

УДК 543.544 : 541.8

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ
РАСТВОРОВ ПРИ ПОМОЩИ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

A. H. Король

Обзор последних достижений в газо-жидкостной хроматографии посвящен описанию газохроматографического определения термодинамических свойств растворов, методических основ и техники эксперимента. Приводятся способы вычисления основных термодинамических функций — коэффициента распределения, коэффициента активности, теплоты, энтропии и свободной энергии раствора.

Библиография — 152 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	321
II. Классификация хроматографических методов определения термодинамики растворов	322
III. Вычисление коэффициентов распределения по объемам удерживания	323
IV. Экспериментальное определение данных удерживания для расчета термодинамики растворов	327
V. Вычисление коэффициентов активности	331
VI. Определение термодинамики растворов средней и высокой концентрации	333
VII. Вычисление молярной теплоты растворения	337
VIII. Вычисление молярной энтропии растворения	340
IX. Вычисление молярной свободной энергии раствора	340
Приложение	342

1. ВВЕДЕНИЕ

Метод газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ), открытый в 1952 г. Мартином и Синджем, получил широкое признание как способ анализа сложных смесей веществ¹⁻³. Хотя в своей первой работе создатели метода указали не только на его аналитические возможности, но и на пути использования физико-химических свойств веществ, применение ГЖХ в физической химии остается весьма скромным. С 1955 г. появляются работы по изучению свойств растворов газохроматографическими методами⁴, однако до сих пор количество таких работ измеряется десятками (число статей по аналитическому применению газовой хроматографии — более 14 000), хотя в ряде обзоров^{5, 6} показаны высокие потенциальные возможности метода ГЖХ для физико-химических измерений.

В ГЖХ разделение компонентов смеси осуществляется за счет их различной растворимости в неподвижной жидкой фазе, поэтому совершенно естественно использовать этот метод в первую очередь для изучения образующихся при этом разбавленных растворов летучего растворяющего вещества в нелетучем растворителе (коэффициенты массопередачи, диффузии, термодинамические функции растворов и др.). ГЖХ — уникальный метод, позволяющий экспериментально изучать свойства бесконечно разбавленных растворов летучих веществ в нелетучих растворителях; это — удобный и быстрый метод для определения равновесного состава растворов, если компоненты анализируются газо-

хроматографически. Если для измерений растворимости статическим методом необходимо затратить несколько дней для получения данных в нужном температурном интервале, то при использовании ГЖХ эти измерения проводятся за 40—60 мин. Достаточно упомянуть, что до появления метода ГЖХ имелось лишь около десятка данных, количественно характеризующих растворимость летучих веществ в нелетучих растворителях при бесконечно малой концентрации раствора; сейчас при помощи ГЖХ получены тысячи таких данных.

II. КЛАССИФИКАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ РАСТВОРОВ

Все хроматографические методы определения термодинамических функций растворов можно разделить на 3 группы.

1. Определение растворимости в хроматографической колонке проявительным методом

В этом случае изучаются свойства раствора, который образуется при прохождении растворенного вещества через хроматографическую колонку, заполненную твердым носителем с нанесенной на него неподвижной жидкой фазой (растворитель). Растворяемое вещество вводят в начало хроматографической колонки в виде паров или жидкости, откуда оно переносится по колонке потоком газа-носителя. При этом вдоль колонки устанавливается равновесие между содержанием растворенного вещества в газовой и жидкой фазе. Метод проявительной газовой хроматографии пригоден для изучения растворимости летучих веществ в нелетучих растворителях при небольших концентрациях растворов (не выше 1%), прост по техническому исполнению; однако при этом необходим тщательный учет условий эксперимента. Коэффициент Генри не должен изменяться в зависимости от концентрации раствора. Затраты времени на осуществление измерений и их последующую обработку невелики.

2. Методы с использованием фронтальной хроматографии

Эти методы применимы для изучения термодинамики растворов любых концентраций. Сюда же относятся вакантохроматографические методы изучения термодинамики растворов. Величины растворимости при различных концентрациях раствора определяются по параметрам сорбционной или десорбционной волны при фронтальном методе. За один опыт можно получить данные о растворимости одного компонента при любой концентрации раствора, однако расчет термодинамических величин по параметрам опыта требует определенного времени и навыка.

3. Методы, где хроматограф используется как прибор для количественного анализа состава равновесной смеси

Преимуществом таких методов перед классическими статическими является небольшой объем исследуемых равновесных систем, так как для анализа методом газовой хроматографии достаточно отобрать пробу менее, чем 0,01 мг. Отбор такого небольшого количества пробы практически не сдвигает равновесия в системе, а уменьшение объема сатуратора, где помещается исследуемая система, способствует достижению равновесия между фазами за более короткое время. Время получения экспериментальных данных такими методами больше, чем время определения методами первой группы, однако здесь нет никаких ограничений по концентрации раствора и летучести компонентов смеси.

Необходимым условием для осуществления опыта методами третьей группы является возможность анализа одного или более компонентов данной смеси методом газовой хроматографии. В принципе газохроматографически анализируется любая система, компоненты которой кипят без разложения при любой температуре под давлением не менее 0,1 мм рт. ст. Метод пиролитической газовой хроматографии позволяет анализировать также твердые соединения, которые разлагаются при попытке перегонки. Аппаратурное оформление методов третьей группы чрезвычайно простое при давлениях, равных атмосферному; при более высоких или низких давлениях требуются специальные приспособления для отбора пробы.

Методы второй группы используют в основном для изучения двухкомпонентных систем, в то время как для остальных групп таких ограничений не существует. Важным достоинством хроматографических методов изучения равновесия является снижение требований к чистоте компонентов раствора. Если при изучении равновесия статическим методом по давлению пара любые примеси искажают результаты эксперимента, то газовый хроматограф позволяет определять каждый компонент раствора с высокой степенью селективности. Более того, если в растворе находится несколько компонентов, всегда имеется принципиальная возможность их одновременного определения, что значительно увеличивает производительность хроматографических методов исследования растворов. Например, хроматографический метод позволяет изучать равновесия в системах с количеством компонентов до 20—30.

Высокая чувствительность газохроматографических приборов позволяет проводить анализ весьма разбавленных растворов вплоть до концентраций 10^{-3} — $10^{-4}\%$, что позволяет получить ценные экспериментальные данные для развития теории бесконечно разбавленных растворов, где можно пренебречь концентрационными эффектами в растворимости.

Следовательно, газовая хроматография позволяет не только получать термодинамические данные о свойствах растворов с минимальной затратой труда, но и в ряде случаев является уникальным методом, например, для определения растворимости в бесконечно разбавленных растворах.

III. ВЫЧИСЛЕНИЕ ВЕЛИЧИН КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ОБЪЕМАМ УДЕРЖИВАНИЯ

Рассмотрим определение этой термодинамической величины в рамках первой группы методов, то есть в хроматографической колонке. При передвижении разделяемого компонента вдоль слоя сорбента между жидкой и газовой фазами практически осуществляется термодинамическое равновесие, поскольку благодаря хорошо развитой поверхности твердого носителя толщина пленки неподвижной фазы ничтожно мала.

Соотношение количеств растворенного вещества в единице объема жидкой и газовой фаз обозначается как хроматографический коэффициент распределения K^6 :

$$K = \frac{n_l/v_l}{n_g/v_g}, \quad (1)$$

где n_l , n_g , v_l и v_g — соответственно количество молей растворенного вещества в жидкой и газовой фазах, объемы жидкости и газа в хроматографической колонке.

При дальнейшем изложении материала хроматографический коэффициент распределения мы будем для краткости называть коэффициен-

том распределения. Рассмотрим, как связана эта величина с характеристиками достаточного малого отрезка хроматографической колонки, где перепад давления газа-носителя приближается к нулю, а среднее давление равно 1 ата. Скорость продвижения растворенного вещества вдоль данного отрезка колонки (u_1) определяется уравнением (2)¹, так как переноситься газом-носителем может лишь та часть вещества, которая находится в газовой фазе:

$$u_1 = \bar{u}f, \quad (2)$$

где f — часть времени, в течение которого вещество находится в газовой фазе, \bar{u} — линейная скорость газа-носителя.

Тогда

$$f = \frac{n_g}{n_1}. \quad (3)$$

Сочетая уравнения (1) и (3), получим:

$$\frac{n_g}{n_1} = \frac{n_g}{n_g + n_l} = \frac{n_g}{n_g + n_g \cdot Kv_l/v_g} = \frac{v_g}{v_g + Kv_l}. \quad (4)$$

Если линейную скорость газа-носителя определить как

$$\bar{u} = \frac{u}{v_g/\Delta L},$$

где u — объемная скорость газа, ΔL — длина отрезка колонки, то

$$u_1 = \frac{u}{v_g/\Delta L} \frac{v_g}{v_g + Kv_l} = \frac{u \Delta L}{v_g + Kv_l}. \quad (5)$$

Объем удерживания растворенного вещества определяется как¹⁻³

$$V_R = \tau_R u, \quad (6)$$

где τ_R — время нахождения компонента в колонке.

Поскольку

$$\tau_R = \frac{\Delta L}{u_1},$$

то

$$V_R = \frac{\Delta L}{u_1} u.$$

Тогда получаем основное уравнение статики в ГЖХ:

$$V_R = v_g + Kv_l. \quad (7)$$

Уравнение (7) может применяться лишь для тех случаев, когда перепадом давления газа-носителя в хроматографической колонке можно пренебречь, а общее давление в колонке равно 760 мм рт. ст. В реальных условиях работы хроматографической колонки этого не достигается, поэтому следует остановиться на тех поправках, вносимых в объем удерживания, которые учитывают изменение давления газа-носителя вдоль колонки. Рассмотрим процесс вымывания компонента из колонки конечной длины, разбитой на равные отрезки ΔL ⁷. Для нескимаемого газа получим:

$$V_r = K \cdot v_l \cdot \Delta L,$$

где $V_r = V_R - v_0$.

Если обозначить через N число частей, на которые разбита колонка, то

$$\tau_r = \frac{V_l}{N} \sum_{i=1}^{i=N} \frac{K_i}{u_i}, \quad (8)$$

где $V_l = Lv_l$.

Исходя из уравнения состояния почти идеального газа

$$p = \frac{n_g \cdot RT}{V} + \frac{RT}{V^2} \sum_{ij} B_{ij} x_i x_j,$$

где x_i, x_j — молярные доли компонентов в газе, B_{ij} — вторые вириальные коэффициенты для компонентов системы, Эверетт⁸ нашел, что при бесконечном разбавлении растворяемого вещества в газовой фазе

$$\tilde{v}_g = \frac{RT}{p} + B_{33}, \quad (9)$$

где \tilde{v}_g — молярный объем газовой фазы, B_{33} — второй вириальный коэффициент чистого газа.

Итак, можно записать следующее выражение для коэффициента распределения:

$$K = \lim_{x_l \rightarrow 0} \left\{ \frac{x_l n_l}{x_g V_l} \left[\frac{RT}{p} + B_{33} \right] \right\}. \quad (10)$$

Эверетт в этой же работе показал, что при давлении на входе хроматографической колонки $p_i < 20$ ати и при соотношении $p_i/p_0 < 5$ (p_0 — давление на выходе хроматографической колонки) можно с достаточной точностью записать

$$V_R = KV_l [1 + \beta p_0 I_3^4], \quad (11)$$

где

$$I_3^4 = \frac{3}{4} \frac{(p_i/p_0)^4 - 1}{(p_i/p_0)^3 - 1},$$

$$\beta = \frac{2B_{13} - \tilde{v}_1^\infty}{RT},$$

где B_{13} — второй вириальный коэффициент, учитывающий взаимодействие между растворенным компонентом и газом-носителем; \tilde{v}_1^∞ — парциальный молярный объем растворенного вещества при бесконечном разбавлении.

Для идеального газа давление в каждой точке колонки (p) определяется уравнением

$$p = \sqrt{p_i^2 - \frac{l}{L} (p_i^2 - p_0^2)}, \quad (12)$$

где l — расстояние от входа колонки до выбранной точки.

Если же газ не подчиняется законам идеальных систем, то следует учитывать поправки с вириальным коэффициентом B_{33} :

$$p = \left[p_i^2 - \frac{l}{L} (p_i^2 - p_0^2) - \frac{2B_{33}}{3RT} \left\{ \frac{p_i^3 - p^3}{p_i^2 - p_0^2} + \frac{p_i^3 - p_0^3}{p_i^2 - p_0^2} (p_i^2 - p^2) \right\} \right]^{1/2}$$

$$u = \frac{p_0 u_0}{p} \left[1 - \frac{B_{33} (p_0 - p)}{RT} \right].$$

Суммарный учет изменения коэффициента распределения в зависимости от давления газа-носителя, влияния вязкости газа и его эффективного давления позволяет записать следующее уравнение⁷:

$$V_r = \frac{\frac{KV_l I_3^4}{p_0} \left[\frac{el^{\beta p}}{\beta^2} \left(\beta^2 p^2 - 2\beta p + 2 \right) \right]^{p_0}}{0,5 [p^2]_{p_l}^p} \quad (13)$$

Из этого уравнения на основе экспериментально полученных величин объемов удерживания исследуемых растворенных веществ можно определить хроматографический коэффициент распределения при стандартных условиях и величину второго вириального коэффициента B_{13} . Уравнение (13) решается обычно графически, а для аналитических вычислений применяется обычно приближенный вариант этого уравнения⁹:

$$\ln V_R = \ln KV_l + \beta p_0 I_3^4 \quad (14)$$

Если газ-носитель растворяется в неподвижной фазе, то для учета этого влияния в работе¹⁰ выведено такое суммарное уравнение:

$$\ln V_r = \ln KV_l + \beta' p_0 I_3^4 + \zeta (p_0 I_3^4)^2, \quad (15)$$

где

$$\beta' = \beta + \lambda \left[1 - \frac{\partial \ln \gamma_1^\infty}{\partial x_3} \right],$$

$$\zeta = \frac{3C_{133} - 4B_{13}B_{33}}{2RT} + \varphi \left[1 - \frac{\partial \ln \gamma_1^\infty}{\partial x_3} \right] + \frac{\lambda^2}{2} \left[1 - \frac{\partial^2 \ln \gamma_1^\infty}{\partial x_3^2} \right] + \frac{KV_l}{RT}.$$

Величины λ и φ характеризуют растворимость газа в неподвижной фазе. В выражении для ζ предпоследний член характеризует сжимаемость неподвижной фазы. Однако для большинства случаев, особенно, если работу проводят при температурах до 100° при использовании обычных газов-носителей, влиянием растворимости газа-носителя в неподвижной фазе на объем удерживания можно пренебречь. В ряде работ, поставленных специально для изучения влияния природы газа-носителя на коэффициент распределения¹¹⁻¹⁵, было показано, что растворимость газа-носителя в жидкости следует учитывать только для таких газов как двуокись углерода, этан и более тяжелые углеводороды.

Следовательно, теоретический учет различных возможных влияний условий эксперимента на величину вычисляемого коэффициента распределения показывает, что для достаточно точного определения этой величины из хроматографического опыта исследователю необходимо иметь такие данные: объем удерживания V_r , объем неподвижной фазы в колонке, давление на входе и выходе колонки; для проведения поправок на неидеальность газовой фазы в колонке следует учитывать молярный объем растворенного вещества при бесконечном разбавлении и второй вириальный коэффициент. Последние две поправки применяются редко, в основном для получения результатов с весьма высокой точностью — порядка 0,5%. Для того, чтобы вводить минимальное количество поправок при вычислении коэффициента распределения по хроматографическим данным рекомендуется проводить исследования с очень короткими колонками и большими размерами частиц твердого носителя, что обеспечит минимальный перепад давлений по колонке.

IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАННЫХ УДЕРЖИВАНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИКИ РАСТВОРОВ

Для того, чтобы получить реальные значения коэффициента распределения, характеризующие равновесие газ — жидкость, необходимо соблюдать некоторые предосторожности, которые диктуются природой процессов, проходящих в хроматографической колонке при движении зоны растворенного вещества.

Данные удерживания компонента при небольших концентрациях растворов не зависят от наличия в смеси других соединений при условии, что компоненты смеси не взаимодействуют друг с другом. Так, в работе¹⁶ показано, что в смеси бензол, циклогексан, метилциклогексан не наблюдается взаимного влияния компонентов раствора на их объемы удерживания. Лишь при настолько больших концентрациях растворенных веществ, когда раствор необходимо рассматривать как смесь компонентов в примерно равных концентрациях, взаимное влияние растворенных веществ отмечается экспериментально. При вводе смеси веществ в дозатор хроматографической колонки все компоненты смеси лишь на первых участках колонки двигаются в одной зоне, затем они разделяются на зоны, содержащие только бинарные растворы. Следовательно, взаимное влияние компонентов смеси на их время удерживания больше всего проявляется для тех веществ, скорости движения зон которых по колонке близки. В общем случае целесообразнее проводить определения растворимости с пробами индивидуальных или резко отличающихся по растворимости веществ.

Неподвижная фаза наносится очень тонким слоем на поверхность твердого носителя. Естественно, что при этом возникают сомнения в том, будет ли растворение в таких тонких слоях в хроматографической колонке и при статических экспериментах носить одинаковый характер. В работах¹⁷⁻¹⁹ измерено давление пара над чистой жидкостью и над ее слоем, нанесенным на хроматографический носитель типа целита; авторы этих работ показали, что результаты в статическом и хроматографическом эксперименте идентичны. Эти выводы справедливы для достаточно больших количеств неподвижной фазы на носителе — более, чем 0,03 объема жидкости на 1 объем твердого носителя.

Неподвижная фаза находится на поверхности твердого носителя в двух энергетически неодинаковых состояниях: в виде адсорбированного слоя и капиллярной жидкости²⁰. Адсорбированный слой жидкости обладает пониженной энтропией раствора по сравнению с чистой жидкостью, свойства капиллярной и чистой жидкостей идентичны. При небольших количествах неподвижной фазы на носителе вследствие влияния адсорбированного слоя жидкости растворяющая способность неподвижной фазы ниже, чем у чистой жидкости²¹. По мере увеличения количества неподвижной фазы на носителе растворимость экспоненциально возрастает, так как увеличивается относительное количество капиллярной жидкости в неподвижной фазе.

Известно¹, что при прохождении растворенного вещества через хроматографическую колонку вследствие диффузионного размывания максимальная концентрация раствора в зоне снижается. Если опыт проводят в таких условиях, что концентрация раствора в первых частях колонки чрезмерно велика, при этом наблюдаются концентрационные искажения величины коэффициента распределения. Для снижения влияния концентрационных эффектов желательно применять колонки с большим количеством неподвижной фазы на носителе.

Величина вводимой в хроматографическую колонку пробы также влияет на концентрацию газохроматографического раствора. Желательно выбирать настолько малую величину пробы, чтобы при тех концентрациях растворов, которые образуются в неподвижной фазе, величина коэффициента распределения была постоянной, т. е. закон Генри выполнялся. Как показано в работе¹⁷, при соотношении количеств неподвижной фазы и носителя выше, чем 0,01 : 1, коэффициенте активности от 0,5 до 1,5 и величине пробы до 2 мкмоля (колонка с внутренним диаметром 4 мм) искажений в экспериментально получаемых величинах коэффициента распределения в неполярных системах не наблюдалось.

При движении хроматографической зоны вдоль колонки вследствие процессов конденсации и испарения происходит изменение температуры раствора. В работе¹⁷ вычислено, что такие микроизменения температуры в реальных указанных выше условиях не превышают 0,1°, что практически не сказывается на экспериментально получаемых данных удерживания.

При прохождении растворенного вещества через хроматографическую колонку изменяется вязкость газа-носителя вследствие образования газовой зоны смешанного состава растворенное вещество — газ-носитель, что обуславливает возникновение пульсаций давления вдоль колонки. Согласно данным работы⁵, такие пульсации пренебрежимо малы, если величина пробы менее 1 мкмоля, значения коэффициента активности находятся между 0,2 и 5, а исправленный на мертвый объем системы объем удерживания растворенного вещества не менее 500 мл.

В работах^{17, 22} показано, что природа газа-носителя не влияет на величину коэффициента распределения (исследованы следующие газы: гелий, водород, азот, кислород, аргон, окись углерода, метан). Напротив, при использовании капиллярной хроматографии экспериментальные данные удерживания зависят от природы газа-носителя²³, хотя, возможно, авторам этой работы при больших перепадах давления в капиллярной колонке не удалось достаточно точно подсчитать коэффициенты распределения.

При прохождении хроматографической зоны через колонку скорость ее продвижения зависит от трех факторов: растворимость в неподвижной фазе (K), адсорбция на границе раздела газ—жидкость, адсорбция на границе раздела твердое тело — жидкость^{24—27}:

$$V_r = K v_l + K_{gl} s_l + K_{ls} s_s, \quad (16)$$

где s_l , s_s — соответственно величины поверхностей жидкости и твердого тела в хроматографической колонке, K_{gl} и K_{ls} — соответственно коэффициенты адсорбции на границах раздела газ — жидкость и твердое тело — жидкость.

Впервые эти явления были отмечены для систем неполярное растворенное вещество — полярный растворитель^{25, 28}.

Для вычисления значений констант этого уравнения следует экспериментально определить зависимость объема удерживания от количества неподвижной фазы в колонке и поверхность неподвижной фазы. Затем проводят вычисления по следующим уравнениям^{27, 29}:

$$\frac{V_r - \bar{V}_r}{v_l - \bar{v}_l} = K + \frac{s_l - \bar{s}_s}{v_l - \bar{v}_l} \quad (17)$$

$$\frac{V_r - \bar{V}_r}{m - \bar{m}} = V_g + K_{gl} \frac{s_l - \bar{s}_l}{m - \bar{m}}, \quad (18)$$

где \bar{V}_r — некоторое выбранное значение объема удерживания для сорбента, характеризующееся величинами \bar{m} , \bar{s} ; V_g — удельный объем удерживания.

Уравнения (16) — (18) справедливы для достаточно больших количеств неподвижной фазы на носителе — более 1% от веса сорбента. Определение характеристик адсорбции на межфазных границах в ГЖХ проведено в ряде работ²⁴⁻³⁰.

Адсорбция растворенных веществ на поверхности неподвижной фазы наиболее сильно проявляется при хроматографировании неполярных веществ на полярной неподвижной фазе, однако и при использовании неполярной неподвижной фазы следует считаться с этим явлением³⁰.

В ряде работ тщательно изучены эффекты, связанные с адсорбцией растворенного вещества на поверхности твердое тело — неподвижная жидккая фаза^{29, 31-36}. Меньше всего эти эффекты заметны при изучении неполярных систем газохроматографическим методом. Полярные растворенные вещества обычно хорошо сорбируются поверхностью диатомитов, используемых в ГЖХ в качестве твердого носителя. Это приводит к изменению времени удерживания в зависимости от величины пробы и сильнее всего проявляется при небольших количествах неподвижной фазы на носителе^{37, 38}. Особую осторожность при термодинамической обработке хроматографических данных следует соблюдать для растворов полярных веществ в неполярных растворителях, где возникают различные концентрационные искажения в определении объемов удерживания³⁹. Полярные неподвижные фазы в определенной мере модифицируют поверхность твердого носителя, снижая ее адсорбционную активность по отношению к полярным соединениям. Наилучшие результаты по снижению адсорбционной способности поверхности твердого носителя достигаются при силанизировании диатомитов, что всегда целесообразно проводить при использовании неполярных неподвижных фаз. В некоторых случаях удовлетворительные результаты были получены на твердых носителях с неполярной поверхностью — тefлоне³⁰, полиэтилене⁴⁰. Межфазная адсорбция особенно сильно искачет величины объемов удерживания в тех случаях, когда разделяемые вещества обладают небольшими коэффициентами распределения. При величинах $K > 100$ и правильно подобранных условиях эксперимента доля межфазной адсорбции в общей величине объема удерживания не превышает 2—3%^{26, 28}.

При нанесении первых порций неподвижной фазы на твердый носитель вначале образуется адсорбированный слой жидкости; при этом общая поверхность жидкости возрастает до полного покрытия твердого носителя. При дальнейшем добавлении жидкости заполняются поры носителя, поэтому общая поверхность жидкости снижается экспоненциально до некоторой величины. При добавлении жидкости увеличивается также содержание в неподвижной фазе каприллярной жидкости, поэтому общая растворяющая способность неподвижной фазы возрастает. В результате кривая зависимости коэффициента распределения, вычисленного с учетом адсорбции на границе раздела твердое тело — жидкость, от количества неподвижной фазы на носителе имеет максимум при очень малых количествах неподвижной фазы и минимум при объемном соотношении неподвижной фазы к диатомитовому носителю порядка 0,02 : 1²¹. При соотношениях неподвижной фазы к твердому носителю более, чем 0,03 : 1 величины коэффициента распределения стабилизируются. Теплоты растворения остаются постоянными при количествах неподвижной фазы, больших, чем 0,01 : 1.

В общем случае, нецелесообразно использовать капиллярные колонки для получения сведений о термодинамике растворов. Так, в работе⁴¹ показано, что при получении данных удерживания полярных соединений в неполярных неподвижных фазах обнаружены значительные расхождения между результатами, полученными на набивных и капиллярных колонках. Для полярных неподвижных фаз характеристики удерживания на этих двух типах колонок близки. В работе²⁷ показано, что при вычислении удельного объема удерживания *n*-гептана в сквалане на капиллярной колонке без учета межфазной адсорбции получается величина 1550 мл/г, после проведения нужных коррекций — 416 мл/г. Автор работы⁴² применял микронабивные колонки с небольшим количеством неподвижной фазы на твердом носителе, что послужило основной причиной расхождения полученных экспериментальных данных от статических. В другой работе⁴³ объем удерживания вычисляли не по вершине пика, как это общепринято в ГЖХ, а по началу выхода пика, что послужило причиной искажения полученных экспериментальных данных.

Правильно выбранная методика определения термодинамических функций растворов по газохроматографическим данным позволяет получать надежные значения коэффициентов распределения, совпадающие по величине с данными статического эксперимента^{17, 44-48}. Согласно этим работам, расхождение данных, полученных газохроматографическими и статическими методами, не превышало 1%.

Для получения прецизионных экспериментальных данных по термодинамике растворов следует учитывать все параметры газохроматографического процесса, которые входят в уравнение (14). Методика измерений достаточно подробно описана в ряде работ^{16, 49, 50}. Для проведения опыта исследуемое вещество вводят в хроматографическую колонку в виде паров или жидкости и по секундомеру измеряют время выхода вершины пика компонента. Затем из измеренного времени вычитывают время выхода пика воздуха или метана (t_0), с помощью пенного расходомера измеряется скорость газа-носителя, записываются все остальные необходимые параметры процесса. Общее время эксперимента составляет обычно не более получаса на один компонент. Корректная постановка эксперимента позволяет получать газохроматографическим методом термодинамические величины коэффициента распределения с небольшой ошибкой — порядка 1%²². В некоторых работах эта ошибка была снижена наполовину^{17, 51}. Путем ряда конструктивных изменений в хроматографических приборах и прежде всего улучшением схемы регулировки потока газа-носителя удается достигнуть при определении удельного объема удерживания точность порядка 0,2%^{52, 53}, а при вычислении относительного объема удерживания — 0,02%⁵⁴. В последней работе используется хроматограф с автоматически поддерживаемым расходом газа-носителя. Если учесть, что полученные данные относятся к предельно разбавленным растворам, становится ясно, что такая высокая точность эксперимента не может быть достигнута никаким другим методом.

Высокая точность определения характеристик растворимости методом ГЖХ реализуется только для компонентов, присутствующих в смеси в средних концентрациях. При исследовании данных удерживания веществ с высокой концентрацией в смеси приходится вводить ряд поправок⁵⁵. В работе⁵⁶ найдено, что при изменении концентрации примеси от 0,03 до 2% величина объема удерживания этого компонента изменяется на 2—3%.

V. ВЫЧИСЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ

Итак, на основе экспериментальных данных удерживания, полученных методом проявительной ГЖХ, можно вычислить хроматографический коэффициент распределения K . Для более универсального использования этого показателя следует связать его с термодинамическим коэффициентом распределения \bar{K} , который определяется по уравнению:

$$\bar{K} = a_l/a_g, \quad (19)$$

где a — активность, равная γ_c (γ — коэффициент активности*, c — концентрация).

Предостережения против путаницы между термодинамическим и хроматографическим коэффициентами распределения были высказаны в работах^{57, 58}. В последней выведено следующее соотношение для перехода от хроматографического коэффициента распределения к термодинамическому:

$$\bar{K} = \frac{c_l/n_l}{p c_g/n_g} = \frac{K}{N_l RT} \quad (20)$$

N_l — количество молей в единице объема неподвижной фазы. Отсюда легко вычислить молярную свободную энергию растворения:

$$\Delta G_s = -RT \ln \bar{K}. \quad (21)$$

Установим связь между коэффициентом распределения и коэффициентом активности для разбавленных растворов^{6, 59, 60}. Для неидеальных растворов закон Рауля записывается так:

$$y p = \gamma_p^\infty x p^0,$$

где x и y — соответственно молярные доли растворенного вещества в жидкой и газовой фазах.

Учитывая, что

$$K = \frac{x N_l}{y N_g} = \frac{x p N_l}{\gamma_p^\infty x p^0 N_g},$$

и

$$p/N_g = RT,$$

получим

$$\gamma_p^\infty = \frac{N_l RT}{K p^0}. \quad (22)$$

Для того, чтобы принять во внимание неидеальность газовой фазы, можно использовать уравнение, выведенное Эвереттом⁸ на основе тех же предположений, что и поправки для коэффициента распределения:

$$\ln \gamma^\infty = \ln \frac{N_l RT}{K p^0} - \frac{(B_{11} - \tilde{v}_1^0) p^0}{RT} + \frac{(2B_{13} - \tilde{v}_1^\infty) p}{RT}, \quad (23)$$

* В ГЖХ за стандартное состояние для растворенного вещества принимается обычно при вычислении коэффициента активности чистое растворенное вещество при нормальных условиях, поэтому для бесконечно разбавленных растворов $\gamma \neq 1$. γ показывает отклонения давления пара растворенного вещества от того значения, которое наблюдалось бы для идеального раствора.

где \tilde{v}_1^0 — парциальный молярный объем растворенного вещества, p^0 — давление пара растворенного вещества при температуре опыта.

Подобного же типа уравнение было выведено в работе⁹. Основное различие между уравнениями (22) и (23) состоит в том, что в первом из них коэффициент активности вычисляется в предположении, что газовая фаза идеальна, а давление пара чистого растворенного вещества подчиняется законам идеальных газов; во втором уравнении приняты во внимание все отклонения от идеальности, могущие возникнуть при хроматографическом эксперименте. Следовательно, уравнение (23) позволяет нам более точно определить величину коэффициента активности.

Если в распоряжении исследователя имеются данные по фугитивности исследуемого вещества, то коэффициент активности вычисляется по уравнению:

$$\gamma^\infty = \frac{N_l RT}{K^0}, \quad (24)$$

где f^0 — фугитивность паров чистого растворенного вещества при температуре опыта.

Некоторым неудобством приведенных выше уравнений является необходимость определения плотности неподвижной фазы (растворителя) при всех температурах опыта, так как в уравнение для вычисления хроматографического коэффициента распределения входит объем неподвижной фазы. Поэтому предпочтительнее использовать удельный объем удерживания (V_g), где объем удерживания компонента относится к единице массы неподвижной фазы в колонке. Последняя величина не зависит от температуры:

$$V_g = \frac{273,2 \cdot V_r}{m \cdot T}, \quad (25)$$

где m — количество неподвижной фазы в колонке g . Объем удерживания в уравнении (25) так же исправляется на неидеальность газовой фазы, как и коэффициент распределения. Коэффициент активности вычисляется с учетом удельного объема удерживания по уравнению:

$$\gamma^\infty = \frac{273,2 R}{M V_g f^0}. \quad (26)$$

При оценке избирательности неподвижной фазы в газо-жидкостной хроматографии большое распространение получили относительные величины коэффициентов активности, когда стандартом выбирается какое-либо легко доступное соединение (например, бензол, четыреххлористый углерод, *n*-парафины). Относительный коэффициент активности вычисляется из минимума экспериментальных данных:

$$\gamma_{xr}^0 = \gamma_x / \gamma_r = \frac{f_r^0}{f_x^0 V_r^0} = 1 / f_{xr}^{00} V_r^0, \quad (27)$$

где v_r^0 — относительный объем удерживания, f_{xr}^{00} — относительная летучесть сравниваемых веществ.

Если определяются коэффициенты активности большого числа соединений, обычно для удобства одно из них выбирается как стандарт, а для других вычисляются относительные величины коэффициентов активности. Для стандартного компонента измеряется абсолютная величина коэффициента активности. Точность определения относительного

коэффициента активности самая высокая и достигает 0,05 %, что указывает на целесообразность широкого использования относительных величин.

ГЖХ предоставляет исследователю большие возможности для исследования систем с многокомпонентными растворителями⁶¹. Состав неподвижной фазы в хроматографической колонке можно менять произвольно. В подобных случаях следует учитывать чисто газохроматографические эффекты, связанные с применением небольших добавок полярных веществ, которые могут сорбироваться поверхностью твердого носителя и таким образом влиять не столько на растворимость веществ в смешанной неподвижной фазе, сколько на степень химического модифицирования поверхности твердого носителя⁴⁹.

Если неподвижная фаза в условиях опыта испаряется из колонки, при измерениях можно использовать взвешивание колонки до и после опыта для учета потерь жидкости и соответствующей коррекции данных удерживания^{62, 63}. В ряде работ^{6, 48, 64} при проведении эксперимента с летучими неподвижными фазами использовались сатураторы, размещенные перед хроматографической колонкой. Такой сатуратор содержит твердый носитель, пропитанный большим количеством неподвижной фазы. Газ-носитель при температуре колонки проходит через сатуратор и насыщается парами неподвижной фазы. Унос неподвижной фазы из колонки возмещается поступлением новых порций вещества из сатуратора. Такой метод имеет два важных преимущества перед взвешиванием колонки до и после опыта: во-первых, количество неподвижной фазы не изменяется во время эксперимента, во-вторых, неподвижная фаза распределена равномерно по всей длине колонки, в то время как при использовании метода взвешивания жидкость испаряется в первую очередь из начала колонки. Последнее обстоятельство может сильно исказить результаты вследствие больших концентрационных зависимостей при незначительном содержании неподвижной фазы в первых частях колонки.

В работе⁵⁰ определены коэффициенты активности в системах, содержащих бензол, толуол, *n*-пропанол, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. В этой работе учитывалась неидеальность газовой фазы, вызванная наличием паров летучего растворителя.

Использование циркуляционных установок позволяет также проводить определения в системах с летучей неподвижной фазой. Например, в работе⁶⁵ определяли коэффициенты активности метанола и этанола (растворитель — бензол) при 25° на циркуляционной установке.

Обзор методов определения коэффициентов активности при помощи ГЖХ приведен в работе⁶⁶. В работе⁶⁷ обсуждено влияние отклонения поведения газовой фазы от идеального на величину получаемых термодинамических данных.

VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ РАСТВОРОВ СРЕДНЕЙ И ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Изложенный выше материал относится к определению термодинамических данных при бесконечном разбавлении, то есть в очень разбавленных растворах, существующих в хроматографической колонке. Для теории растворов и практики их использования представляет определенный интерес исследование растворимости веществ при конечных концентрациях. Статические методы для получения таких результатов требуют значительной затраты труда и сложной экспериментальной техники^{68, 69}; этих недостатков лишены хроматографические способы.

В работе⁷⁰ описан метод определения растворимости в широком интервале концентраций раствора при помощи фронтальной газовой хроматографии. Поток газа-носителя проходит через обычную газохроматографическую установку, колонка которой содержит определенное количество неподвижной фазы на твердом носителе. В выбранный момент поток газа-носителя начинают пропускать через сатуратор с растворяющим веществом. Температуру сатуратора выбирают для создания нужного давления пара растворяющего вещества в газе-носителе. Хроматограф регистрирует появление на выходе колонки концентрационной волны. После того, как концентрация исследуемого вещества в газе-носителе на входе и выходе станет одинаковой, через колонку начинают пропускать чистый газ-носитель и хроматограф регистрирует десорбционную концентрационную волну. Калибровка установки осуществляется по концентрации насыщенных паров исследуемого вещества в газе-носителе. Вычисление растворимости проводят по произвольно выбранному числу точек на кривой сорбции или десорбции. Расчет сорбированного количества вещества производят по уравнению:

$$q = \frac{cV - q_1}{m}, \quad (28)$$

где q_1 — количество вещества, которое вымыто из колонки к моменту выхода точки кривой, соответствующей концентрации c , V — объем газа-носителя, вышедшего из колонки до момента появления на ее выходе концентрации c растворенного вещества.

Количество вещества, вышедшее из колонки (q_1) определяют непосредственно по хроматограмме планиметрированием. Такой метод позволяет за один опыт определить коэффициенты распределения в широком интервале концентраций.

В работе⁷¹ описан подобный метод определения растворимости методом фронтальной хроматографии, однако здесь учитывается неидеальность газовой фазы. В работах⁷¹⁻⁷³ выведено уравнение для определения коэффициента активности при конечных концентрациях раствора:

$$\ln \gamma = \ln \frac{RT(c_l v_l + n_l)}{p^0 K v_1} + \frac{p_0 J_3^4}{RT} [2x B_{11} J_3^4 + 2(1 - x J_3^4) B_{13} - \tilde{v}_1^0] - p^0/RT [B_{33} - \tilde{v}_1], \quad (29)$$

где n_l — общее количество молей растворителя в колонке, \tilde{v}_1^0 — парциальный молярный объем растворенного вещества.

Определение коэффициентов распределения при конечных концентрациях растворов по хроматографическим данным основано на следующем уравнении⁷¹:

$$V_R = V_0 + m(1 - J_3^4 x) \partial q / \partial c. \quad (30)$$

При практических измерениях поток газа-носителя, насыщенный парами исследуемого компонента в определенной концентрации, пропускается через короткую колонку с небольшим перепадом давления. Таким образом через колонку постоянно пропускается равновесная смесь газа-носителя с растворенным веществом, концентрация раствора в колонке известна и постоянна по всей длине колонки. В колонку вводят небольшую пробу исследуемого вещества, которая дает положительный пик на хроматограмме. По времени удерживания этого пика рассчитыва-

ется величина dq/dc из уравнения (30). В цитированной работе приведены уравнения, позволяющие провести поправки на неидеальность газовой фазы при использовании фронтального метода.

Методы определения термодинамики концентрированных растворов, описанные в работах⁷⁰ и⁷¹ отличается по времени, затрачиваемому на проведение эксперимента. В первом из этих методов эксперимент занимает сравнительно небольшое время по сравнению с временем, требуемым для расчета коэффициентов распределения. Во втором методе на эксперимент затрачивается больше времени, чем на расчеты. Время, затрачиваемое на определение изотермы растворения при помощи весов Мак-Бена примерно такое же, что и для хроматографического метода, если растворитель в статическом методе наносится на твердый носитель типа диатомита. Если же статический эксперимент проводят с чистой жидкостью, то время определения изотермы растворения занимает не менее 3 дней. Хроматографическое определение с расчетами выполняется за 3—6 часов.

В работах^{17, 71, 74} проведено сравнение точности хроматографических и статических методов определения растворимости для концентрированных растворов. Показано, что при использовании весов Мак-Бена в чисто статическом эксперименте ошибка в определении коэффициента активности составляет 0,1% при мольной доле растворенного вещества $x=0,4$ и 0,4% при $x=0,2$. Если же при статических определениях растворитель наносить на твердый носитель¹⁸, то при $x=0,4$ ошибка составляет 1,5%, а при $x=0,2-4\%$. Ошибка, получаемая при использовании хроматографических методов определения коэффициентов распределения в таких системах, не выше 0,2%⁷¹. Следовательно, при одинаковой затрате времени на проведение опытов и обработку результатов точность статического метода гораздо ниже, чем хроматографического; при равной точности определения для измерений растворимости статическим методом необходимо гораздо большее время.

В некоторых работах⁷⁵⁻⁷⁸ предлагается метод определения изотермы сорбции по задней границе хроматографической зоны (пика), выходящей из колонки при проявительной хроматографии. Действительно, форма пика зависит от изотермы сорбции, однако это — далеко не единственный фактор, влияющий на форму пика. Различные диффузионные процессы также искажают форму пика, поэтому выделить вклад изотермы сорбции в формирование задней границы зоны в реальном газохроматографическом эксперименте чрезвычайно затруднительно. Поэтому подобные методы определения изотерм сорбции представляются весьма приближенными и, пожалуй, их можно использовать только в газо-адсорбционной хроматографии для веществ с высокой адсорбционной способностью. Более рационально определять зависимость времени выхода вершины хроматографического пика от высоты этого пика, то есть от максимальной концентрации компонента в хроматографической зоне. Для таких определений используют короткие колонки с небольшим перепадом давлений, однако во всех подобных случаях следует считаться с тем, что концентрация раствора меняется по длине хроматографической колонки.

Оригинальный метод определения растворимости (V_g) предложен в работах Жуховицкого с сотр.⁷⁹⁻⁸³. Эти методы пригодны для определения растворимости веществ в растворах сколь угодно большой концентрации. Для определений используется вариант хроматографии без газоносителя: через хроматографическую колонку пропускают изучаемую смесь с инертным газом или без последнего до полного установления равновесия по всей колонке. Затем создается какое-то возмущение потока или вводится небольшая проба воздуха или любого исследуемого ве-

щества, после чего определяется время выхода пиков, количество которых на единицу меньше числа компонентов в газовой фазе. Полученный при этом объем удерживания компонента связан с коэффициентом распределения следующим уравнением:

$$V_g = n_g (\partial q_3 / \partial n_3 - \partial q_3 / \partial n_g) + n_3 (\partial q_1 / \partial n_g - \partial q_1 / \partial n_3), \quad (31)$$

где индексы 1 и 3 относятся соответственно к растворенному компоненту и газу-разбавителю или второму компоненту смеси. Для многокомпонентных систем составляются подобные уравнения, решение которых проводят на электронно-счетных машинах.

В работе ⁸³ описана экспериментальная установка по определению растворимости для растворов с концентрацией до 12%. Нужная концентрация создается при помощи введения достаточно большой пробы исследуемого вещества в колонку, определение растворимости проводят методом вакантохроматографии. В работе ⁸⁴ определены коэффициенты распределения и коэффициенты активности для неполярных систем в интервале концентраций 0—10% методом вакантохроматографии. Сравнение данных, полученных статическим методом и вакантохроматографическим для системы *n*-гексан—1, 2, 4-трихлорбензол ⁸³ показывает, что для концентраций растворов $x \leq 0,2$ результаты согласуются вполне удовлетворительно, однако для более высоких концентраций наблюдаются расхождения. Важным преимуществом вакантохроматографических методов перед фронтальными является возможность исследовать многокомпонентные системы.

Точное установление количества неподвижной фазы в хроматографической колонке представляет собой трудную задачу для экспериментатора. От решения этой задачи во многом зависит точность результатов, полученных при газохроматографическом эксперименте. Поэтому в ряде работ сделана попытка совместить преимущества статического метода, где используется точно измеренное количество чистой неподвижной фазы (растворителя), с хроматографическим определением равновесного состава газовой или жидкой фазы системы. В работе ⁸⁵ описана конструкция прибора, где газовая фаза из статической системы поступает через обогреваемые коммуникации в дозатор газового хроматографа. На последнем проводят количественный анализ содержания исследуемого компонента в газовой фазе. Этот метод позволяет исследовать многокомпонентные системы, причем расчет данных требует мало времени ^{85, 86}. Несколько иная модификация проточной системы, где газ-носитель насыщался парами из раствора и подавался в дозатор хроматографа, описана в работе ⁸⁷; однако расчет результатов опыта в этом случае чрезмерно сложен.

Для периодического газохроматографического анализа фазового состава равновесных систем можно использовать сатураторы небольшого объема с тонким слоем растворителя, что позволяет сравнительно быстро осуществляться термодинамическому равновесию в системе ⁴⁹. Пробу газовой фазы из термостатированного сатуратора отбирают газовым шприцем с фиксатором поршня или специальной микроколонкой и вводят в дозатор хроматографа с пламенно-ионизационным детектором. Такие системы конструктивно выполняются очень просто лишь в случае, когда общее давление в системе равно атмосферному; в других случаях для отбора пробы нужны специальные приспособления. К недостаткам такого метода относится заметное время установления равновесия в системе — порядка 0,5 часа, однако расчет результатов эксперимента весьма прост.

Важным преимуществом комбинированных статико-хроматографических методов является возможность исследования систем, все компоненты которых обладают летучестью при температуре опыта. Так, этим методом измеряли растворимость неорганических газов в электролитах⁸⁸, а также растворимость органических газов в различных растворителях⁸⁹⁻⁹². В последних работах растворитель добавляли в сосуд с исследуемым газом, после чего концентрацию газа измеряли хроматографически при выдувании его из сосуда в дозатор хроматографа.

Сравнение различных методов хроматографического определения термодинамических функций растворов показывает, что при небольших концентрациях целесообразно использовать чисто хроматографический способ определения коэффициентов распределения. В случае необходимости измерить растворимость при конечных, фиксированных концентрациях растворов рационально применять специальные фронтальные, проявительные методы и хроматографию без газа-носителя, а также сочетание статических и газохроматографических методов. Использование газовой хроматографии позволяет изучать свойства бесконечно разбавленных растворов, повысить точность экспериментальных термодинамических данных для разбавленных растворов и сэкономить время эксперимента при изучении концентрированных растворов.

VII. ВЫЧИСЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ

Уравнение (22) можно записать в логарифмической форме⁵⁹:

$$\ln K = \ln N_t RT - \ln \gamma - \ln p^0$$

Учитывая, что согласно основным положениям термодинамики

$$RT \ln \gamma = \Delta \bar{H}_s - T \Delta \bar{S}_s$$

(знак над обозначением функции означает, что данная функция избыточная, то есть она выражает разность между свойством чистого исследуемого вещества и этим же его свойством в растворе), можно записать

$$\ln K = \ln N_t R - \Delta \bar{H}_s / RT - \Delta \bar{S}_s / R + \Delta H_v / RT - \ln (1/T) \quad (32)$$

где N_t — количество молей в единице объема неподвижной фазы, ΔH_v — молярная теплота испарения. Дифференцируя это уравнение по $1/T$ и помножив на R , получим:

$$\Delta H_s = R \partial \ln K / \partial (1/T) = RT + R \ln R \partial \ln N_t / \partial (1/T) \quad (33)$$

Это уравнение дает возможность вычислить молярную теплоту растворения по экспериментально определяемым хроматографическим коэффициентам распределения^{4,59}. Некоторое неудобство для эксперимента-тора состоит в необходимости определения удельного веса растворителя при разных температурах опыта. Этого можно избежать, используя для вычисления молярных теплот растворения удельные объемы удерживания⁹³. Согласно определению удельного объема удерживания

$$K = \frac{V_g m T}{273,2 v_t}$$

Подставив это значение в уравнение (33), получим после дифференцирования по $1/T$:

$$\Delta H_s = R \partial \ln V_g / \partial (1/T) \quad (34)$$

Как видно из этого уравнения, здесь нет необходимости в определении удельного веса неподвижной фазы.

Экспериментальное определение теплоты растворения можно проводить с использованием коэффициентов активности. Уравнение, связывающее коэффициент активности с избыточной энталпийей растворения, можно записать так:

$$\Delta \bar{H}_s / T = - \Delta \bar{S}_s - R \ln \gamma$$

Продифференцировав его по $1/T$, получим

$$\Delta H_s = R \partial \ln \gamma / \partial (1/T) \quad (35)$$

Поскольку в последнее уравнение входит коэффициент активности, для вычисления которого необходимо иметь данные по летучести исследуемых веществ, применение подобных уравнений в практике физико-химических определений ограничено.

Можно еще более упростить хроматографическое определение теплоты растворения, исключив из необходимых экспериментальных данных массу жидкости в колонке. Удельный объем удерживания можно записать так

$$V_g = \frac{273,2 \mu \tau_r}{mT} = k' \frac{\tau_r}{\tau_0 T}$$

поскольку $u = k''/\tau_0$,

$$\ln V_g = \ln V_{g1} - \ln V_{g2} = \ln \frac{\tau_{r1} \tau_{02}}{\tau_{r2} \tau_{01}} + \ln \frac{T_1}{T_2}$$

тогда

$$\Delta H_s = 4,58 \frac{\lg \frac{\tau_{r1} \tau_{02}}{\tau_{r2} \tau_{01}}}{1/T_1 - 1/T_2} + 4,58 \frac{\lg T_2 / T_1}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (36)$$

где τ_0 — время выхода несорбирующегося газа (мертвый объем системы), τ_r — чистое время выхода растворенного вещества.

Выбирая по графику зависимость $\lg \tau_r / \tau_0$ от $1/T$ интервал температур, где $1/T_1 - 1/T_2 = 4,58 \cdot 10^{-4}$, получим окончательную формулу для таких условий:

$$\Delta H_s \cdot 10^4 = \lg \tau_{r1} / \tau_{01} - \lg \tau_{r2} / \tau_{02} + \lg (1 + 4,58 \cdot 10^{-4} T_2) \quad (37)$$

где теплота растворения выражается в калориях. Таким образом, использование последнего уравнения избавляет экспериментатора от необходимости определять количество неподвижной фазы в колонке.

При вычислении теплоты растворения следует учитывать различие между энталпийей и теплотой растворения. Энталпия растворения в большинстве случаев отрицательна, в то время как теплота растворения имеет обратный знак. Для вычисления теплоты и энталпии растворения используются одни и те же уравнения, различие между этими величи-

нами состоит только в знаке. В большинстве газохроматографических работ теплоту растворения обозначают через H , что иногда может служить источником путаницы между термодинамическими и хроматографическими данными, так как в химической термодинамике теплоту обозначают через Q , а энタルпию — через H .

Широкое распространение в практике ГЖХ получила относительная величина теплоты растворения $\Delta H_{sx}^0 = \Delta H_{sx} - \Delta H_{sr}$ (ΔH_{sx} и ΔH_{sr} соответственно молярные теплоты растворения исследуемого и стандартного вещества).

Проделав такие же выкладки, как и при выводе уравнения (37), получим рабочую формулу для вычисления относительной теплоты растворения по разности логарифмов удерживания при $\Delta I/T = 4,58 \cdot 10^{-4}$:

$$\Delta H_s^0 \cdot 10^4 = \lg V_{r1}^0 - \lg V_{r2}^0 \quad (38)$$

Как видно из уравнения (38), вычисление относительной теплоты растворения по относительным величинам объемов удерживания требует минимума экспериментальных данных.

Теплоты растворения можно определять и по данным, полученным для растворов различной концентрации фронтальным, проявительным, вакантохроматографическим и статико-газохроматографическим методами. В этих случаях вычисляется, как правило, изостерическая теплота растворения.

Экспериментальное определение теплот растворения по данным удерживания проводили многие исследователи. В работах^{49,59,93-97} подробно описана методика эксперимента.

Поскольку в практике ГЖХ широко используется так называемый индекс удерживания, в работе⁹⁸ сделана попытка расчета энталпии растворения на основе температурной зависимости индекса удерживания:

$$\Delta H_s = \frac{\delta I_n}{100} (\Delta H_{sz+1} - \Delta H_{sz}) + \Delta H_{sz} \quad (39)$$

где $\delta I_n = I_1 - IT_1/\Delta T$; $\Delta I = I_1 - I_2$; $\Delta T = T_2 - T_1$; I — индекс удерживания исследуемого вещества, ΔH_{sz} — молярная теплота растворения n -парафина с тем же количеством атомов углерода в молекуле, что и для исследуемого вещества; ΔH_{sz+1} — молярная теплота растворения, n -парафина, имеющего на один атом углерода в молекуле больше, чем в молекуле исследуемого вещества. Средняя квадратичная ошибка, допускаемая при использовании уравнения (39) при расчете теплот растворения, составляет примерно 0,1 ккал/моль; однако для некоторых случаев расхождения расчетных теплот по индексам удерживания и по объемам удерживания составляет величину до 0,4 ккал/моль.

При прецезионном измерении объемов удерживания воспроизведимость полученных экспериментально относительных теплот растворения составляет 0,02 ккал/моль, абсолютных теплот — 0,05 ккал/моль. Хотя по порядку величин хроматографически определенные теплоты растворения сходятся с калориметрическими, но до настоящего времени нет достаточно точных калориметрических данных по теплотам растворения для бесконечно разбавленных растворов, что не позволяет провести количественное сопоставление хроматографических и калориметрических величин. Таким образом, метод ГЖХ предоставляет исследователю возможность определять теплоты растворения для растворов любой концентрации и, что особенно важно, — для бесконечно разбавленных.

VIII. ВЫЧИСЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ ЭНТРОПИИ РАСТВОРЕНИЯ

Избыточная величина полярной энтропии растворения рассчитывается по следующему уравнению:

$$RT \ln \gamma = \Delta \bar{H}_s - T \Delta \bar{S}_s \quad (40)$$

С другой стороны, мы можем записать следующее равенство, куда входит термодинамический коэффициент распределения:

$$-RT \ln \bar{K} = \Delta H_s - T \Delta S_s \quad (41)$$

В последнее уравнение вместо термодинамического коэффициента распределения можно подставить хроматографический коэффициент распределения или удельный объем удерживания:

$$-RT \ln \frac{K}{RTN_1} = \Delta H_s - T \Delta S_s \quad (42)$$

Для вычисления относительных молярных энтропий растворения в уравнение (40) следует подставить величину относительного коэффициента активности. Расшифровывая последнюю величину через относительный объем удерживания и относительное давление пара чистых сравниваемых веществ при температуре опыта (p^{00}), получим следующие соотношения:

$$-RT \ln p^{00} V_r^0 = \Delta H_s^0 - T \Delta S_s^0$$

$$-RT \ln V_r^0 = \Delta H_s^0 - T \Delta S_s^0$$

Ошибка определения энтропии растворения газохроматографическими методами складывается из ошибок определения коэффициента активности и теплот растворения. Для относительных величин молярной энтропии растворения средняя ошибка составляет 0,4 э. е. Примеры вычисления молярных энтропий растворения можно найти во многих работах^{49,99,100}

IX. ВЫЧИСЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ РАСТВОРА

Эту величину вычисляют по классическим термодинамическим соотношениям на основе коэффициента распределения или коэффициента активности:

$$\Delta G = -RT \ln \bar{K} \quad (44)$$

$$\Delta \bar{G} = RT \ln \gamma \quad (45)$$

И, наконец, следует сделать ряд замечаний по трактовке термодинамических величин, получаемых при газохроматографических измерениях⁵⁷. В термодинамике растворов неэлектролитов при обработке данных могут употребляться два стандартных состояния: чистое растворяющее вещество (обозначим для него коэффициент распределения как K_3) и бесконечно разбавленный раствор этого же вещества (соответственно для этого стандартного состояния K_2). Для газовой фазы в качестве стандартного состояния обычно используется идеальный газ при давлении 1 атм. В первом случае коэффициент активности показывает отклонение свойств раствора от идеальности: насколько давление пара раствора

ренного вещества в растворе ниже или выше того значения, которое наблюдалось бы для идеальной системы. В ГЖХ применяется именно это стандартное состояние при вычислении коэффициента активности. Коэффициент активности для второго стандартного состояния характеризует отклонения свойств раствора от закона Генри. Как показано в работе⁵⁷, эти два стандартных состояния приводят и к различным количественным выражениям для термодинамических функций растворов. Так, если обозначим индексами 2 и 3 теплоты и энтропии растворения, полученные из K_2 и K_3 , то получим следующие соотношения:

$$\Delta H_{s3} - \Delta H_{s2} = -RT(Td \ln \varphi / dT + 1) \quad (46)$$

$$\Delta S_{s3} - \Delta S_{s2} = R \ln \frac{M}{\varphi T R} - R(Td \ln \varphi / dT + 1) \quad (47)$$

где φ — плотность неподвижной фазы. Например, при использовании в качестве неподвижной фазы силикона 702 с $M=530$ разность теплот растворения по уравнению (46) составляет 0,5 ккал/моль, а разность энтропий растворения — 10 э. е.

Однако в ряде случаев в газовой хроматографии в одном и том же уравнении используются два различных стандартных состояния. Например, отклонение свойств раствора от закона Рауля учитывается выражением $p_1 = \gamma p^0 x_1$, где p^0 — давление пара чистого растворенного вещества. Поскольку $K_2 = x/p$, то

$$\Delta G_2 = -RT \ln \gamma p^0$$

В этом уравнении коэффициент активности имеет стандартное состояние, соответствующее K_3 , а свободная энергия — K_2 . Следует учитывать, что получаемые при определении хроматографических величин коэффициентов распределения и удельных объемов удерживания за стандартное состояние принимают бесконечно разбавленный раствор. Отсюда становится ясным, что, например, величины теплот растворения, получаемые из температурной зависимости удельных объемов удерживания и коэффициентов активности, могут различаться. При вычислении энтропии растворов предпочтительнее пользоваться уравнением, куда входит коэффициент распределения или удельный объем удерживания, если теплота растворения вычисляется по этим же величинам. В ряде случаев изменение стандартного состояния слабо влияет на численные значения получаемых величин, однако при обработке термодинамических величин для изучения межмолекулярного взаимодействия выбор стандартного состояния весьма важен.

Таким образом, рассмотрение газохроматографических методов определения термодинамики растворов показывает, что при помощи таких методов можно получать уникальные данные для бесконечно разбавленных растворов, а для растворов конечных концентраций экспериментальные данные, полученные с помощью газовой хроматографии, отличаются высокой точностью при небольшой затрате времени на проведение опыта. По-видимому, в ближайшие годы применение газохроматографических методов в изучении растворов даст такие же плодотворные результаты, что и в аналитической химии.

В конце обзора помещена таблица, где приведены примеры работ, в которых метод ГЖХ использован для определения термодинамики растворов.

Приложение

Перечень некоторых работ, где определяли термодинамические функции растворов методом ГЖХ

Растворенные вещества	Растворители	Ссылки на литературу
Парафины C_{4-5}	Вазелиновое масло	97
Изопарафины, фторсодержащие соед.	Октадекан	10
Изопарафины C_{4-6}	Динонилфталат, сквалан	17
Парафины C_{5-6}	Сквалан	8
Парафины C_{5-12}	Парафины C_{18-36}	101
Парафины C_{5-8}	Парафины	102
<i>n</i> -Парафины	Апьеон	99
Парафины	Соляровое масло	103
Парафины C_5	Амиды	104
Олефины C_5	Нитробензол, додекан	105
Алифатические углеводороды	Разные	93
Олефины	Полярные жидкости	106
Олефины $_{2-6}$	Разные	107-110
Олефины	Растворы азотнокислого серебра	111
Метилциклогексаны	Разные	112
Бензол	ПЭГ-крезиловый эфир	96
Бензол	Парафины C_{18-28}	113
Бензол	Полифенилы	114
Углеводороды ароматические	Разные	100
Углеводороды ароматические	Разные	115-120
Углеводороды ароматические C_{6-10}	Разные	121
Углеводороды ароматические	<i>n</i> -Деканол	122
Углеводороды ароматические	Разные	123
Углеводороды	Динонилфталат	51
Углеводороды	<i>n</i> -Гептадекан	124
Углеводороды: бутан, бутилены	Фурфурол, <i>n</i> -додекан	125
Углеводороды	Разные	94
<i>n</i> -Гексан, циклогексан, бензол	Разные	126
Бензол, циклогексан, метилциклогексан	Эфиры ПЭГ	16
Углеводороды	Разные	23
Алифатические углеводороды	Ароматические углеводороды	127
Углеводороды	Разные	128
Углеводороды	Сквалан	129
Углеводороды	Фталаты	130
Ароматические амины	2, 4, 7-Тринитрофлуоренон	131
Спирты	Сквалан	132
Фуран и его производные	Разные	133
Галогенпроизводные углеводородов	Разные	134
Галогенпроизводные углеводородов	Парафины	135
Азотсодержащие соединения	Ароматические углеводороды	136
Дифенилметилфосфаты	Разные	137
Хлорацетоны	Разные	138
Органические перекиси	Разные	139
Кислородсодержащие вещества	Парафины	140
Кислород, водород	Электролиты	88
Углеводороды, азотсодержащие вещества	Сквалан, октадекан, динонилфталат	23
Парафины, ацетон, спирты	Сквалан, ПЭГ, вода	87
Ароматические углеводороды гетероциклические соединения	2, 4, 7-Тринитрофлуоренон	141
То же	Разные	142, 143
Углеводороды, спирты, кетоны	Сквалан, дидецилфталат, триол	144
Бензол, циклогексан, спирт	Разные	145
Углеводороды и др. классы соединений	Вода	146
Углеводороды	Вода	147
Дихлорэтан, пропанол	Бензол, толуол	148
Гликоли, этианоламины	ПЭГ, апьеон	95
Этанол, четыреххлористый углерод	Динонилфталат	149
Углеводороды, кислородсодержащие соединения	Углеводороды	48
Углеводороды, галогенсодержащие углеводородов	Сквалан, полигликоли	150
Обзор	Разные	49, 151, 152

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтуб, Газовая хроматография, Гостоптехиздат, М., 1962.
2. С. Даль Ногаре, Р. Джувет, Газо-жидкостная хроматография. «Недра», М.—Л., 1966.
3. А. К. Гольберт, М. С. Вигдергауз, Курс газовой хроматографии, «Химия» М., 1967.
4. А. В. Littlewood, C. S. Phillips, D. Price, J. Chem. Soc., **1955**, 1480.
5. C. L. Young, Chrom. Rev., **10**, 129 (1968).
6. М. С. Вигдергауз, Р. И. Измайлова, Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ, «Наука», М., 1970.
7. M. L. Windsor, C. L. Young, J. Chromatogr., **27**, 355 (1967).
8. D. H. Everett, Trans. Faraday Soc., **61**, 1637 (1965).
9. A. J. B. Cruicshank, M. L. Windsor, C. L. Young, Proc. Roy. Soc., **A295**, 259 (1966).
10. A. J. B. Cruicshank, B. W. Gayney, C. L. Young, Trans. Faraday Soc., **64**, 337 (1968).
11. F. J. Stalkup, R. Kobayashi, J. Chem. Eng. Data, **8**, 564 (1963).
12. F. J. Stalkup, H. A. Deans, Amer. Inst. Chem. Eng. J., **9**, 106 (1963).
13. L. D. van Nog, R. Kobayashi, J. Chem. Eng. Data, **12**, 294 (1967).
14. K. T. Koonce, R. Kobayashi, Там же, **9**, 494 (1963).
15. K. T. Koonce, H. A. Deans, R. Kobayashi, Amer. Inst. Chem. Eng. J., **11**, 259 (1965).
16. P. E. Barker, D. L. Lloyd, J. Inst. Petrol., **49**, (471) 73 (1963).
17. A. J. B. Cruicshank, M. L. Windsor, C. L. Young, Proc. Roy. Soc., **A295**, 271 (1966).
18. A. J. Ashworth, D. H. Everett, Trans. Faraday Soc., **56**, 1609 (1960).
19. G. F. Freeguard, R. Stock, В кн. Gas Chromatogr. 1962, Buttew., L., 1962, стр. 102.
20. J. C. Giddings, Analyt. Chem., **35**, 439 (1963).
21. А. Н. Король, В сб. Теория и применение неподвижной фазы в ГЖХ, «Знание», К., 1971, стр. 12.
22. D. H. Everett, B. W. Gainey, C. L. Young, Trans. Faraday Soc., **64**, 2667 (1968).
23. A. Goldup, G. R. Luckhurst, W. T. Swanton, Nature, **193**, 333 (1962).
24. R. L. Martin, Analyt. Chem., **33**, 347 (1961).
25. R. L. Martin, Там же, **35**, 116 (1963).
26. D. E. Martire, R. L. Pecsook, J. H. Rignell, Nature, **203**, 1279 (1964).
27. В. Г. Березкин, В. М. Фатеева, В сб. Теория и применение неподвижной фазы в ГЖХ, «Знание», К., 1971, стр. 60.
28. D. F. Cadogan, J. R. Condé, D. C. Loqué, J. H. Rignell, J. Phys. Chem., **73**, 700, 708 (1969); J. R. Condé, J. Chromatogr., **39**, 273 (1969).
29. В. Г. Березкин, В. П. Пахомов, В. С. Татаринский, В. М. Фатеева, ДАН, **180**, 1135 (1968).
30. R. L. Pecsook, B. H. Gump, J. Phys. Chem., **71**, 2202 (1967).
31. В. Г. Березкин, В. П. Пахомов, ЖФХ, **42**, 1844 (1968).
32. В. Г. Березкин, В. П. Пахомов, Л. Л. Старобинец, Л. Г. Березкина, Нефтехимия, **5**, 438 (1965).
33. В. С. Татаринский, В. Г. Березкин, А. А. Ефремов и др. Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2634.
34. В. Г. Березкин, Н. С. Никитина, В. М. Фатеева и др., Там же, **1970**, 19.
35. T. Takeuchi, T. Setsuda, Kogyo Kagaku Zasshi, **66**, 1799 (1963).
36. P. Ugoné, J. F. Parcier, Analyt. Chem., **38**, 270 (1966).
37. N. A. Cockee, P. F. Tiley, Chem. & Ind., **1968**, 1118.
38. E. D. Smith, L. Johnson, J. M. Oathout, Analyt. Chem., **36**, 1750 (1964).
39. А. Н. Король, Укр. хим. ж., **32**, 329 (1966).
40. А. Н. Король, Хим. техн. топлив и масел, **1963**, № 7, 60.
41. T. R. Mon, R. R. Forrey, R. Teranishi, J. Gas Chromatogr., **4**, 176 (1966).
42. A. B. Littlewood, Analyt. Chem., **36**, 1441 (1964).
43. D. E. Martin, L. Z. Pollara, J. Chem. Eng. Data, **10**, 40 (1965).
44. R. Adlard, M. A. Khan, B. T. Whitham, В кн. Gas Chromatogr. 1960 Buttew., L., 1962, стр. 251.
45. J. R. Anderson, K. H. Napier, Austral. J. Chem., **10**, 250 (1957).
46. J. N. Degeorges, J. M. Vergnard, Bull. soc. chim. France, **1966**, 2295.
47. T. Hofstee, A. Kwantes, G. W. Rijnders, Proc. Int. Symp. Distill., Brighton, Engl., 1960, стр. 105.
48. A. Kwantes, G. W. Rijnders, В кн. Gas Chromatography 1958, Buttew. L., 1958.

49. А. Н. Король, Неподвижная фаза в ГЖХ, «Наукова думка», Киев, 1969.
50. Р. Е. Barker, А. К. Hilm, J. Gas Chromatogr., 5, 119 (1967).
51. D. H. Everett, C. T. Stoddart, Trans. Faraday Soc., 57, 746 (1961).
52. J. Uhdeova, J. Chromatogr., 51, 23 (1970).
53. O. Wicarova, J. Novak, J. Janak, Там же, 51, 3 (1970).
54. J. E. Oberholzer, L. B. Rogers, Analyt. Chem., 41, 1234 (1969).
55. H. Paushmann, Chromatographia, 1970, № 2, 84.
56. R. M. Bethea, M. Smute, Analyt. Chem., 31, 1211 (1959); R. G. Ackman, J. Gas Chromatogr., 3, 15 (1965).
57. M. R. James, J. C. Giddings, R. A. Keller, Там же, 3, 57 (1965).
58. А. Н. Генкин, Б. И. Богуславская и др. ДАН, 164, 1089 (1965).
59. Р. Е. Rorter, C. H. Deal, F. H. Stross, J. Am. Chem. Soc., 78, 2999 (1956).
60. А. Кейлеманс, Хроматография газов, ИЛ, М., 1959.
61. A. B. Littlewood, F. W. Willmot, Analyt. Chem., 38, 1031 (1966).
62. Г. А. Куркчи, А. В. Иогансен, ЖФХ, 40, 2928 (1966).
63. Г. А. Куркчи, А. В. Иогансен, ДАН, 145, 1085 (1963).
64. А. Н. Король, Нефтехимия, 2, 635 (1963).
65. Р. Pollak, G. C. B. Cave, Canad. J. Chern., 45, 3089 (1967).
66. A. Hilm, S. R. M. Ellis, R. E. Barker, Brit. Chem. Eng., 15, 1453 (1970).
67. G. Bla, G. Guiochon, L. Jacob, Bull. cent. rech. Pau, 4, 485 (1970).
68. W. G. Beale, G. A. McVicar, J. B. Ferguson, J. Phys. Chem., 34, 1310 (1930).
69. J. A. Butler, D. W. Thompson, W. H. McLeppan, J. Chem. Soc., 1933, 674.
70. С. Грэгг, Р. Сток, В сб. Газовая хроматография, ИЛ, М., 1961 стр. 91.
71. J. R. Conder, J. H. Purnell, Trans. Faraday Soc., 65, 824, 839 (1969).
72. J. R. Conder, J. H. Purnell, Там же, 64, 1505 (1968).
73. J. R. Conder, J. H. Purnell, Там же, 64, 3100 (1968).
74. D. E. Martire, R. L. Pecso, J. H. Purnell, Там же, 61, 2496 (1965).
75. E. Сгемег, H. Huber, Angew. Chem., 73, 461 (1961).
76. E. Сгемег, Monatsh., 92, 112 (1961).
77. H. Huber, A. I. M. Keulemans, В кн. Gas Chromatogr., Butterw., L. 1962, стр. 26.
78. L. Bechtann, E. Bechtold, E. Сгемег, J. Catalysis, 1, 113 (1962).
79. А. А. Жуховицкий и др. Зав. лаб., 31, 1048 (1965).
80. Д. Э. Бодрина, А. А. Жуховицкий, М. Л. Сазанов, Там же, 34, 149 (1968).
81. М. Л. Сазанов, А. А. Жуховицкий, С. Н. Ким, С. М. Яновский, Ж. аналит. химии, 24, 1415 (1969).
82. М. Л. Сазанов, Г. Г. Аренкова, М. С. Селенкина, А. Ф. Шляхов, ЖФХ, 42, 2906 (1968).
83. М. Л. Сазанов, М. С. Селенкина, Г. Г. Аренкова, А. А. Жуховицкий. В сб. Неподвижные фазы в газ. хроматографии, НИИТЭХИМ, М., 1970, стр. 3.
84. W. Saffert, D. Theuring, H. Schubert, Abhandl. Deut. Akad. Wiss., Kl. Chem. Geol. Biol., Berlin, 1966, 471.
85. F. Ratkovics, Acta chim. acad. sci. Hung., 49, 71 (1966).
86. J. Liszi, F. Ratkovics, T. Salamon, Magyar Kem. Folyoirat, 72, 546, 550 (1966).
87. M. G. Burnett, Analyt. Chem., 35, 1567 (1963).
88. K. E. Gubbins, S. N. Garden, R. D. Walker, J. Gas Chromatogr., 3, 98, 330 (1965).
89. K. G. Ikels, Там же, 2, 347 (1964).
90. C. McAuliffe, J. Phys. Chem., 70, 1267 (1966).
91. H. D. Nelson, C. L. DeLigny, Rec. Trav. chim., 87, 528, 623 (1968).
92. В. М. Горбачев, Г. М. Третьяков, Зав. лаб., 32, 786 (1966).
93. D. H. Desty, W. T. Swanton, J. Phys. Chem., 65, 766 (1961).
94. Г. А. Куркчи, А. В. Иогансен, ЖФХ, 41, 158 (1967).
95. Д. А. Вяхирев, Л. В. Кондакова, Тр. хим. хим. техн. (Горький), 1966, № 1, 58.
96. J. R. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 78, 5692 (1956).
97. Н. М. Туркельтауб, ЖФХ, 31, 2102 (1957).
98. М. С. Вигдергауз, см. ²¹, стр. 8.
99. E. F. Meuet, R. A. Ross, J. Phys. Chem., 75, 831 (1971).
100. Д. А. Вяхирев, Л. Е. Решетникова, см. ⁸³, стр. 46.
101. E. C. Pease, S. Thogberg, J. Chromatogr., 30, 344 (1967).
102. А. Н. Генкин, ЖФХ, 41, 1798 (1967).
103. J. Simon, Chromatographia, 4, 98 (1971).
104. M. H. Smiley, J. Chem. Eng. Data 15, 413 (1970).
105. А. Н. Генкин, Б. И. Богуславская, Нефтехимия, 6, 626 (1966).
106. С. К. Огородников, А. Н. Генкин и др. В сб. Газовая хроматография, «Наука», М., 1964, стр. 56.

107. А. Н. Король, Ж. аналнт. химии, **21**, 920 (1966).
108. Ж. Ф. Бутейко, А. Н. Король, Укр. хим. ж., **34**, 542 (1968).
109. Ж. Ф. Бутейко, А. Н. Король, Там же, **35**, 1142 (1969).
110. Ж. Ф. Бутейко, А. Н. Король, Нефтехимия, **9**, 625 (1969).
111. S. P. Wasik, W. Tsang, J. Phys. Chem., **74**, 2970 (1970).
112. Л. Е. Решетникова, Д. А. Вяхирев, Тр. хим. и хим. техн. (Горький), **1967**, № 18, 16.
113. B. W. Gaineу, C. L. Young, Trans. Faraday Soc., **64**, 349 (1968); C. L. Young, Там же, **64**, 1537 (1968).
114. R. K. Clark, H. H. Schmidt, J. Phys. Chem., **69**, 3682 (1965).
115. С. Л. Мельникова, А. Н. Король, ТЭХ, **6**, 72 (1970).
116. С. Л. Мельникова, А. Н. Король, Там же, **7**, 377 (1971).
117. С. Л. Мельникова, А. Н. Король, см. ⁸³, стр. 25.
118. Ж. Ф. Бутейко, С. Л. Мельникова, А. Н. Король, Там же, с. 31.
119. С. Л. Мельникова, см. ²¹, стр. 56.
120. E. C. Pease, S. Thorlby, J. Chromatogr., **30**, 344 (1967).
121. J. Bonastre, P. Ceprié, Bull. soc. chim. France, **1967**, 1395.
122. L. Chekalov, K. E. Porter, Chem. Eng. Sci., **22**, 897 (1967).
123. S. H. Langer, J. H. Rignell, J. Phys. Chem., **67**, 263 (1963); **70**, 904 (1966).
124. Н. Д. Гритчина, В. П. Древнинг, ЖФХ, **43**, 458 (1969).
125. G. L. Mellado, R. Kobayashi, Petrol. Ref., **39**, 125 (1960).
126. Д. А. Вяхирев, Л. Е. Решетникова, В сб. Газовая хроматография Дзержинск, 1966, стр. 286; Тр. хим. хим. техн. (Горький), **1966**, № 16, 247.
127. D. E. Martiгe, 4th Int. Symp. Gas Chromatogr., East Lans., Mich. June, 1963.
128. R. Popescu, J. Blidisel, E. Para, Rev. Chim. (RSR), **18**, 746 (1967).
129. A. J. B. Cruicshank, D. H. Everett, M. T. Wesaway, Trans. Faraday Soc., **61**, 235 (1965).
130. Н. П. Маркузин, В сб. Хим. термодинамика растворов, изд. ЛГУ, Л. 1968, вып. 2, стр. 212.
131. A. R. Cooper, C. W. P. Crowne, P. G. Farrell, Trans. Faraday Soc., **62**, 2725 (1966).
132. F. Ratkovics, Acta chim. Acad. sci. Hung., **49**, 55 (1966).
133. Д. А. Вяхирев, Я. А. Царфии, Тр. хим. и хим. техн. (Горький), **1967**, № 2, 91.
134. Т. П. Гукалова, А. Н. Король, ЖФХ, **44**, 1171 (1970).
135. Y. B. Tewary, J. P. Sheridan, D. E. Martiгe, J. Phys. Chem., **74**, 3263 (1970).
136. L. Batt, G. M. Burnett, G. G. Cameron, J. Cameron, Chem. Commun., **1971**, № 1, 29.
137. A. Apelblat, J. Inorg. Nucl. Chem., **32**, 3647 (1970).
138. Н. В. Дракина, Н. А. Кузьменко, А. Н. Король. Хим. пр-сть Украины, **1970**, № 3, 40.
139. П. П. Рубан, А. Н. Король, ЖФХ, **44**, 1997 (1970).
140. S. Evered, F. H. Pollard, J. Chromatogr., **4**, 451 (1960).
141. A. R. Cooper, C. W. P. Crowne, P. G. Farrell, Trans. Faraday Soc., **63**, 447 (1967).
142. A. R. Cooper, C. W. P. Crowne, P. G. Farrell, J. Chromatogr., **27**, 362 (1967).
143. A. R. Cooper, C. W. P. Crowne, P. G. Farrell, Там же, **29**, 1 (1967).
144. C. J. Pierotti, C. H. Deal, E. L. Derr, P. E. Porter, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2989 (1956).
145. A. K. Deshpande, C. Y. Lubenjamin, J. Chromatogr., **12**, 539 (1963).
146. R. E. Peesag, J. J. Martin, Analyt. Chem., **38**, 1661 (1966).
147. А. Н. Петров, А. Г. Панков, М. И. Богданов. Уч. зап. Яросл. техн. ин-та, **13**, 186 (1970).
148. P. E. Barker, A. K. Hilli, J. Gas Chromatogr., **5**, 119 (1967).
149. E. R. Adlard, M. A. Khan, B. T. Whitham, Gas Chromatogr., Buttles, L. **1962**, 84.
150. C. Bighi, A. Betti, G. Saglietto, F. Dondi, J. Chromatogr., **35**, 309 (1968).
151. C. J. Hardy, Там же, **2**, 490 (1959).
152. А. М. Король, Газохроматографичний якісний аналіз, «Наукова думка», Київ, 1971.