12, 64</sup> характерны значения  $\delta$  порядка 2,4—4,5. В то же время Гиддингс и др.<sup>13—15</sup> путем повышения давления до 2000 атм достигли плотности углекислого газа (при 40°) и аммиака (при 140°), близкой к плотности жидкости и соответственно повышения величины  $\delta$  до 10. В по-

токе столь плотных элюентов удалось вызвать миграцию по колонке таких соединений, как каротеноиды, кортикоиды, нуклеотиды, углеводы, различные полимеры. Показано, что если аммиак, молекулы которого склонны к образованию водородных связей, легче растворяет соединения с гидроксильными и аминогруппами, то двуокись углерода имеет лучшую растворяющую способность к сорбатам, склонным к дисперсионным и донорно-акцепторным взаимодействиям, и поэтому может быть использована при анализе терпенов, полигликолей, эфиров, парафинов и т. д.<sup>13-15</sup>. На рис. 9 (а, б) приведены хроматограммы производных глицина и каротенов соответственно в плотных аммиаке и углекислом газе. Сводка критических параметров для веществ, используемых в качестве элюентов, дается в табл. 1.

Сопоставление растворяющей способности жидкостей и плотных газов, находящихся в жидкостно-подобном состоянии (рис. 10)<sup>14</sup>, позволяет сделать вывод, что плотные двуокись углерода и аммиак являются одними из наиболее сильных растворителей. Действительно, для системы пентан —

двуокись углерода Гиддингс и др.<sup>15</sup> достигли такого положения, когда параметр растворимости  $\delta$  плотного элюента оказался существенно больше соответствующего параметра для сорбата в конденсированном состоянии  $\delta \left( \Delta = \frac{\delta}{\delta_0} = 1,37 \right)$ .

Гиддингс и др.<sup>15</sup> показали, что для нелетучих при обычных условиях со-

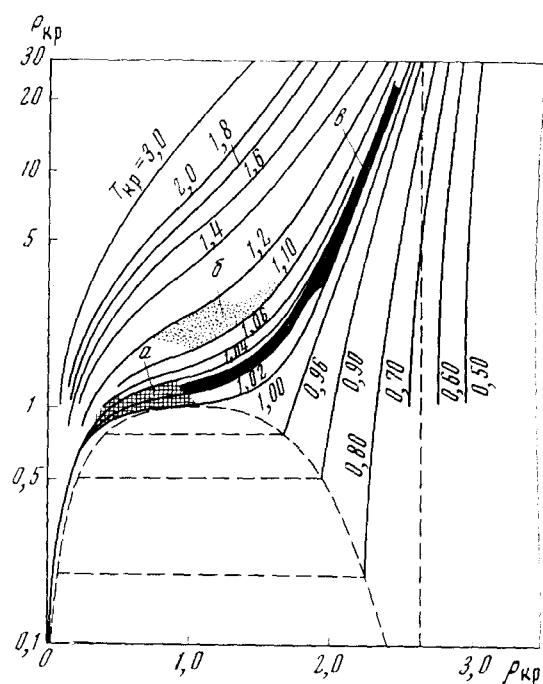


Рис. 8. Диаграмма состояния  $P_{\text{кр}} - \rho_{\text{кр}}$ ; а — рабочая область Сая и др.<sup>18, 60, 61</sup>; б — рабочая область Клеспера и др.<sup>12, 64</sup>; в — рабочая область Гиддингса и др.<sup>13-15</sup>

ТАБЛИЦА 1

Критические параметры флюидов и условия работы колонок

Флюиды	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{кр}}, \text{атм}$	$\rho_{\text{кр}}, \text{г}/\text{см}^3$	Рабочие условия			Ссылки на литературу
				$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{атм}$		
Аммиак	132,3	111,5	0,235	140	До 200	13-15	
Двуокись углерода	31,4	75,3	0,468	40	До 2000	13-15	
Этилен	9,90	50,3	0,211	20	100	67	
Моноклордифторметан	96	48,71	0,525	150-170	До 136	12	
Дихлордифторметан	111,5	40,61	0,558	130-160	До 210	12,64-66	
Изопропанол	235,25	47,02	0,2727	245	45-50	18,60-62	
Диэтиловый эфир	193,61	36,27	0,2663	200	38-50	62	
<i>n</i> -Пентан	196,62	33,31	0,238	213	35-50	18,60-62	

единений существует пороговое давление, при котором концентрация их в подвижной фазе становится достаточной для детектирования. Дальнейшее повышение давления существенно увеличивает скорость миграции.

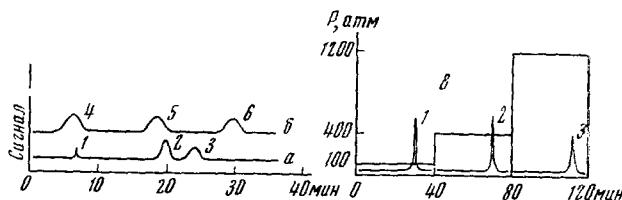
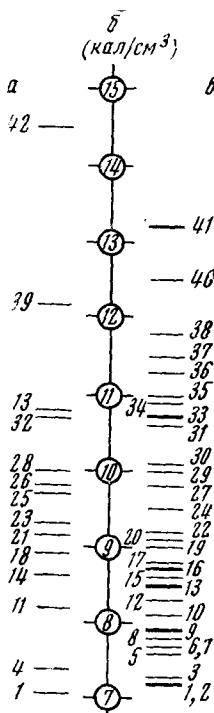


Рис. 9. Миграция высокомолекулярных соединений в плотных газах, аммиаке и двуокиси углерода.

а — Разделение в плотном двуокиси углерода при 500 атм. Колонка длиной 1,5 м, заполненная 15% полипропиленгликоля. 1 — воздух; 2 —  $\beta$ -каротин; 3 —  $\alpha$ -каротин.

б — Разделение в плотном аммиаке при 200 атм. Колонка длиной 1,5 м, заполненная Порасилом В. 4 — глицин; 5 — глицил-глицин; 6 — глицил-лицил-тироzin. в — Разделение с помощью ступенчатого программирования давления двуокиси углерода при 40°. 1 — сквалан; 2 — динонилфталат; 3 — силиконовый каучук SE-30 с  $M = 400\ 000^{13-15}$

ции сорбата. Так, в потоке двуокиси углерода для *n*-парафинов  $C_{18}-C_{36}$  пороговое давление находится в пределах 87—105 атм, для спиртов  $C_{11}-C_{18}$  в потоке аммиака — в пределах 60—100 атм. Из веществ, кото-



Сводные данные, характеризующие миграцию различных соединений в плотном аммиаке при  $140^\circ$  и плотной двуокиси углерода при  $40^\circ$ , приводятся в табл. 2. Для порогового давления была получена связь между параметром  $\Delta$  и коэффициентом распределения  $\Gamma$ :

$$\Delta = 1 - \left( \frac{RT}{V_1^0 \delta_0^2} \ln \Gamma \right)^{0.5}, \quad (23)$$

где  $V_1^0$  — мольный объем жидкого сорбата.

По аналогии с программированием температуры для анализа веществ с сильно различающейся летучестью может быть использовано ступенчатое программирование давления. Так, на рис. 9 (в) дается хроматограмма разделения сквалана, динонилфталата и силикона SE-30 в потоке двуокиси углерода, причем продолжительность каждой ступени разделения была выбрана равной 40 мин<sup>15</sup>.

В работах<sup>18, 60, 61</sup> рассмотрены вопросы выбора подвижной и неподвижной фаз при разделении многокомпонентных смесей. Так, если сорбционная емкость неподвижной фазы велика, то элюирование гомологов определяется в соответствии с величиной молекулярного веса (см. рис. 11, а, б, в). В случае же полярных сорбата и флюида и неполярного сорбента (или неполярных сорбата и флюида и полярного сорбента) характеристики удерживания гомологов весьма близки (рис. 11, г, д).

При оценке удерживания сорбатов в случае высоких давлений необходимо учитывать также взаимодействие элюент — сорбент. Так, в случае газо-жидкостной хроматографии растворимость элюента в неподвижной жидкости ведет к образованию бинарной фазы<sup>58</sup>. Для газо-адсорбционного варианта при использовании полярных адсорбента и элюента характерна дезактивация молекулами последнего активных центров на поверхности адсорбента, что улучшает симметрию хроматографических пиков и способствует дальнейшему сокращению времени элюирования. Если используется неполярный элюент, то к нему может добавлять в небольших концентрациях полярное вещество.

В принципе, по-видимому, можно достичь таких условий, когда неподвижной фазой будет служить адсорбированный элюент и удерживание будет определяться различиями в значениях параметра растворимости сорбата в одном и том же веществе, находящемся в жидком и газообразном состояниях.

На рис. 11 (е, ж) приведены хроматограммы полифенилов, полученные в условиях высокотемпературной хроматографии при  $350^\circ$  на колонке с модифицированной щелочью окисью алюминия и с помощью флюид-адсорбционной хроматографии в потоке изопропанола при  $245^\circ$  и  $50$  атм на колонке с немодифицированной окисью алюминия. В последнем случае были зарегистрированы пики более тяжелых углеводородов<sup>61</sup>. Эффект модификации был отмечен также при использовании в качестве адсорбентов пористых полимеров<sup>62</sup>.

Естественно, что ассортимент неподвижных фаз для проведения анализов при повышенных давлениях существенно ограничивается повышением их летучести и выбор той или иной жидкости должен осуществляться с учетом порогового давления (см. табл. 2). Так, исследование стабильности фаз при работе с дихлордифторметаном<sup>64</sup> показало, что полипропиленгликоль и апизон М удаляются из колонки за несколько минут, силикон SE-52 постепенно улетучивается. Устойчивым при давлениях до  $210$  атм оказался нитрилсиликоновый каучук. Не элюировались Kel-F (политрифторметилен) и некоторые другие фазы.

При работе с пентаном и изопропанолом в качестве неподвижных фаз использовались полигликоли и низкомолекулярный полиэтилен<sup>18</sup>, в пото-

ТАБЛИЦА 2  
Миграция различных веществ в плотных  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$

Вещества	$\text{NH}_3, 140^\circ, 200 \text{ атм}$	$\text{CO}_2$	
		40*	Давление, атм
<i>Пурины</i>			
Аденин	—	+	1300
Гуанин	—	—	1300
Кофеин	++	—	
Ксантин	—		
<i>Нуклеозиды и нуклеотиды</i>			
Аденозин, гуанозин, уридин	++	+	1350
Аденениловая кислота	++		
<i>Кортикостероиды</i>			
Кортизон, гидрокортизон	+	+	1300
<i>Стеролы</i>			
Холестерол, эргостерол, ланостерол	++	++	510
<i>Сахара</i>			
Рибоза, арабиноза, ксилоза	++	++	1350
Глюкоза, фруктоза, манноза, сорбоза	++	++	1350
Галактоза	+	—	1350
Мальтоза	++	++	1350
Лактоза	++	—	1350
<i>Терпены</i>			
$\alpha$ -Каротин, $\beta$ -каротин, ликопин	Разр.	++	170
Сквален	++	++	510
<i>Аминокислоты</i>			
Глицин	++	+	1350
Лейцин, триптофан, тирозин, аргинин, лизин	++	—	1350
Глицилглицин, глицил-L-лейцил-L-тирозин	++		
Гиппурил-L-аргинин	—		
<i>Протеины</i>			
Трипсин, лизоцин, апоферитин, $\gamma$ -глобулин	—		
Желатин	—		
Цитохром С	+		
Силиконовые масла и каучуки DC-200	Разр.	++	700
OV-1	—		
OV-17	++	++	770*
SE-30	—		
<i>Алканы</i>			
n-Октадекан, n-докозан, n-октакозан	—	++	136
Сквалан	++	++	90*
<i>Полиэтиленгликоли</i>			
Полиэтиленгликоль 400	—	++	68*
Полиэтиленгликоль 1000	—	++	115*
Полиэтиленгликоль 4000	—	++	190*
Полиэтиленгликоль 20000	—	+	
<i>Другие вещества</i>			
Кверцитин	++		
Амигдалин	—		
Полисульфон	—		
Полиокс	—		
Полистирол 900	—		
Верзамид 900	—		
Ацетат целлюлозы	—		
Пентаацетат L-глюкозы	++	+	1700
Поливинилхлорид	—	—	1500
Полиэтилен	—	++	165*
Динонилфталат	—	++	820*
Апиезон L	—	++	

++ — Сильная миграция (сигнал), + — Слабая миграция, — — Недетектируемая миграция.  
 \* — Пороговое давление.

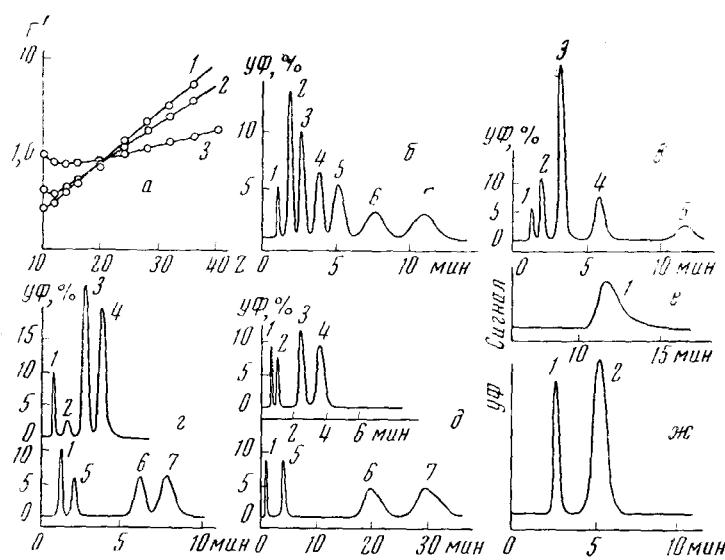


Рис. 11. Разделение высокомолекулярных ароматических углеводородов в системе: сорбат—флюид—неподвижная фаза.

*а* — Удерживание диалкилфталатов в системах: 1 — флюид—изопропанол, неподвижная фаза — низкомолекулярный полиэтилен; 2 — флюид — *n*-пентан, неподвижная фаза — низкомолекулярный полиэтилен; 3 — флюид — *n*-пентан, неподвижная фаза — полиэтиленгликоль-6000. *n*-Пентан при 213° и 42 атм., изопропанол при 245° и 49,5 атм. Полиэтилен ( $\approx$  10 вес. %) и полиэтиленгликоль-6000 ( $\approx$  23 вес. %) на силоцеле. *Z* — число углеродных атомов в молекуле фталата.

*б* — Разделение фталатов в соответствии с их молекулярным весом. Колонка длиной 2 м, внутренним диаметром 6 мм, заполненная полиэтиленом ( $\approx$  10 вес. %) на силоцеле. Флюид — изопропанол. Температура 245°. Давление 49,5 атм. 1 — Бензол; 2 — дигексилфталат; 3 — диоктилфталат; 4 — дидецилфталат; 7 — дигексадецилфталат.

*в* — Разделение некоторых конденсированных ароматических углеводородов на колонке с окисью алюминия. 1 — Бензол; 2 — нафталин; 3 — фенантрен; 4 — 1,2-бензантрацен; 5 — пицен. Флюид — изопропанол при 245° и 45,2 атм. Адсорбент — окись алюминия.

*г* — Разделение изомеров би- и триарилов. 1 — Бензол; 2 — бифенил; 3 — о-терфенил; 4 — *p*-терфенил; 5 — нафталин; 6 — 1,1'-бинафтил; 7 — 2,2'-бинафтил. Флюид — изопропанол при 245° и 45 атм. Адсорбент — окись алюминия.

*д* — Разделение близкокипящих полиядерных ароматических углеводородов. 1 — Бензол; 2 — нафталин; 3 — фенантрен ( $T_{\text{кип}} = 336,8^\circ$ ); 4 — антрацен ( $T_{\text{кип}} = 339,9^\circ$ ); 5 — пирен; 6 — 3,4-бензпирен ( $T_{\text{кип}} = 495^\circ$ ); 7 — 1,2-бензпирен ( $T_{\text{кип}} = 493^\circ$ ). Флюид — *n*-пентан при 200° и 39,8 атм.

*е* — Форма пика *m*-терфенила ( $T_{\text{кип}} = 364^\circ$ ) в условиях высокотемпературной газо-адсорбционной хроматографии. Газ-носитель — гелий. Адсорбент — окись алюминия, обработанная NaOH. Температура 350°. Давление 1,5 атм.

*ж* — Разделение *m*- и *p*-терфенила ( $T_{\text{кип}} = 576^\circ$ ) в условиях флюид-адсорбционной хроматографии. Флюид — изопропанол при 245° и 50 атм. Адсорбент — окись алюминия  $^{18,60-61}$ .

ке аммиака не мигрировали силиконовые каучуки, полисульфон, полистирол, апиезон и т. д.<sup>13-15</sup>.

Существенные трудности, возникающие при осуществлении хроматографического анализа в потоке плотного газа, связаны с проблемой детектирования. В работах Кобаяши и др.<sup>68-70</sup> использовали катарометр и счетчик радиоактивности (поскольку вводили пробу радиоактивного ве-

ТАБЛИЦА 3

## Условия хроматографического процесса при повышенном давлении

№ № п/п	Элюент и макси- мальное давление в колонке	Метод ввода элюента	Метод ввода пробы	Детектор, давление	Ссылки на лите- ратуру
1.	Легкие газы, 25 атм	Баллон—редук- тор—вентиль	Дозатор парообразных проб заполняется после предварительного ваку- умирования, пары пробы вводятся в поток газоно- сителя	Детектор пламен- но-ионизационный. Давление атмос- ферное	71
2.	Смесь легких углеводородов, 68 атм	Баллон—редук- тор—вентиль	Штоковый дозатор	Катарометр, радио- активный детектор. Давление атмос- ферное	62
3.	Изопропанол, диэтиловый эфир, <i>n</i> -пентан, 50 атм	В жидким со- стоянии вытес- няется из ем- кости азотом. Разогревается до $T_{kp}$ .	Пневматическое устрой- ство со штоком с выемкой для пробы. Проба вводит- ся в количестве 15 мкл 0,1—1 вес. % раствора	Кварцевая ультра- фиолетовая ячейка. Элюат в жидкой фазе. Давление атмосферное	IS, 60—62
4.	Фреоны, 210 атм	Компрессором	Раствор пробы наносят на боросиликатную по- верхность плунжера. После испарения раство- рителя плунжер помещают в дозатор, повышают дав- ление и температуру, открывают вентиль, со- единяющий дозатор с колонкой	Проточная спект- ральная ячейка, работающая при давлении, равном давлению в колонке	12, 61—66
5.	Газы в надкри- тическом состо- янии, 2000 атм	Компрессором высокого дав- ления	Байпасная система с вен- тилями высокого давления	Детектор пламен- но-ионизационный. Давление атмос- ферное	13—15

щества), работающие при атмосферном давлении. Однако при повышенных давлениях использование катарометра становится нецелесообразным вследствие уменьшения его чувствительности и возрастания шумов, вызываемых флюктуациями плотности и механической вибрацией. Следует учитывать, что теплопроводность флюидов обычно весьма мало отличается от теплопроводности сорбатов. Клеспер и др.<sup>64</sup> применили проточную спектральную ячейку, работающую при давлении до 100 атм.

Другой прием детектирования использовали Сай и др.<sup>18, 60—62</sup>. Их прибор включал систему конденсации элюента, который поступал далее в виде жидкости в кварцевую ультрафиолетовую ячейку, чувствительную к ароматическим соединениям.

Наконец, в работах<sup>39, 71—73</sup> элюат после колонки подвергали дросселированию, основную часть потока отводили в атмосферу, а оставшееся количество направляли в ячейку пламенно-ионизационного детектора. Здесь, разумеется, следует опасаться конденсации высококипящих сорбатов перед детектором. В этой связи Гиддингс<sup>15</sup> предлагает проводить пиролиз с дальнейшим хроматографическим или масс-спектрометрическим анализом полученных низкомолекулярных продуктов.

В табл. 3 приведены данные, касающиеся методов детектирования, а также способов ввода пробы элюента, использованных различными авторами.

#### IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Хроматографическое изучение фазовых равновесий при повышенных давлениях, а также неидеальности газовой фазы возможно лишь на основе строгих корреляций между определяемыми величинами и характеристики удерживания сорбатов с учетом влияния давления на профиль скоростей, вязкость элюента и коэффициент распределения сорбата, а также на растворимость газа-носителя в неподвижной фазе<sup>34, 36, 41, 55, 56, 69, 71, 74-87</sup>.

Для идеального газа из закона Дарси

$$\alpha = -\frac{K}{\eta} \cdot \frac{dP}{dl}, \quad (24)$$

где  $\alpha$  — линейная скорость,  $\eta$  — динамическая вязкость газа-носителя,  $K$  — коэффициент проницаемости,  $dl$  — элемент длины, следует, что усредненное по длине давление

$$p = \frac{\int_0^L P dl}{\int_0^L dl} = \frac{\int_{P_0}^{P_1} \left( \frac{P_1}{P} - \frac{KP^2 dP}{\eta P_0 \alpha_0} \right) dP}{\int_{P_0}^{P_1} \left( \frac{P_1}{P} - \frac{KP dP}{\eta P_0 \alpha_0} \right) dP} = \frac{\int_{P_0}^{P_1} P^2 dP}{\int_{P_0}^{P_1} P dP} = \frac{2}{3} P_0 \frac{(P_1/P_0)^3 - 1}{(P_1/P_0)^2 - 1} = \frac{P_0}{j}, \quad (25)$$

где  $\alpha_0$  — скорость газа на выходе из колонки длиной  $L$ ,  $j$  — фактор градиента давления\* (см. уравнение (4)). Эффективный удерживаемый объем (исправленный в соответствии с мертвым объемом колонки и приведенный к среднему по длине давлению), связанный с коэффициентом распределения сорбата между неподвижной и подвижной фазами, равен

$$\bar{V}_N = (t_R - t_0) V_a j^2, \quad (26)$$

где  $t_R$  — время удерживания сорбата,  $t_0$  — время удерживания несорбирующегося газа,  $V_a$  — объемная скорость газа на выходе из колонки. При этом распределение давлений по длине колонки описывается соотношением:

$$\frac{l}{L} = \frac{P_1^2 - P^2}{P_1^2 - P_0^2}, \quad (27)$$

где давление  $P$  соответствует сечению, отстоящему от начала колонки на расстояние  $l$  (см. рис. 12).

\* В соответствии с обозначениями Эверетта<sup>56</sup>, принимается

$$j_n^m = \frac{n}{m} \frac{(P_1/P_0)^m - 1}{(P_1/P_0)^n - 1}.$$

Если же давление усредняется не по длине, а по времени пребывания сорбата в колонке, то принимая во внимание, что  $dt = \frac{\Gamma_0}{\alpha} dl$ , где  $\Gamma_0$  — общий коэффициент Генри<sup>88</sup>, можно получить:

$$\bar{P} = \frac{\int_0^{t_R} P dt}{\int_0^{t_R} dt} = \frac{\int_{P_0}^{P_1} -\frac{K P \Gamma_0}{\eta \alpha^2} dP}{\int_{P_0}^{P_1} -\frac{K \Gamma_0}{\eta \alpha^2} dP} = \frac{\int_{P_0}^{P_1} \frac{P^3 dP}{\alpha_0^2 P_0^2}}{\int_{P_0}^{P_1} \frac{P^2 dP}{\alpha_0^2 P_0^2}} = \frac{3}{4} P_0 \frac{(P_1/P_0)^4 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1} = \frac{P_0}{j}, \quad (28)$$

где  $j = J_3^3$ , и усредненный по времени эффективный удерживаемый объем

$$\bar{V}_N = (t_R - t_0) V_a \cdot J_3^3. \quad (29)$$

Можно показать, что  $J_3^2 \cdot J_4^3 = \chi^2$  (см. уравнения 4, 25) и  $\bar{P}/\bar{P} = J_3^2 \cdot J_3^4 = j^2/\chi^2$  (см. уравнения 4, 25, 28).

При выводе соотношений (25) и (28) допускалось постоянство величин  $\eta$ ,  $\Gamma_0$  и  $P_a = P_0 \alpha_0$  по длине колонки.

Мартайр и Локк<sup>75</sup> определяли среднее давление неидеального газа, используя зависимость:

$$P_a = (P_a)_{ид} (1 + a_1 P) \quad (30)$$

Здесь произведение  $(P_a)_{ид}$  соответствует идеальному газу,  $a_1 = \frac{B_{22}}{R_f}$ .

$B_{22}$  — второй вириальный коэффициент в уравнении газового состояния газа-носителя.

В этом случае интегрирование дает:

$$\bar{\bar{P}} = \bar{\bar{P}}_{ид} \frac{1 - a_1 P_0 J_3^4}{1 - a_1 P_0 J_2^3} \approx \bar{\bar{P}}_{ид} [1 - a_1 P_0 (J_3^4 - J_2^3)] \quad (31)$$

и

$$j \approx j_{ид} [1 + a_1 P_0 (J_3^4 - J_2^3)]. \quad (32)$$

Гиддингс и др.<sup>36</sup> наряду с соотношением (30) учитывали также зависимость вязкости от давления:

$$\eta = \eta_{ид} (1 + b_1 P) \quad (33)$$

Результирующие соотношения имеют вид

$$\bar{\bar{P}} \approx \bar{\bar{P}}_{ид} [1 - (a_1 + b_1) P_0 (J_3^4 - J_2^3)] \quad (34)$$

и

$$j \approx j_{ид} [1 + a_1 P_0 (2J_3^4 - J_2^3 - 1) + b_1 P_0 (J_3^4 - J_2^3)]. \quad (35)$$

Изменение профиля давлений при переходе к реальному газу видно из рис. 12<sup>41</sup>. Сравнение величин  $j_{ид}$  и  $j$  на примере азота при 25° дается на рис. 13<sup>36</sup>. Наконец, на рис. 14<sup>36</sup> показано влияние давления на величину  $\bar{P}/\bar{P}$ , представляющую собой поправку к слагаемым уравнения  $H$ , характеризующим вклад диффузии в газовой фазе в величину высоты, эквивалентной теоретической тарелке.

Изменение величины коэффициента распределения сорбата  $\Gamma$  при изменении давления может быть учтено путем использования линейной<sup>55, 74</sup>:

$$\Gamma = \Gamma^0 (1 + \beta P) \quad (36)$$

или логарифмической<sup>77</sup>:

$$\ln \Gamma = \ln \Gamma^0 + \beta P \quad (37)$$

корреляции (см. уравнение (18)). Здесь  $\Gamma^0$  — коэффициент распределения, экстраполированный к нулевому давлению,

$$\ln \Gamma^0 = \ln \frac{RT}{\gamma_1^\infty V_3 P_1^0} - \frac{B_{11} - V_1^\infty}{RT} P^0, \quad (38)$$

$$\beta = \frac{2B_{12} - V_1^\infty}{RT}, \quad (39)$$

$\gamma_1^\infty$  — коэффициент активности сорбата при бесконечном разбавлении в чистой неподвижной фазе,  $V_1^0$  и  $V_1^\infty$  — соответственно мольный объем жидкого сорбата и парциальный мольный объем сорбата при бесконеч-

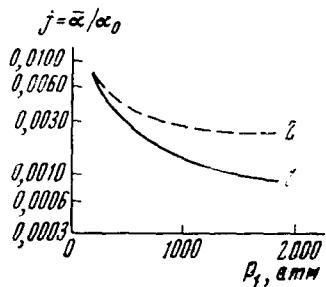


Рис. 13. Поправка  $j = \frac{\alpha}{\alpha_0}$  для идеального газа (1) и азота (2) в области давлений до 2000 атм. Давление на выходе из колонки 1 атм. Температура 25° (Предполагается постоянство  $\Gamma$ )<sup>36</sup>

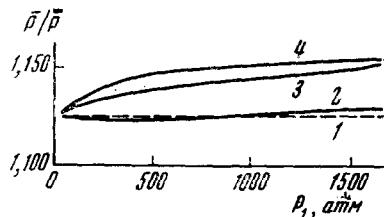


Рис. 14. График зависимости между  $\frac{P_0}{P}$  и давлением на входе в колонку  $P_1$  для идеального газа (1), водорода (2), азота (3) и аргона (4). Давление на выходе 1 атм. Температура 25°<sup>36</sup>

ном разбавлении в неподвижной жидкости,  $V_3$  — мольный объем чистой неподвижной фазы,  $P_1^0$  — давление насыщенных паров сорбата,  $B_{11}$  — второй вириальный коэффициент паров сорбата,  $B_{12}$  — второй смешанный вириальный коэффициент взаимодействия паров сорбата и газа-носителя.

Здесь и далее индексы 1, 2, 3 соответствуют сорбату, газу-носителю и неподвижной жидкости.

Соотношения для расчета эффективного удерживаемого объема с использованием фактора  $\beta$  получено Винзором и Юнгом<sup>79</sup>:

$$V_N = \frac{\frac{\Gamma^0 V_3 J_3^2}{P_0} \left[ \frac{e^{\beta P}}{\beta^3} (3^2 P^2 - 23P + 2) \right]^{P_0}_{P_1}}{0,5 [P^2]^{P_0}_{P_1}}, \quad (40)$$

причем было показано, что это отношение может быть без существенной потери точности заменено более простым уравнением типа

$$\ln \bar{V}_N = \ln V_N^0 + \beta P_0 J_3^4 \quad (41)$$

(В работе Дести и др.<sup>55</sup> использовался фактор  $J_3^2$  и, таким образом определялась величина  $\bar{\bar{V}}_N$ .)

Одновременный учет всех трех факторов ( $a_1$ ,  $b_1$  и  $\beta$ ), вызывающих отклонения свойств газа от идеальности, был осуществлен Круикшенком и др.<sup>71, 80</sup>, а также Гиддингсом и др.<sup>36</sup>, получившими сложные соотношения.

Трестиану<sup>89-91</sup> систематизировал имеющиеся в литературе соотношения, связывающие характеристики удерживания с давлением в колонке. Соответствующая сводка дается в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Выражения для  $j$  и  $V_N$  с учетом неидеальности системы<sup>89</sup>

Неидеальность			$j$	$V_N$	Ссылки на литературу
$P \cdot a$	$\eta$	$\Gamma$			
—	—	+	$J_3^2$	$\ln \bar{\bar{V}}_N = \ln V_N^0 + \beta P_0 J_2^3$	55
—	—	+	$J_3^2$	$\bar{V}_N = V_N^0 (1 + \beta P_0 J_3^4)$	56
+	—	—	$J_3^2 [1 + a_1 P_0 (J_3^4 - J_2^3)]$	—	75
+	—	+	$J_3^2 [1 + a_1 P_0 (2J_3^4 - J_2^3 - 1)]$	$\ln \bar{V}_N = \ln V_N^0 + \beta P_0 J_3^4$	77
+	+	+	$J_3^2 [1 + a_1 P_0 (2J_3^4 - J_2^3 - 1) + b_1 P_0 (J_3^4 - J_2^3)]$	$\ln \bar{\bar{V}}_N = \ln V_N^0 + \beta P_0 J_2^3 [1 - P_0 (a_1 + b_1) (J_3^4 - J_2^3)]$	36
				$\ln \bar{V}_N = \ln V_N^0 + \beta P_0 J_3^4 [1 - P_0 (2a_1 + b_1) (J_4^4 - J_3^4)]$	

Еще одной причиной изменения характеристик удерживания при повышении давления является растворимость газа-носителя в неподвижной фазе. С учетом этого фактора при давлениях, когда ощутимой является роль третьего вириального коэффициента, соотношение для расчета эффективного удерживаемого объема принимает вид<sup>80, 81, 92</sup>:

$$\ln V_N = \ln V_N^0 + \beta' P_0 J_3^4 + \zeta' (P_0 J_3^4)^2,$$

где

$$\begin{aligned} \beta' &= \beta + \lambda \left[ 1 - \frac{\partial \ln \gamma_1^\infty}{\partial x_2} \right]_0, \\ \zeta' &= \frac{3C_{122} - 4B_{12}B_{22}}{2RT} + \varphi \left[ 1 - \frac{\partial \ln \gamma_1^\infty}{\partial x_2} \right]_0 + \frac{\lambda^2}{2} \left[ 1 - \frac{\partial^2 \ln \gamma_1^\infty}{\partial x_2^2} \right]_0 + \frac{kV_1^\infty}{R\Gamma} \quad (42) \end{aligned}$$

$\frac{\partial \gamma_1^\infty}{\partial x_2}$  — изменение коэффициента активности сорбата в неподвижной жидкости с изменением мольной доли  $x_2$  растворенного газа-носителя,  $C_{122}$  — третий вириальный коэффициент взаимодействия сорбата с газом-носителем,  $k$  — коэффициент,  $\lambda$  и  $\varphi$  — константы разложения в ряд мольной доли  $x_2$  растворенного в неподвижной фазе газа-носителя<sup>81</sup>:  $x_2 = \lambda P + \varphi P^2 + \dots$

В общем виде поправка на растворимость газа может быть определена как

$$\exp \left[ \left( \frac{\partial \ln \gamma_1^\infty}{\partial x_2} \right)_0 (\lambda P + \varphi P^2 + \dots) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \ln \gamma_1^\infty}{\partial x_2^2} \right)_0 \cdot (\lambda^2 P^2 + \dots) + \dots \right].$$

Соотношения (37) — (42) указывают на возможность хроматографического определения коэффициентов активности сорбатов в растворе неподвижной жидкости с введением поправки на неидеальность газовой фазы  $\gamma_1^\infty$ . Учитывая, что  $V_N = w\Gamma$ , где  $w$  — объем неподвижной жидкости в колонке, величину  $\gamma_1^\infty$  можно получить на основе экстраполированного к нулевому среднему давлению эффективного удерживаемого объема с последующим введением поправки на неидеальность чистого сорбата [второй член правой части уравнения (38)]. При этом среднее давление рассчитывается как  $P_0 J_{\frac{1}{3}}$ .

Результаты хроматографического определения коэффициентов активности на основе характеристик удерживания, полученных при давлениях до 12—15 атм, когда еще не сказывается влияние третьего вириального коэффициента, приведены в работах<sup>80, 93—101</sup>, причем для достижения большей точности при проведении экспериментов в некоторых случаях использовалось несколько газов-носителей.

Ордината точки пересечения прямых, отвечающих одному сорбату, но разным газам-носителям (см. рис. 15), соответствует величине  $V_N^0$ , которая не зависит от природы используемого элюента. О точности хроматографического метода определения  $\gamma_1^\infty$  свидетельствует табл. 5, в которой результаты сравниваются со статическими данными.

Лок и Брандт<sup>101</sup> рассчитывали вириальные коэффициенты на основании результатов экспериментов, проведенных при пониженном давлении.

В работе<sup>102</sup> коэффициенты активности сорбатов, принадлежащих к различным классам, определялись с учетом поправок на неидеальность газовой фазы, которые были рассчитаны на основании результатов, проведенных на колонках с другой неподвижной фазой. В той же работе на примере гомологического ряда *n*-парафинов и неподвижной фазы — сквалана было показано, что существует такой реальный или гипотетический (с дробным числом углеродных атомов в молекуле) компонент, для которого поправки на  $B_{11}$  и  $B_{12}$  взаимно компенсируются и  $\gamma^\infty = \gamma$ .

ТАБЛИЦА 5

Коэффициенты активности углеводородов в динонилфталате при 30°. Газ-носитель — азот<sup>74</sup>

Сорбат	$\lg \gamma$	$\lg \gamma^\infty$	$\lg \gamma^\infty$ статические данные
Бензол	-0,250	-0,253	-0,253
<i>n</i> -Пентан	0,022	0,034	0,035
<i>n</i> -Гексан	0,080	0,077	0,076
2,2-Диметилбутан	0,098	0,103	0,095
Циклогексан	-0,031	-0,032	-0,032
<i>n</i> -Гептан	0,123	0,117	0,114
<i>n</i> -Октан	0,161	0,153	0,153

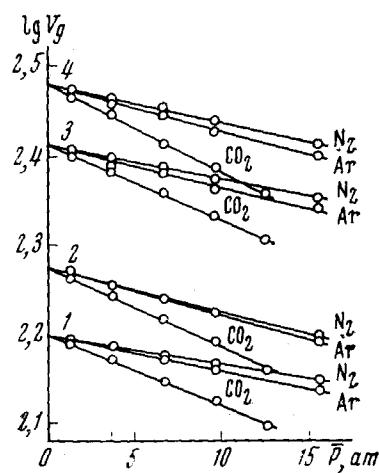


Рис. 15. График зависимости между логарифмом абсолютного удерживаемого объема и средним давлением в колонке при 80° в среде азота, аргона и двуокиси углерода для диоксана (1), *n*-октана (2), толуола (3) и бутилацетата (4)<sup>73</sup>

Графики, подобные приведенному на рис. 15, указывают на возможность хроматографического определения весьма скучно представленных в литературе значений вторых вириальных коэффициентов взаимодействия сорбатов с газом-носителем  $B_{12}$ , поскольку тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс соответствует величине  $\beta$  в уравнениях (37) и (41).

Если коэффициент сжимаемости газовой смеси разложить в ряд по степеням  $1/V$  ( $V$  — мольный объем газовой смеси)

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots, \quad (43)$$

где  $B$  и  $C$  — второй и третий вироильные коэффициенты, связанные с энергией взаимодействия соответственно двух и трех молекул, то

$$B = x_1^2 B_{11} + 2x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_{22}, \quad (44)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  — мольные доли компонентов 1 и 2 в смеси.

Дести и др.<sup>55</sup>, используя соотношение

$$\ln V_N = \ln V_N^\infty + \beta P_0 J^3, \quad (45)$$

определяли значения  $B_{12}$  для некоторых углеводородов в смеси с гелием, водородом, азотом и двуокисью углерода на капиллярных колонках с большим перепадом давления. Однако, как было показано Круикшенком и др.<sup>77</sup>, такие расчеты приводят к существенным ошибкам и оправданы лишь при небольших перепадах давления. В связи с этим в работах<sup>72, 73, 93-96</sup> значения вторых вироильных коэффициентов определялись путем использования соотношения (41).

Полученные данные (см. табл. 6) находятся в хорошем соответствии с результатами статических измерений<sup>103-105</sup> и позволили авторам работ сделать выводы относительно пригодности различных расчетных методов определения  $B_{12}$ . Так, было показано<sup>93, 98</sup>, что при расчете с использованием принципа соответственных состояний псевдокритическую температуру целесообразно определять методом Хадсона и Мак-Кобри<sup>107</sup>, а не как среднее геометрическое критических температур компонентов смеси. Кроме того, была выяснена непригодность правила Льюиса и Рендалла<sup>108</sup>:

$$B_{12} = 0,5(B_{11} + B_{22}) \quad (46)$$

В работе<sup>73</sup> было указано на возможность линейной аппроксимации зависимости линейной аппроксимации зависимости между  $B_{12}$  и числом углеродных атомов в молекуле  $n$ -парафинов

Рис. 16. График зависимости между вторым смешанным вироильным коэффициентом  $n$ -парафинов и числом углеродных атомов в молекуле.

Газы-носители: 1 — Азот, 80°; 2 — аргон, 80°; 3 — аргон, 50° и 4 — двуокись углерода, 80°<sup>73</sup>

при различных температурах и при использовании различных газов-носителей (рис. 16).

Основная погрешность результатов хроматографического определения вироильных коэффициентов связана с растворимостью газа-носителя в неподвижной жидкости. Как показали Эверетт и др.<sup>93</sup>, растворимость двуокиси углерода в октадекане приводит к увеличению  $\beta$ , соответствующему увеличению значения  $B_{12}$  на 75 см<sup>3</sup>/моль. В случае значительной растворимости элюента неподвижную фазу следует рассматривать как бинарную систему и при определении характеристик удерживания пользоваться соотношениями, полученными в работах, посвященных использованию многокомпонентных неподвижных фаз<sup>109, 110</sup>.

Имеется возможность оценить относительную величину  $\frac{\partial \ln \gamma_1^\infty}{\partial x^2}$  (см. соотношение 42), если в качестве стандарта принять один из исследуемых сорбатов<sup>58</sup>. Так, если расчет проводится без учета растворимо-

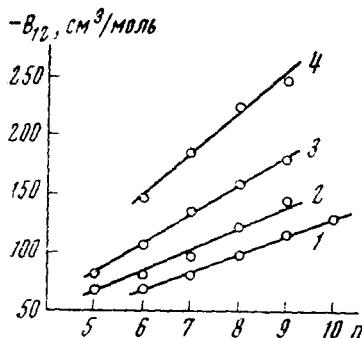


ТАБЛИЦА 6

Значения вторых смешанных вириальных коэффициентов,  
определенные хроматографическим и статическим методами

Сорбаты	Газ-носитель	°C	Экспериментальные данные		Статические дан- ные <sup>103-105</sup>
			$\bar{B}_{12}$ , $\text{см}^3/\text{моль}$	ссылки на литературу	
Ацетон	Ar	80	58	72	
	CO <sub>2</sub>	40	343	16	
		80	129	72	
Метилэтилкетон	N <sub>2</sub>	80	36	73	
	Ar	50	86	72	
		80	65	72	
1,1-Дихлорэтан	CO <sub>2</sub>	80	184	72	
	CO <sub>2</sub>	40	245	16	
		80	12	73	
Хлороформ	N <sub>2</sub>	80	60	72	
	Ar	50	59	72	
	CO <sub>2</sub>	80	169	72	
Четыреххлористый углерод	N <sub>2</sub>	80	24	73	
	Ar	50	125	72	
		80	67	72	
Нитрометан	CO <sub>2</sub>	80	154	72	
	N <sub>2</sub>	80	41	73	
	Ar	50	91	72	
Нитроэтан	CO <sub>2</sub>	80	62	72	
	N <sub>2</sub>	80	188	72	
	Ar	50	71	73	
Диоксан	CO <sub>2</sub>	80	125	72	
	N <sub>2</sub>	80	97	72	
	Ar	50	247	72	
Бутилацетат	CO <sub>2</sub>	80	67	73	
	N <sub>2</sub>	80	124	72	
	Ar	50	86	72	
Метанол	CO <sub>2</sub>	80	136	72	
	N <sub>2</sub>	80	79	73	
	Ar	50	138	72	
Этанол	CO <sub>2</sub>	80	119	72	
	N <sub>2</sub>	80	260	72	
	Ar	50	236	16	
Изопропанол	CO <sub>2</sub>	80	10	73	
	N <sub>2</sub>	80	118	72	
	Ar	50	46	72	
Пропан	CO <sub>2</sub>	80	303	72	
	N <sub>2</sub>	80	95	16	
	Ar	50	80	72	
<i>n</i> -Бутан	CO <sub>2</sub>	80	51	72	
	N <sub>2</sub>	80	127	16	
	Ar	50	99	95	
<i>n</i> -Пентан	CO <sub>2</sub>	80	78	100	
	N <sub>2</sub>	30	84	95	
	H <sub>2</sub>	35	69	94, 96	
		60	77	16	
		40	153	55	
		25	-7	56	
			-3	89	
			-2	55	
			105	56	
			76	91	
			103	91	
			30	103	
			35	85	100

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

Сорбаты	Газ-носитель	°C	Экспериментальн. данные		Статистические дан- ные <sup>103-105</sup>
			—B <sub>12</sub> , см <sup>3</sup> /моль	ссылки на литературу	
<i>n</i> -Гексан	Ar	40	85	91	
		55	66	94,96	
		60	80	95	
		65	72	94,96	
		80	78	94,96	
		25	60	73	
		25	98	91	136±18
		50	82	72	125±23
		80	68	72	
		25	173	55	
	CO <sub>2</sub>	40	198	16	
		80	76	72	
		25	152	55	
		25	204	106	222±13
		50	138	106	190±12
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	25	414	106	
		25	0	55	448±16
<i>n</i> -Гептан	Ar	25	—6	91	
		25	128	55	
		30	112	91	
		35	108	95	
		40	113	100	
		50	107	95	
		55	79	91	
		60	90	94,96	
		65	93	95	
		80	98	94,96	
		25	104	94,96	
		25	69	73	
		25	124	91	149±65
		40	104	96	80±73
		50	106	72	180±50
		65	107	91	148±27
	CO <sub>2</sub>	80	100	91	108±32
		25	81	72	
		25	233	55	
		80	147	72	
		25	163	55	
<i>n</i> -Октан	CH <sub>4</sub>	25	292	106	261±60
		50	280	106	225±30
		25	36	55	
		35	132	100	
		40	111	91	
	Ar	60	101	94,96	
		75	87	94,96	
		80	81	73	
		50	136	72	
		80	97	72	
	CO <sub>2</sub>	25	294	55	
		80	177	72	
		25	183	55	
		40	—9	93	
		65,05	—22	93	
	N <sub>2</sub>	100	143	100	—18±4
		35	119	94,96	
		60	92	94,96	
		75	98	73	
		80	98		

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

Сорбаты	Газ-носитель	°C	Экспериментальн. данные		Статические дан- ные <sup>103-115</sup>
			—B <sub>12</sub> , см <sup>3</sup> /моль	ссылки на литературу	
<i>n</i> -Нонан	Ar	50	160	72	
		80	122	72	
	CO	40	153	93	
		65,05	123	93	
		100			104±4
	CO <sub>2</sub>	80	227	72	
	N <sub>2</sub>	80	117	73	
	Ar	50	181	72	
		80	146	72	
	CO <sub>2</sub>	80	249	72	
<i>n</i> -Декан	N <sub>2</sub>	80	130	73	
<i>i</i> -Пентан	H <sub>2</sub>	25	—26	55	
	N <sub>2</sub>	25	105	55	
		55	64	94,96	
		60	76	94,96	
		65	81	94,96	
	Ar	25	94	91	
		35	78	100	
	CO <sub>2</sub>	25	165	55	
	O <sub>2</sub>	25	125	55	
	CH <sub>4</sub>	25	199	101	
		80	123	101	
2,2-Диметилбутан	H <sub>2</sub>	25	—26	55	
			—9	91	
	N <sub>2</sub>	25	105	55	
			88	56	
			94	91	
		35	60	100	
	Ar	25	108*	72	
			115	91	
	CO <sub>2</sub>	25	168	55	
	O <sub>2</sub>	25	145	55	
	CH <sub>4</sub>	25	216	106	
		50	154	106	
Циклопентан	H <sub>2</sub>	25	—5	55	
	N <sub>2</sub>	25	91	55	
	Ar	25	108*	72	
	CO <sub>2</sub>	25	197	55	
	O <sub>2</sub>	25	152	55	
2,3-Диметилбутан	H <sub>2</sub>	25	—9	55	
	N <sub>2</sub>	25	112	55	
		35	98	100	
	Ar	25	112*	72	
		35	98	100	
	CO <sub>2</sub>	25	208	55	
	O <sub>2</sub>	25	153	55	
2-Метилпентан	H <sub>2</sub>	25	7	55	
	N <sub>2</sub>	25	127	55	
		35	91	100	
	Ar	25	115*	72	
		25	125	91	
	CO <sub>2</sub>	25	206	55	
	O <sub>2</sub>	25	155	55	
	CH <sub>4</sub>	25	317	106	
		50	144	106	
3-Метилпентан	H <sub>2</sub>	25	—3	55	
	N <sub>2</sub>	25	117	55	
	Ar	25	116*	72	
		35	95	100	
	CO <sub>2</sub>	25	211	55	
	O <sub>2</sub>	25	163	55	

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

Сорбаты	Газ-носитель	°C	Экспериментальн. данные		Статистические дан- ные <sup>103-103</sup>
			$-B_{12}$ , $\text{см}^3/\text{моль}$	ссылки на литературу	
<b>Метилцикlopентан</b>	H <sub>2</sub>	25	12	55	
	N <sub>2</sub>	25	128	55	
	Ar	25	127*	72	
	CO <sub>2</sub>	25	234	55	
<b>2,2-Диметилпентан</b>	H <sub>2</sub>	25	14	55	
	N <sub>2</sub>	25	133	55	
	Ar	25	128*	72	
	CO <sub>2</sub>	25	245	55	
<b>2,4-Диметилпентан</b>	H <sub>2</sub>	25	5	55	
	N <sub>2</sub>	25	130	55	
		35	109	100	
	Ar	25	130*	72	
	CO <sub>2</sub>	25	249	55	
<b>2,2,3-Триметилбутан</b>	O <sub>2</sub>	25	165	55	
	H <sub>2</sub>	25	6	55	
	N <sub>2</sub>	25	123	55	
	Ar	25	127*	72	
	CO <sub>2</sub>	25	222	55	
<b>3,3-Диметилпентан</b>	O <sub>2</sub>	25	160	55	
	H <sub>2</sub>	25	12	55	
	N <sub>2</sub>	25	131	55	
	Ar	25	132*	72	
	CO <sub>2</sub>	25	242	55	
<b>Циклогексан</b>	O <sub>2</sub>	25	166	55	
	H <sub>2</sub>	25	18	55	
	N <sub>2</sub>	25	120	55	
		35	122	100	
		60	80	94,96	
<b>1,1-Диметилцикlopентан</b>	Ar	25	63	73	
		50	130*	72	
		80	102	72	
	CO <sub>2</sub>	25	86	72	
		80	236	55	
<b>2-Метилгексан</b>	O <sub>2</sub>	25	163	72	
	Ar	25	135	55	
	H <sub>2</sub>	25	35	55	
	N <sub>2</sub>	25	137*	72	
	CO <sub>2</sub>	25	272	55	
<b>2,3-Диметилпентан</b>	O <sub>2</sub>	25	175	55	
	H <sub>2</sub>	25	6	55	
	N <sub>2</sub>	25	133	55	
	Ar	25	135*	72	
	CO <sub>2</sub>	25	264	55	
<b>3-Метилгексан</b>	O <sub>2</sub>	25	167	55	
	H <sub>2</sub>	25	32	55	
	N <sub>2</sub>	25	136	55	
	Ar	25	138*	72	
	CO <sub>2</sub>	25	276	55	
<b>цис-1,3-Диметилцикlopентан</b>	O <sub>2</sub>	25	180	55	
	Ar	25	32	55	
		136*	72		
	Ar	25	136*	72	
		136*	72		
<b>транс-1,3-Диметилцикlopен-тан</b>	Ar	25	136*	72	
		136*	72		
		136*	72		
		136*	72		
		136*	72		
<b>транс-1,2-Диметилцикlopен-тан</b>	H <sub>2</sub>	25	36	55	
	N <sub>2</sub>	25	144	55	
	CO <sub>2</sub>	25	292	55	
	O <sub>2</sub>	25	176	55	

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

Сорбаты	Газ-носитель	°С	Экспериментальны. данные		Статистиче- ские дан- ные <sup>103-105</sup>
			—B <sub>12</sub> , см <sup>3</sup> /моль	ссылки на литературу	
2,2,4-Триметилпентан	H <sub>2</sub>	40	—4	93	—18±4
		65,05	—6	93	
		75	—	73	
		N <sub>2</sub>	47	72	
		Ar	128	72	
	CO <sub>2</sub>	80	87	72	
		80	147	72	
		H <sub>2</sub>	19	100	
		N <sub>2</sub>	64	100	
		Ar	84	100	
<i>n</i> -Пентен-1	H <sub>2</sub>	35	13	100	
		35	110	100	
		35	110	100	
		35	2	100	
<i>n</i> -Гексен-1	N <sub>2</sub>	35	142	100	
		60	95	94,96	
		35	139	100	
		35	136	100	
<i>n</i> -Октен-1	Ar	40	155	16	
		N <sub>2</sub>	80	73	
		Ar	115	72	
		80	95	72	
Бутадиен-1,3	CO <sub>2</sub>	80	207	72	
		H <sub>2</sub>	13	55	
		40	9	96	
		50	9	92	
		50	5	93	
		He	—57	93	
			—49	93	
		N <sub>2</sub>	120	96	
		25	117	55	
		30	109	94,96	
Пиридин	Ar	32	107	94,96	
		35	103	99	
		40	104	94,96	
		40	96	99	
		50	108	91	
		50	94	96	
		50	90	99	
		55	87	93	
		60	86	96	
		60	98	94	
Бензол	CO <sub>2</sub>	60	93	96	7,5±4
		65	89	96	
		75	92	96	
		80	79	96	
		80	74	73	
		35	135	100	
		40	126	96	
		50	117	72	
		50	90	96	
		65	79	93	
<i>n</i> -Гептен-1	CO	80	88	91	114±4
		50	85	93	
		65	100	91	
		80	105	72	
		50	113	93	
		40	122	93	
<i>n</i> -Октилен-1	CO <sub>2</sub>	80	288	16	
		50	216	72	
		50	79	93	
<i>n</i> -Декен-1	CH <sub>4</sub>	50	155	93	
		50	—	—	

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

Сорбаты	Газ-носитель	°C	Экспериментальные данные		Статические дан- ныe <sup>103-105</sup>
			$B_{12}$ , $\text{см}^3/\text{моль}$	ссылки на литературу	
Толуол	$N_2$	80	94	73	
		50	135	72	
		80	120	72	
	$CO_2$	80	123	58	
		80	235	72	
		80	117	58	
Стирол	$N_2$	50	169	58	
		80	148	58	
		80	300	58	
Фторбензол	$N_2$	32	117	99	
		40	93	99	
		50	96	99	
1,2-Дифторбензол	$N_2$	50	95	99	
1,3-Дифторбензол	$N_2$	50	97	99	
1,4-Дифторбензол	$N_2$	50	94	99	
1,3,5-Трифторбензол	$N_2$	32	110	99	
		40	111	99	
		50	106	99	
1,2,3,4-Тетрафторбензол	$N_2$	50	110	99	
1,2,4,5-Тетрафторбензол	$N_2$	50	105	99	
Пентафторбензол	$N_2$	50	110	99	
Гексафторбензол	$N_2$	32	150	99	
		40	130	99	
		50	111	99	
		55	117	94	
		60	110	94	
		65	108	94	
		75	118	94	

\* Определены интерполяционным методом на базе индексов удерживания.

сти газа-носителя, то получаемое эффективное значение второго смешанного вириального коэффициента

$$B_{\text{эфф}} = B_{12} + 0,5\lambda \left( 1 - \frac{\partial \ln \gamma_1^\infty}{\partial x_2} \right) RT. \quad (47)$$

Обозначив  $\Delta B = B_{\text{эфф}} - B_{12}$ , имеем

$$\Delta B_{\text{отн}} = \left( 1 - \frac{\partial \ln \gamma_1^\infty}{\partial x_2} \right)_{\text{отн}}. \quad (48)$$

Авторы настоящего обзора показали<sup>57, 58</sup>, что индексы удерживания углеводородов<sup>111</sup> в интервале давлений по крайней мере до 30 атм практически линейно связаны со средним давлением в колонке.

Был предложен<sup>72</sup> интерполяционный метод определения  $B_{12}$  на основе значений индекса удерживания  $I$ :

$$\frac{\Delta I}{\Delta P} = \frac{(I_1 - 100Z)(\beta_{z+1} - \beta_z) - 100(\beta_x - \beta_z)}{b_2}, \quad (49)$$

где  $\Delta P = P_2 - P_1$ ,  $\Delta I = I_2 - I_1$ ,  $I_1$  и  $I_2$  — индексы удерживания сорбата при давлениях в колонке соответственно  $P_1$  и  $P_2$ ,

$$\beta_i = \frac{2B_{12i} - V_i^\infty}{2,303RT}, \quad i = x, z, z+1, \quad b_2 = \lg \frac{V_{gzP_2}}{V_{g(z+1)P_2}}$$

— логарифм относительного удельного удерживаемого объема соседних *n*-парафинов при давлении  $P_2$ ,  $i$  — номер сорбата.

Соотношение (49) позволяет существенно повысить точность определения коэффициентов  $B_{12}$ , если известны значения  $B_{12}$  двух нормальных парафинов. Такой метод был использован для определения вторых смешанных вириальных коэффициентов взаимодействия газа-носителя с компонентами фракции прямого гонного бензина (см. табл. 6).

В общем случае интерполяционный метод дает наилучшие результаты в том случае, если в качестве стандартов использованы вещества, близкие по строению к исследуемым сорбатам, поскольку здесь в значительной степени компенсируется искажающее влияние растворимости газа-носителя в неподвижной фазе. Так, в работе<sup>58</sup> при исследовании ароматических углеводородов (газ-носитель — двуокись углерода, неподвижная фаза — полиэтиленгликоль-400) в качестве стандартов был избран бензол и стирол.

Расчет проводили по формуле:

$$\frac{\Delta G}{\Delta \bar{P}} = \frac{\beta^{(x)} - \beta^{(1)} - G_1 (\beta^{(2)} - \beta^{(1)})}{(\lg V_N^{(2)} - \lg V_N^{(1)})_2}, \quad (50)$$

где

$$\Delta G = G_2 - G_1, \quad \Delta \bar{P} = \bar{P}_2 - \bar{P}_1,$$

$$G = \frac{\lg V_N^{(x)} - \lg V_N^{(1)}}{\lg V_N^{(2)} - \lg V_N^{(1)}},$$

( $x$ ), (1), (2) — индексы соответственно исследуемого сорбата и стандартных веществ 1 и 2,  $G_1$  — соответствует давлению  $P_1$ ,

$$G_2 \text{ и } (\lg V_N^{(2)} - \lg V_N^{(1)})_2 \text{ — давление } P_2, \quad \beta = \frac{2B_{12} - V_1^0}{2,303R}.$$

Полученные значения  $B_{12}$  алкилбензолов приведены в табл. 7.

Авторами обзора был также предложен интерполяционный метод расчета  $B_{12}$  на основе линейного индекса удерживания<sup>115</sup>

$$J = \frac{t_{Rx} - t_{Rz}}{t_{R(z+1)} - t_{RT}} + Z. \quad (51)$$

Было выведено соотношение, связывающее  $B_{12}$  и изменение линейного индекса удерживания с давлением  $\Delta J / \Delta \bar{P}$ .

ТАБЛИЦА 7

Значения вторых смешанных вириальных коэффициентов (температура 80°), определенные интерполяционным методом по уравнению (50)\*

Газ-носитель	Ar	CO <sub>2</sub>
	$-B_{12}$ , см <sup>3</sup> /моль	$-B_{12}$ , см <sup>3</sup> /моль
Толуол	123	248
Этилбензол	138	271
<i>p</i> -Ксиол	143	284
<i>m</i> -Ксиол	141	282
<i>i</i> -Пропилбензол	148	286
<i>o</i> -Ксиол	146	289
<i>n</i> -Пропилбензол	152	292
1-Метил-3-этилбензол	154	309
<i>i</i> -Бутилбензол	159	—
1,3,5-Триметилбензол	160	325
<i>втор.</i> -Бутилбензол	160	312
1-Метил-2-этилбензол	158	310
1,2,4-Триметилбензол	156	340
1-Метил-3-пропилбензол	167	328
1-Метил-2-изопропилбензол	168	329
1-Метил-4-пропилбензол	169	318
1,4-Дизтилбензол	168	342
<i>n</i> -Бутилбензол	168	345
1,3-Диметил-5-этилбензол	173	348
1-Метил-2-пропилбензол	171	327
1,2,3-Триметилбензол	165	335
1,4-Диметил-2-этилбензол	174	348
1,3-Диметил-4-этилбензол	174	350
1,2-Диметил-4-этилбензол	177	354
1,3-Диметил-2-этилбензол	167	352
1,2-Диметил-3-этилбензол	168	349
1,2,4,5-Тетраметилбензол	183	376
1,2,3,5-Тетраметилбензол	183	380
1,2,3,4-Тетраметилбензол	178	386

\* Стандартные значения  $-B_{12}$ .  
Газ-носитель — двуокись углерода. Бензол 216 см<sup>3</sup>/моль, стирол 300 см<sup>3</sup>/моль.  
Газ-носитель — аргон. Бензол 105 см<sup>3</sup>/моль, стирол 148 см<sup>3</sup>/моль.

По аналогии с методом расчета на основе логарифмической интерполяции [уравнение (50)] для соединений близкой структуры авторами на базе функции

$$Q = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{t_{R_2} + t_{R_1}} \quad (52)$$

было получено соотношение, связывающее  $\Delta Q / \Delta \bar{P}$  с  $B_{12}$ . Здесь  $t_{R_1}$  и  $t_{R_2}$  — времена удерживания стандартных веществ 1 и 2.

Полученные результаты показали, что интерполяционные методы расчета  $B_{12}$  на базе как логарифмического, так и линейного индексов удерживания приводят к вполне сходимым результатам.

Это указывает на предпочтительность использования более простых линейных функций  $J$  и  $Q$ .

В работах Кобаяши и др.<sup>68-70, 82-84, 112-114</sup> исследовалось равновесие газ — жидкость в многокомпонентных системах, включающих газообразные и жидкие углеводороды.

Методика предусматривала ввод радиоактивной (с последующей фиксацией счетчиком радиоактивности) или нерадиоактивной (с фиксацией катарометром) пробы индивидуального сорбата в поток, представляющий собой смесь этого сорбата с другими. Коэффициент распределения  $k$ -го компонента, равный отношению его мольных долей в газовой и жидкой фазах, определялся как

$$K_k = \frac{y_k}{x_k} = \frac{ZRTV_{\text{ж}}}{PV_N \left( 1 - \sum \frac{y_i}{K_i} \right)}, \quad (53)$$

где  $Z$  — коэффициент сжимаемости газовой смеси,  $V_{\text{ж}}$  — общее число моль жидкой фазы,  $\sum \frac{y_i}{K_i}$  — соответствует сумме отношений для всех компонентов системы, кроме  $k$ -го.

В цитированных работах коэффициенты распределения легких углеводородов определялись при давлениях до 136 атм.

Таким образом, приведенный материал показывает широкие возможности применения газовой хроматографии при повышенных давлениях, как в аналитических целях, так и при определении таких физико-химических характеристик, как неидеальность газовой фазы и константы фазовых равновесий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Голей, Сб. Успехи и достижения газовой хроматографии, Гостоптехиздат, 1961, стр. 33.
2. J. G. Mc William, R. A. Dewar, Nature, **181**, 760 (1958).
3. J. E. Lovelock, J. Chromatog., **1**, 34 (1958).
4. М. С. Вигдергауз, Л. А. Маясова, С. К. Лезина, Зав. лаб., **35**, 138 (1969).
5. J. Janak, Chromatog. Rev., **11**, 203 (1969).
6. М. Голей, Сб. Газовая хроматография, ИЛ, М., 1961, стр. 39.
7. R. L. Martin, J. C. Winters, Anal. Chem., **35**, 1930 (1963).
8. М. Симmons, Д. Ричардсон, И. Дворецкий, Сб. Газовая хроматография, Тр. III междунар. симп. по газовой хроматографии в Эдинбурге «Мир»? М., 1964, стр. 283.
9. A. Liberti, G. P. Cartoni, F. Bruniger, J. Chromatog., **12**, 8 (1964).
10. D. H. Desty, A. Goldup, W. J. Swanton, JSA Proc. 1961, International Gas Chromatography Symposium Preprints, 1961, стр. 83.
11. M. S. Vigdergauz, L. V. Andreev, J. Chromatog., **18**, 226 (1965).
12. E. Klepser, A. H. Corwin, D. A. Turner, J. Org. Chem., **27**, 700 (1962).
13. L. McLaren, M. N. Myers, J. C. Giddings, Science, **159**, 197 (1968).
14. J. C. Giddings, M. N. Myers, L. McLaren, R. A. Keller, **162**, 67 (1968).
15. J. C. Giddings, M. N. Myers, J. W. King, J. Chromatog. Sci., **7**, 276 (1969).
16. S. T. Sie, W. van Beersum, G. W. A. Rijnders, Sep. Sci., **1**, 459 (1966).

17. S. T. Sie, G. W. A. Rijnders, Там же, 2, 699 (1967).
18. S. T. Sie, G. W. A. Rijnders, Там же, 2, 729 (1967).
19. М. С. Вигдергауз, Л. В. Андреев, О. Г. Чаброва, Ж. анал. химии, 22, 265 (1967).
20. М. С. Вигдергауз, Сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, 1967, вып. 5, 5.
21. Т. Харуки, Бунсеки кагаку, 9, 865 (1960).
22. I. Halasz, K. Hartmann, E. Heine, Gas Chromatography. Preprints, V Intern. Symposium, Brighton, 1964, стр. 53.
23. T. Tsuda, N. Tokogo, D. Ishii, J. Chromatog., 46, 241 (1970).
24. T. Kambara, Там же, 19, 478 (1965).
25. D. Вгеппап, С. Кембалл, Petroleum Refiner, 37, 255 (1958).
26. D. Вгеппап, С. Кембалл, J. Inst. Petrol., 44, 14 (1958).
27. П. Ф. Комиссаров, Д. А. Вяжирев, ДАН, 129, 133 (1959).
28. П. Ф. Комиссаров, Д. А. Вяжирев, Труды по химии и химической технологии, Горький, 4, 485 (1961).
29. П. Ф. Комиссаров, Д. А. Вяжирев, Зав. лаб., 12, 1504 (1962).
30. П. Ф. Комиссаров, Л. В. Кондакова, Д. А. Вяжирев, Сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, 1964, вып. 1, 99.
31. П. Ф. Комиссаров, Д. А. Вяжирев, Сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, 1955, вып. 3, 99.
32. Д. А. Вяжирев, Л. В. Кондакова, Труды по химии и химической технологии, Горький, 1966, вып. 1/15, 58.
33. М. С. Вигдергауз, Нефтехимия, 5, 425 (1965).
34. G. Guiochon, Chromatog. rev., 8, 1 (1966).
35. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтуб, Газовая хроматография, Гостехиздат, М., 1962.
36. P. D. Schettler, M. Eikelberger, J. C. Giddings, Anal. Chem., 39, 146 (1967).
37. M. J. E. Golyay, Nature, 199, 776 (1963).
38. J. C. Giddings, Dynamics of Chromatography, P. I. Principles and Theory, Dekker, N. Y., 1965.
39. M. N. Myers, J. C. Giddings, Anal. Chem., 37, 1453 (1965).
40. M. N. Myers, J. C. Giddings, Там же, 38, 294 (1966).
41. M. N. Myers, J. C. Giddings, Sep. Sci., 1 (6), 761 (1966).
42. J. C. Giddings, Anal. Chem., 36, 741 (1964).
43. J. C. Giddings, Gas Chromatography 1964, ed. A. Goldup, Inst. of Petrol., 1965, стр. 3.
44. J. C. Giddings, J. Chromatog., 18, 221 (1965).
45. J. C. Giddings, W. A. Manwaring, M. N. Myers, Science, 154, 146 (1966).
46. J. C. Giddings, R. A. Robison, Anal. Chem., 34, 885 (1962).
47. J. C. Sternberg, R. E. Poulsen, Там же, 36, 1492 (1964).
48. J. H. Knox, Anal. Chem., 38, 253 (1966).
49. D. S. Horne, J. H. Knox, L. McLaren, Separation Sci., Цит. по 45.
50. V. Pretorius, T. W. Smuth, Anal. Chem., 38, 274 (1966).
51. T. W. Smuth, K. de Clerk, V. Pretorius, Sep. Sci., 3, 43 (1968).
52. J. D. Schieke, T. W. Smuth, V. Pretorius, Там же, 3, 27 (1968).
53. R. D. Schwartz, D. J. Brasseaux, R. G. Mathews, Anal. Chem., 38, 303 (1966).
54. A. Goldup, G. R. Luckhurst, W. T. Swanton, Nature, 193, 333 (1962).
55. D. H. Desty, A. Goldup, G. R. Luckhurst, W. T. Swanton, Gas Chromatography, 1962, ed. M van Sway, London, Butterworths, 1962, стр. 67.
56. D. H. Everett, Trans. Faraday Soc., 61, 1637 (1965).
57. М. С. Вигдергауз, В. И. Семкин, Нефтехимия, 9, 470 (1969).
58. М. С. Вигдергауз, В. И. Семкин, ЖФХ, (в печати).
59. J. C. Giddings, Sep. Sci., 1, 73 (1966).
60. S. T. Sie, G. W. A. Rijnders, Там же, 2 (6), 755 (1967).
61. S. T. Sie, G. A. Rijnders, Anal. chim. acta 38, 31 (1967).
62. S. T. Sie, J. P. A. Bleumer, G. W. A. Rijnders, VII Int. Symp. Gas Chromatography, Copenhagen, 1968, paper 14.
63. Г. Гильдебранд. Растворимость неэлектролитов, ГОНТИ, М., 1938.
64. N. M. Karayannis, A. H. Corwin, E. W. Baker, E. K. Klesper, J. A. Waller, Anal. Chem., 40, 1736 (1968); T. Phudsinata, C. Murai, Kagaku, Chem., 24, 766 (1969).
65. N. M. Karayannis, A. H. Corwin, Anal. Biochem., 26, 34 (1968).
66. N. M. Karayannis, A. H. Corwin, J. Chromatog., 47, 247 (1970).
67. Австр. пат. 260178 кл. 12C<sub>2</sub>, 6103 (1301 d), заявл. 9.08.65, опубл. 12.02.68; РЖХИМ., 1969, 1Д71.
68. K. T. Koopce, H. A. Deans, R. Kobayashi, A. I. Ch. E. Journal, 11, 259 (1965).

69. F. I. Stalkup, R. Kobayashi, Там же, **9**, 121 (1963).
70. L. D. Horn, R. Kobayashi, J. Chem. Eng. Data, **12**, 294 (1967).
71. A. J. B. Cruickshank, M. L. Windsor, C. L. Young, Proc. Roy. Soc., **A295**, 271 (1966).
72. М. С. Вигдергауз, В. И. Семкин, ЖФХ, **45**, 931 (1971).
73. В. И. Семкин, М. С. Вигдергауз, Сб. Газовая хроматография, Тр. 5 Всесоюзной конференции (в печати).
74. D. H. Everett, C. T. H. Stoddart, Trans. Faraday Soc., **57**, 746 (1961).
75. D. E. Martire, D. C. Locke, Anal. Chem., **37**, 144 (1965).
76. P. D. Schettler, J. C. Giddings, Там же, **37**, 835 (1965).
77. A. J. B. Cruickshank, M. L. Windsor, C. L. Young, Proc. Roy. Soc., **A295**, 259 (1966).
78. D. C. Locke, J. Phys. Chem., **69**, 3768 (1965).
79. M. L. Windsor, C. L. Young, J. Chromatog., **27**, 355 (1967).
80. A. J. B. Cruickshank, M. L. Windsor, C. L. Young, Trans. Faraday Soc., **64**, 337 (1968).
81. A. J. B. Cruickshank, B. W. Gainey, C. P. Hicks, T. M. Letcher, R. W. Moody, C. L. Young, Там же, **65**, 1014 (1969); B. W. Gainey, R. Z. Pecsok, J. Phys. Chem., **74**, 2548 (1970).
82. I. Stalkup, H. A. Deans, A. I. Ch. E. Journal, **9**, 106 (1963).
83. K. T. Koounce, R. Kobayashi, J. Chem. Eng. Data, **9**, 494 (1964).
84. R. Kobayashi, P. S. Chapplelear, H. A. Deans, Ind. Eng. Chem., **60**, 63 (1967).
85. T. Phudsinata, C. Murai, Kagaku Chemistry, **21**, 1171 (1966).
86. T. Phudsinata, C. Murai, Там же, **21**, 1272 (1966).
87. T. Phudsinata, C. Murai, Там же, **23**, 554 (1968).
88. К. А. Гольберт, М. С. Вигдергауз, Курс газовой хроматографии, «Химия», М., 1967.
89. S. Trestianu, Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1307 (1968).
90. S. Trestianu, II Rev. chim. (RSR), **20**, 157 (1969).
91. S. Trestianu, St. cerc. chim., **17**, 463 (1969).
92. C. L. Young, Chromatog. Rev., **10**, 129 (1968).
93. D. H. Everett, B. W. Gainey, C. L. Young, Trans. Faraday Soc., **64**, 2667 (1968).
94. C. L. Young, Там же, **64**, 1537 (1968).
95. C. P. Hicks, C. L. Young, Там же, **64**, 2675 (1968).
96. B. W. Gainey, C. L. Young, Там же, **64**, 349 (1968).
97. A. J. B. Cruickshank, D. H. Everett, M. T. Westaway, Там же, **61**, 235 (1965).
98. A. J. B. Cruickshank, M. L. Windsor, C. L. Young, Там же, **62**, 2341 (1966).
99. A. J. B. Cruickshank, B. W. Gainey, C. L. Young, VII Intern. Symp. Gas Chromatog., Copenhagen 1968, Preprints, paper 5.
100. A. J. B. Cruickshank, B. W. Gainey, C. L. Young, Trans. Faraday Soc., **64**, 337 (1968).
101. D. C. Locke, W. W. Brandt, Gas Chromatography, IV Intern. Symp., ed. L. Fowler, Acad. Press, N. Y., 1963, стр. 55.
102. В. В. Помазанов, В. И. Семкин, Сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ (в печати).
103. E. M. Dantzler, C. M. Khobler, M. L. Windsor, J. Chromatog., **32**, 433 (1968).
104. J. F. Connolly, Phys. Fluids, **4**, 1494 (1961).
105. J. F. Connolly, Там же, **7**, 1023 (1964).
106. R. L. Pecsok, M. L. Windsor, Anal. Chem., **40**, 1238 (1968).
107. G. M. Hudson, J. C. McCouigley, Trans. Faraday Soc., **56**, 761 (1960).
108. Д. Льюис, М. Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, Химтеорет, М., 1936.
109. A. Waksmundzki, Z. Suprupoowicz, J. Chromatog., **18**, 232 (1965).
110. М. С. Вигдергауз, Р. И. Измайлова, Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ, «Наука», М., 1970.
111. E. Kovats, Ztschr., anal. Chem., **181**, 351 (1961).
112. F. I. Stalkup, R. Kobayashi, J. Chem. Eng. Data, **8**, 564 (1963).
113. H. B. Gilmer, R. Kobayashi, A. I. Ch. E. Journal, **10**, 797 (1964).
114. H. B. Gilmer, R. Kobayashi, Там же, **11**, 702 (1965).
115. M. S. Wigdergaus, Gas-Chromatographie 1968. Vorträge des VI Symp., Berlin, 1968, стр. 625.