

STANOVENÍ TLAKŮ NASYCENÝCH PAR A VÝPARNÝCH TEPEL Z RETENČNÍCH ČASŮ V PLYNOVÉ CHROMATOGRAPHII

VÁCLAV SVOBODA^a a BOHUMÍR KOUTEK^{b,*}

^aÚstav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^bÚstav organické chemie a biochemie, Akademie věd České republiky, Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6, e-mail: koutek@uochb.cas.cz

Došlo dne: 27.XI.2000

Klíčová slova: plynová chromatografie, retenční časy, tlaky nasycených par, výparná tepla

Obsah

1. Úvod
2. Souhrn základních pojmů chromatografické separace
 - 2.1. Retenční charakteristiky
 - 2.2. Termodynamické charakteristiky
3. Přehled metod stanovení výparných tepel ($\Delta_{\text{vap}}H_m$) a tlaků nasycených par (p^0)
 - 3.1. Metoda odvozená ze semiteoretické rovnice
 - 3.2. Metody založené na relativní retenci
 - 3.2.1. Metoda využívající relativních retenčních časů (RRT)
 - 3.2.2. Metoda využívající Kovátsových retenčních indexů (KI)
 - 3.3. Metody empirické
4. Extrapolace dat
 - 4.1. Podchlazené kapaliny
 - 4.2. Standardní teploty
5. Odhad chyb chromatografického stanovení $\Delta_{\text{vap}}H_m$ a p^0 při 298,15 K
 - 5.1. Chyba chromatografického stanovení $\Delta_{\text{vap}}H_m$
 - 5.2. Chyba chromatografického stanovení p^0
6. Experimentální zařízení
7. Závěr

1. Úvod

V průběhu let se plynová chromatografie (GC) stala nejen jednou z nejrozšířenějších metod analytické chemie, ale prosadila se i jako metoda vhodná ke sledování dynamiky sorpčních, katalytických či difuzních procesů^{1–6} a jako důležitá metoda stanovení některých rovnovážných fyzikálně-chemických vlastností látek^{3,5,6}. Uplatnění plynové chromatografie ve fyzikální chemii vychází ze základních principů separačního procesu, založeného na rovnovážné distribuci látky mezi mobilní a stacionární fází v systému chromatografovaná lát-

ka–mobilní fáze–stacionární fáze. Tuto distribuci lze vyjádřit distribuční konstantou K_D , definovanou výrazem

$$K_D = \frac{c_s}{c_m} = \frac{n_s}{n_m} \frac{V_m}{V_s} \quad (1)$$

kde c označuje rovnovážnou koncentraci, n je látkové množství v příslušném objemu fáze V a indexy s a m odpovídají stacionární, respektive mobilní fázi.

Distribuční konstanta úzce souvisí s experimentálně dostupnými chromatografickými veličinami, retenčním objemem (V_R) či retenčním časem (t_R). Za určitých zjednodušujících předpokladů (viz dále) lze této skutečnosti využít ke stanovení výparných tepel ($\Delta_{\text{vap}}H_m$) a tlaků nasycených par (p^0) čistých látek, dvou veličin, které jsou spolu vázány jednoduchým exaktním vztahem, Clapeyronovou rovnicí.

V současné době existuje celá řada přímých (nechromatografických) experimentálních technik pro stanovení $\Delta_{\text{vap}}H_m$ i p^0 . V případě výparných tepel je za nejpřesnější považována metoda kalorimetrická. Její neefektivnější využití je však omezeno na relativně úzký okruh těkavých látek, jejichž tlak se pohybuje v rozmezí $10 \text{ kPa} < p^0 < 100 \text{ kPa}$ při teplotách do 373 K. V případě stanovení tlaků nasycených par jsou pro oblast $p^0 < 1 \text{ Pa}$ považovány za nejpřesnější metoda nosného plynu („gas saturation method“) a metoda založená na efuzi („effusion method“). Pro uvedenou oblast tlaků jsou tyto metody doporučovány jak Organization for Economic Co-operation and Development (OECD), tak Environmental Protection Agency⁷ (EPA). Obě metody však vyžadují mimořádnou pečlivost pro získání reprodukovatelných výsledků (malá kontaminace vzorků níže vroucími nečistotami nebo nekompletní odplynění způsobují výraznou chybu v měření) a obě jsou experimentálně a časově náročné.

V porovnání s klasickými metodami měření $\Delta_{\text{vap}}H_m$ a p^0 , má plynová chromatografie obecně řadu předností. Mezi nejdůležitější přednosti patří: *a*) je vhodná pro látky, které nelze připravit ve větším množství nebo o požadované čistotě, včetně látek jedovatých a chemicky nestálých, *b*) je rychlá, *c*) jsou-li hodnoty retenčních časů dostatečně rozdílné, umožňuje měření řady látek najednou, *d*) umožňuje měření v širokém rozsahu přesně volitelných teplot a *e*) přístrojově je na trhu dobře zabezpečena velkým výběrem komerčních chromatografických metod má však i svá úskalí. K nim patří problémy spojené se získáním chemicky přesně definovaných stacionárních fází a zejména pak problémy související s korektním fyzikálním popisem interakce typu chromatografovaná látka (solut) – zakotvená fáze (solvent), navíc v systému, kde se mohou uplatnit i další typy rovnovážných interakcí.

V poslední době se podařilo řadu dílčích problémů vyřešit a celkově se zdá, že fyzikálně-chemické aplikace plynové chromatografie prožívají svoji renesanci. Jedním z hlavních

* Autor pro korespondenci

důvodů je pravděpodobně skutečnost, že látky, jejichž tlaky nasycených par při pokojové teplotě se pohybují v rozmezí 10^{-7} – 10^{-2} Pa, nabývají na stále větším významu jak v technologiích, tak při sledování kvality životního prostředí. Je to exponovaná oblast, která je v posledních letech středem zájmu široké veřejnosti. Uvedme jako příklad typické zdroje znečištění, které jsou spojeny s automobilovou dopravou a zemědělstvím. S rozvojem automobilového průmyslu narůstá význam alkenů (především iso-olefinů) ve výfukových plynech jakožto důsledek jejich zvýšeného podílu při výrobě nových typů oxidačních aditiv. V zemědělství roste význam látek, které se dostávají do ovzduší při aplikaci pesticidů (není bez zajímavosti, že současné normy vyžadují data o tlacích nasycených par jako součást žádosti o registraci každého nového pesticidního přípravku⁸) a podobně narůstá i význam látek používaných k ochraně rostlin před hmyzími škůdci v rámci systému tzv. integrované ochrany (semiochemikálie). Tyto přírodní látky (obvykle lineární či větvené alkoholy, acetáty nebo aldehydy, převážně s jednou nebo dvěma dvojnými vazbami) sice nemají negativní dopad na životní prostředí, ale znalost jejich fyzikálně-chemických charakteristik při „pokojové“ teplotě ($\sim 25^\circ\text{C}$) je nutná pro optimalizaci poměru komponent ve vícesložkových syntetických návnadách i pro modelování jejich transportu.

Je zřejmé, že klasické metody měření $\Delta_{\text{vap}}H_m$ a p^0 nelze vzhledem k jejich experimentální a časové náročnosti aplikovat na velké soubory lineárních, větvených i cyklických olefinů, insekticidů, rodenticidů, fungicidů či semiochemikálií. Chromatografické stanovení těchto veličin je nepochybně racionálním řešením problému, a je mu proto po zásluze v poslední době věnována zvýšená pozornost.

Tato studie se věnuje současným možnostem stanovení $\Delta_{\text{vap}}H_m$ a p^0 čistých látek z retenčních dat plynové chromatografie, hodnocení jednotlivých metod a poskytuje základní přehled zejména nových literárních zdrojů. Svým zaměřením studie navazuje na starší práce^{9,10} publikované v tomto časopise.

2. Souhrn základních pojmů chromatografické separace

Pro podrobné odvození vztahů a odpovídající teoretickou diskusi odkazujeme na původní literaturu^{1–6}. Cílem této části je pouze stručné shrnutí základních definic a důležitých vztahů mezi retenčními a termodynamickými veličinami, které mají usnadnit orientaci čtenáře v textu dalších kapitol. S ohledem na rozsah tématu se omezíme na situace, kde *a*) v chromatografickém systému je dosaženo rovnováhy, *b*) neuplatňují se minoritní adsorpční mechanismy retence, *c*) jedná se o eluční chromatografii při efektivně nekonečném zředění solutu (platí Henryho zákon) a *d*) chování nosného plynu i par analyzované látky lze popsat stavovou rovnicí ideálního plynu.

2.1. Retenční charakteristiky

Retenční charakteristiky v plynové chromatografii můžeme formálně rozdělit do dvou kategorií – na kategorii veličin absolutních a kategorii veličin relativních. Do první kategorie patří veličiny odvozené z (celkového) retenčního času t_R a (celkového) retenčního objemu V_R . Vztah mezi nimi je dán výrazem

$$V_R = F_c t_R \quad (2)$$

kde F_c je objemový průtok mobilní fáze měřený při teplotě kolony nebo na tuto teplotu korigovaný. Pro retenční čas i retenční objem dále platí

$$t_R = t_M + t_R^* \quad (3)$$

$$V_R = V_M + V_R^* \quad (4)$$

kde veličiny t_R^* a V_R^* označujeme jako adjustovaný retenční čas a adjustovaný retenční objem, t_M je tzv. mrtvý retenční čas (retenční čas látky neinteragující se stacionární fází) a V_M ($V_M = F_c t_M$) je mrtvý retenční objem.

Vzhledem k expanzi plynů při průchodu kolonou je objem nosného plynu potřebný k eluci inertní složky V_M , měřený na výstupu z kolony, větší než volný objem kolony V_m . Proto byl zaveden korekční faktor *j* (Jamesův-Martinův faktor) definovaný vztahem

$$j = \frac{2}{3} \frac{(p_i / p_0)^2 - 1}{(p_i / p_0)^3 - 1} \quad (5)$$

kde p_i a p_0 jsou tlaky na vstupu a výstupu chromatografické kolony.

Pro tzv. korigovaný retenční objem V_R^0 a korigovaný mrtvý objem V_M^0 pak platí

$$V_R^0 = jV_R = jF_c t_R \quad (6)$$

$$V_M^0 = jV_M = jF_c t_M \quad (7)$$

Provedeme-li korekci adjustovaného retenčního objemu V_R^0 , získáme tzv. čistý (net) retenční objem V_N

$$V_N = jV_R^0 = F_c j t_R^* = K_D V_S \quad (8)$$

který je přímo závislý na distribuční konstantě a vztažením V_N na 1 g stacionární fáze a na 0°C získáme vztah pro specifický retenční objem ve tvaru

$$V_g^0 = \frac{273,15 V_N}{T_c w_s} \quad (9)$$

kde w_s je hmotnost stacionární fáze v gramech a T_c je teplota kolony v K.

Vzhledem k tomu, že specifický retenční objem V_g^0 zahrnuje korekce na průtok nosného plynu, tlakový spád v koloně, teplotu a množství stacionární fáze, a je tedy přesně definovanou veličinou, má právě V_g^0 velký význam při určování termodynamických dat z plynové chromatografických měření. Chyba v experimentálním stanovení jednotlivých korekčních faktorů však pochopitelně zatěžuje chybou i hodnotu V_g^0 jako absolutní retenční charakteristiky. Proto jsou v praxi mnohem častěji využívány relativní retenční charakteristiky, které jsou vztahovány buď na retenci jediné standardní látky, nebo na retenci členů homologické řady standardních látek (retenční indexy). Relativní retenční charakteristiky jsou (za stejných

chromatografických podmínek) pouze funkcí distribučních konstant analyzované látky (analytu) a standardu.

2.2. Termodynamické charakteristiky

Použití malého množství vzorků a silně zředěných roztoků v plynové chromatografii dovoluje s dobrou aproximací aplikovat Henryho zákon, podle kterého je parciální tlak p_i rozpuštěné látky přímo úměrný molárnímu zlomku x . Pak

$$p_i = kx = \gamma^\infty p^0 x \quad (10)$$

kde p^0 je tlak nasycených par čisté látky při teplotě systému a tlaku 101,325 kPa a γ^∞ je aktivitní koeficient při nekonečném zředění (platí, že aktivitní koeficient závisí na koncentraci; pro zředěné roztoky je roven konstantě a pro ideální roztoky je roven jedné).

Využitím Daltonova zákona pro vyjádření celkového tlaku p a stavové rovnice pro složku v plynné fázi dostáváme po dosazení do rovnice (1) upravený výraz pro distribuční konstantu

$$K_D = \frac{p}{\gamma^\infty p^0} \frac{n_s}{n_m} = \frac{RT}{\gamma^\infty p^0} \frac{n_s}{V_s} \quad (11)$$

a kombinací rovnice (11) s rovnicemi (8) a (9) získáváme po standardních úpravách důležitý výraz pro V_g^0

$$V_g^0 = \frac{273,15 R}{\gamma^\infty p^0 M} \quad (12)$$

kde M označuje molární hmotnost stacionární fáze.

Podle rovnice (12) ovlivňují retenci chromatografované látky pouze dvě, tuto látku charakterizující vlastnosti, γ^∞ a p^0 . Významným rysem rovnice (12) je rovněž skutečnost, že všechny tři veličiny (V_g^0 , γ^∞ a p^0) jsou závislé pouze na teplotě.

Závislost tlaku nasycených par na teplotě vyplývá z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice

$$\frac{d \ln p^0}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} \quad (13)$$

Aktivitní koeficient solutu γ^∞ v roztoku stacionární kapaliny souvisí s molární dodatkovou směšovací Gibbsovou energií $\Delta_E G_m$ vztahem

$$\ln \gamma^\infty = \frac{\Delta_E G_m}{RT} = \frac{\Delta_E H_m}{RT} - \frac{\Delta_E S_m}{R} = \ln \gamma_t^\infty + \ln \gamma_a^\infty \quad (14)$$

kde $\Delta_E H_m$ je molární dodatková směšovací entalpie, $\Delta_E S_m$ je molární dodatková směšovací entropie. Veličiny γ_t^∞ a γ_a^∞ označují termickou (entalpickou) a atermickou (entropickou) složku aktivitního koeficientu a jsou definovány rovnicemi

$$\gamma_t^\infty = \exp[\Delta_E H_m / RT] \quad (15)$$

$$\gamma_a^\infty = \exp[-\Delta_E S_m / R] \quad (16)$$

Entalpická složka, která je obvykle dominující, může být vyjádřena vztahem¹¹

$$\ln \gamma_t^\infty = \frac{v}{RT} (\delta - \delta_s)^2 \quad (17)$$

kde v je molární objem solutu a δ a δ_s jsou tzv. rozpustnostní parametry solutu a stacionární fáze. Jejich stanovení podrobně popisuje např. Barton¹².

Entropická složka závisí podle Floryho-Hugginsovy teorie¹³ na rozdílu molárních objemů solutu (v) a stacionární fáze (v_s):

$$\ln \gamma_a^\infty = 1 - \frac{v}{v_s} - \ln \frac{v}{v_s} \quad (18)$$

Závislost aktivitního koeficientu na teplotě je dána vztahem

$$\frac{d \ln \gamma^\infty}{dT} = - \frac{\Delta_E H_m}{RT^2} \quad (19)$$

Logaritmováním rovnice (12) a dosazením za $\ln p^0$ a $\ln \gamma^\infty$ z integrovaných rovnic (13) a (19) dostáváme

$$\ln V_g^0 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m - \Delta_E H_m}{RT} + \text{konst} = \frac{\Delta_s H_m}{RT} + \text{konst} \quad (20)$$

kde $\Delta_s H_m$ je parciální molární výparné teplo složky z kapalné stacionární fáze, které je až na znaménko rovné molárnímu rozpouštěcímu teplu $\Delta_{\text{sol}} H_m$. Platí tedy

$$\Delta_{\text{vap}} H_m - \Delta_E H_m = \Delta_s H_m = -\Delta_{\text{sol}} H_m \quad (21)$$

V závěru této kapitoly připomeňme, že pokud jde o limitující podmínky a), c) a d) uvedené v úvodu, lze je většinou bez velkých obtíží splnit dávkováním malých množství studovaných látek a dodržením běžných chromatografických pravidel. Pokud jde o adsorpční efekty, máme dvě možnosti: a) volíme takové podmínky, o kterých je ze zkušenosti známo, že uplatnění adsorpčních mechanismů eliminují, či alespoň silně minimalizují (tzn. vyloučíme analýzu polárních látek na nepolárních fázích), nebo b) využijeme rozšířeného tvaru rovnice (8) ve formě $V_N = K_D V_S + K_I A_I$, kde K_I představuje poměr koncentrace látky adsorbované ke koncentraci látky v plynné fázi a A_I je povrch kapalné fáze na gram náplně. Rozšířená rovnice umožňuje vyhodnotit obě distribuční konstanty^{5,14,15} a zjistit podíl adsorpce na retenci.

3. Přehled metod stanovení výparných tepel a tlaků nasycených par

3.1. Metoda založená na semiteoretické rovnici

Na základě podobnosti mezi separačními procesy v destilační a chromatografické koloně odvodili Hoare a Purnell¹⁶ vztah pro V_g^0 ve tvaru:

$$\ln V_g^0 = -a \ln p^0 + \ln \frac{273,15R}{\gamma_a^\infty M} + 2,303C(a-1) \quad (22)$$

kde $a = \Delta_s H_m / \Delta_{\text{vap}} H_m$ a C je konstanta.
Úprava rovnice (22) pomocí vztahu

$$2,303a \log p^0 = \frac{a \Delta_{\text{vap}} H_m}{RT} + aC \quad (23)$$

vede k výrazu

$$\log V_g^0 = \frac{a \Delta_{\text{vap}} H_m}{2,303RT} + \log \frac{273,15R}{\gamma_a^\infty M} - C' \quad (24)$$

a (s ohledem na definice a a γ_a^∞) k rovnici (25), která je totožná s rovnicí (20).

$$\log V_g^0 = \frac{\Delta_s H_m}{2,303RT} + C' \quad (25)$$

kde C' označuje obecnou konstantu.

Za předpokladu konstantního průtoku nosného plynu chromatografickou kolonou pro měřenou sérii látek je možné nahradit ve výše uvedených rovnicích specifický retenční objem lépe experimentálně dostupnou veličinou, adjustovaným retenčním časem t_R' . Rovnice (25) pak přechází na

$$\log t_R' = \frac{\Delta_s H_m}{2,303RT} + C' \quad (26)$$

respektive

$$\log \frac{1}{t_R'} = -\frac{\Delta_s H_m}{2,303RT} + C' = \frac{\Delta_{\text{sol}} H_m}{2,303RT} + C' \quad (27)$$

Význam rovnice (27) značně stoupl po empirickém zjištění Chickose¹⁷, že pro skupiny chemicky blízkých látek je závislost solvatačního tepla na výparném teple lineární. Z lineární závislosti $\ln(1/t_R') = f(1/T)$ lze tedy nejprve stanovit solvatační tepla, a ta pak korelovat s odpovídajícími výparnými tepley standardních látek, která byla stanovena jinou, např. kalorimetrickou metodou. Výparné teplo studované látky pak pro změřenou hodnotu $\Delta_{\text{sol}} H_m$ odečteme z grafu. Podmínkou však je, aby pro studovanou látku bylo $\Delta_{\text{sol}} H_m$ stanoveno stejným způsobem a za stejných podmínek, jako tomu bylo u látek standardních. Ideální je, když rozdílné hodnoty retenčních časů umožňují vytvořit směs standardních látek s látkami měřenými a provést chromatografická měření najednou. Tento postup byl v poslední době široce uplatněn řadou autorů^{17–21} pro stanovení výparných tepel alkenů, cykloalkenů, lineárních i větvených uhlovodíků, polyetherů a polychlorovaných bifenylů. Metoda neaspirovala na stanovení tlaků nasycených par.

3.2. Metody založené

na relativní retenci

Druhá skupina metod je založena na relativních vztazích platných pro studované a zvolené standardní látky. Z rovnice (8) vyplývá, že pro relativní eluční charakteristiky dvou látek analyzovaných za stejných chromatografických podmínek jednoznačně platí

$$V_{N,1}/V_{N,2} = V_{R,1}'/V_{R,2}' = V_{g,1}^0/V_{g,2}^0 = K_{D,1}/K_{D,2} = t_{R,1}'/t_{R,2}' \quad (28)$$

Velkou výhodou relativních retenčních charakteristik je nízká pravděpodobnost, že jejich stanovení bude zatíženo významnou experimentální chybou. Měření relativní retence eliminuje vliv možných rozdílů v rychlosti mobilní fáze, hmotnosti či objemu stacionární fáze, délky kolony apod. Z možností, které pro vyjádření relativních veličin nabízí rovnice (28), se v dalším textu omezíme na úvahy o adjustovaných retenčních časech.

3.2.1. Metoda využívající relativních retenčních časů (RRT)

Rozepíšeme-li rovnici (12) v logaritmickém tvaru pro dvě látky, látku měřenou (index 1), a látku standardní (index 2), platí, s ohledem na rovnici (28), vztah

$$\ln(t_{R,2}'/t_{R,1}') = \ln(p_1^0/p_2^0) + \ln(\gamma_1^\infty/\gamma_2^\infty) \quad (29)$$

který zavedl do chromatografie Herington²². Pro separaci nepolárních látek na nepolární stacionární fázi lze v první aproximaci předpokládat, že $\gamma_1^\infty \approx \gamma_2^\infty$, a pak

$$\ln(t_{R,2}'/t_{R,1}') = \ln(p_1^0/p_2^0) \quad (30)$$

Využití rovnice (30) pro stanovení tlaků nasycených par a výparných tepel dále rozpracoval Hamilton²³. Vychází z předpokladu, že pro fázovou rovnováhu platí Clausiova-Clapeyronova rovnice (13) a poměr výparných tepel měřené a standardní látky lze v nepříliš širokém teplotním intervalu považovat za konstantní. Pro látky 1 a 2 chromatografované při stejné teplotě pak můžeme psát

$$\ln p_1^0 = (\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}/\Delta_{\text{vap}} H_{m,2}) \ln p_2^0 + C \quad (31)$$

kde C je integrační konstanta.

Kombinace rovnic (30) a (31) vede k výrazu

$$\ln \frac{t_{R,1}'}{t_{R,2}'} = \left[1 - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,1}}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,2}} \right] \ln p_2^0 - C \quad (32)$$

který umožňuje výpočet tlaku nasycených par látky 1 tak, že nejprve korelací $\ln(t_{R,1}'/t_{R,2}')$ proti známým tlakům nasycených par standardu 2 při několika teplotách, totožných s teplo-

tami chromatografických měření, získáme hodnoty směrnice $(1 - \Delta_{\text{vap}} H_{m,1} / \Delta_{\text{vap}} H_{m,2})$ a úseku C. Tyto hodnoty dosadíme do rovnice (31) a známe-li p_2^0 a $\Delta_{\text{vap}} H_{m,2}$ při požadované teplotě, můžeme vypočítat jak údaje o tlaku nasycených par při této teplotě, tak i hodnoty výparných tepel.

Tato metoda je v současné době pravděpodobně nejjednodušší metodou pro stanovení tlaků nasycených par a výparných tepel. Vcelku úspěšně byla aplikována na stanovení těchto veličin např. pro série aromátů a chlorovaných bifenylů²⁴, substituovaných bipyridinů²⁵, chlorovaných fenolů²⁶, alkylbenzenů²⁷, nenasyčených alkoholů²⁸, aldehydů²⁹ a acetalů³⁰ i dalších látek³¹.

3.2.2. Metoda využívající Kovátsových indexů (KI)

Nevýhodou metody, která využívá pouze jednu standardní látku, je, že nelze najít jednotný standard, který by vyhovoval všem typům analyzovaných látek. K překonání této nevýhody byly Kovátsem³² navrženy retenční indexy I , které lze alternativně k rovnici (29) definovat pomocí vztahu

$$I_X = 100z + 100 \frac{\log t'_{R,X} - \log t'_{R,z}}{\log t'_{R,z+1} - \log t'_{R,z}} =$$

$$= 100z + 100 \frac{\log(\gamma_z^\infty p_z^0 / \gamma_X^\infty p_X^0)}{\log(\gamma_z^\infty p_z^0 / \gamma_{z+1}^\infty p_{z+1}^0)} \quad (33)$$

kde veličiny indexované jako X, z a (z + 1) se vztahují k měřené látce X a zvoleným standardním alkanům s počtem uhlíkových atomů z a (z + 1). Alkany volíme tak, aby $t'_{R,z} < t'_{R,X} < t'_{R,z+1}$. Retenční index, definovaný rovnicí (33), závisí na vlastnostech použité stacionární fáze a v menší míře i na teplotě. Vyjádřením p_X^0 z rovnice (33) dostáváme rovnici (34)

$$\log p_X^0 = \log(p_z^0 \gamma_z^\infty / \gamma_X^\infty) +$$

$$+ \frac{\log(p_z^0 \gamma_z^\infty / \log p_{z+1}^0 \gamma_{z+1}^\infty)}{100} (100z - I_X) \quad (34)$$

která se pro případ, že $\gamma_X^\infty = \gamma_z^\infty = \gamma_{z+1}^\infty$, redukuje na rovnici

$$\log p_X^0 = \log p_z^0 + \frac{\log p_z^0 - \log p_{z+1}^0}{100} (100z - I_X) \quad (35)$$

Ke stanovení tlaků nasycených par byla použita jak zjednodušená rovnice (35) (cit.³³), tak rovnice (34) v modifikované verzi s aproximací $\gamma_z^\infty = \gamma_{z+1}^\infty$ a s vyjádřením poměru aktivitních koeficientů $\gamma_z^\infty / \gamma_X^\infty$ pomocí McReynoldsových konstant modelových sloučenin^{34,35}.

Vztah pro výparné teplo korespondující s rovnicí (35) má tvar

$$\Delta_{\text{vap}} H_{m,X} = \Delta_{\text{vap}} H_{m,z} + \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,z} - \Delta_{\text{vap}} H_{m,z+i}}{100} (100z - I_X) -$$

$$- \frac{2,303RT^2 (\log p_z^0 - \log p_{z+1}^0) (dI_X / dT)}{100} \quad (36)$$

který pro praktické použití vyžaduje znalost údajů o teplotní závislosti retenčního indexu. V literatuře jsou pro popis této závislosti používány jak lineární, tak hyperbolické i kvadratické funkce typu³⁶

$$I_X = A_0 + \frac{A_1}{T + A_2} \quad (37)$$

$$I_X = B_0 + B_1 T + B_2 T^2 \quad (38)$$

3.3. Metody empirické

Kromě výše uvedených metod, které vycházejí z teorie chromatografického děje a lze je do určité míry považovat za semiteoretické, existuje řada čistě empirických vztahů, které jsou užitečné zejména pro predikci sledovaných veličin v homologických seriích. K důležitějším korelacím tohoto typu patří vztah mezi tlakem nasycených par a retenčním indexem^{37,38}.

$$\ln p_X^0 = a + b I_X \quad (39)$$

kde a , b jsou parametry rovnice.

Zajímavou empirickou metodou pro stanovení tlaků nasycených par navrhl Donovan³⁹ (metoda D). Metoda je založena na měření chromatografických retenčních časů v teplotně programovaném režimu a využívá skutečnosti, že pro chemicky příbuzné látky lze sestavit graf závislosti $\ln p^0$ na $t'_{R,X}$, v němž spojnici bodů je přímka. Pomocí dvou standardů 1, 2 (standardů lze použít i více), jejichž tlak nasycených par při požadované teplotě je znám, se sestojí přímka. Z grafické závislosti odečteme pro příslušné $t'_{R,X}$ hodnotu $\ln p_X^0$ nebo použijeme výpočetního postupu. Z elementární geometrie přímky v uvedených souřadnicích vyplývá vztah

$$\frac{\ln p_X^0 - \ln p_1^0}{t'_{R,X} - t'_{R,1}} = \frac{\ln p_2^0 - \ln p_1^0}{t'_{R,2} - t'_{R,1}} \quad (40)$$

a odtud úpravou

$$\ln p_X^0 = \left(t'_{R,X} - t'_{R,1} \right) \frac{\ln p_2^0 - \ln p_1^0}{t'_{R,2} - t'_{R,1}} + \ln p_1^0 \quad (41)$$

Volba standardů požaduje, aby $p_2^0 > p_X^0 > p_1^0$. Metoda je odvozena především pro výpočet hodnot tlaků nasycených par při zvolené teplotě.

4. Extrapolace dat

4.1. Podchlazené kapaliny

V případě tuhých látek, chromatografovaných při teplotách vyšších než jejich teplota tání, je třeba mít na paměti, že tlak nasycených par (a tím i $\Delta_{\text{vap}}H_m$) stanovený některou z výše uvedených metod extrapolací na 298,15 K (p_L^0) odpovídá hypotetickému stavu podchlazené kapaliny (subcooled liquid). K přepočtu na tlak nasycených par v tuhém stavu (p_X^0) slouží vztah

$$\frac{p_S^0}{p_L^0} = \exp[-\Delta_{\text{fus}}S_m(T_M/T - 1)/R] \quad (42)$$

kde $\Delta_{\text{fus}}S_m$ je entropie tání, T_M je teplota tání a T je zadaná teplota. Pro středně velké rigidní molekuly je pro $\Delta_{\text{fus}}S_m$ rozumnou aproximací⁴⁰ průměrná hodnota $56,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pro některé skupiny látek však může $\Delta_{\text{fus}}S_m$ nabývat výrazně odlišných hodnot.

4.2. Standardní teploty

Požadavek teplotní extrapolace hodnot $\Delta_{\text{vap}}H_m$ a p^0 vyplývá ze skutečnosti, že chromatografická měření probíhají většinou při teplotách 320–480 K. Pokud chceme znát tyto hodnoty při 298,15 K (teplota odpovídající obvyklé standardizaci fyzikálně-chemických dat a současně průměrná teplota odpovídající normám sledování kvality životního prostředí), pak je nutné provést extrapolace většího či menšího rozsahu. U chromatografických metod založených na relativní retenci je obvykle nutné extrapolovat i hodnoty pro standardní látky.

V případě výparných tepel jsou přesné kalorimetrické údaje pro 298,15 K k dispozici pro řadu látek, kromě toho existují poměrně kvalitní příspěvkové metody umožňující kvalifikovaný odhad a konečně je možné přepočítat hodnotu výparného tepla z teploty dané na teplotu standardní pomocí zjednodušeného tvaru Planckovy rovnice⁴¹

$$\Delta_{\text{vap}}H_m(T_2) = \Delta_{\text{vap}}H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (43)$$

kde ΔC_p označuje rozdíl molárních tepelných kapacit v plynném a kapalném stavu. Při praktickém použití rovnice (43) můžeme očekávat, že oba údaje o tepelných kapacitách jako funkcích teploty budou přístupné jen ojediněle a zpravidla budou odkázáni na výpočet průměrných hodnot použitím některé ze strukturně příspěvkových metod.

V případě tlaků nasycených par je situace méně příznivá. Obecně platí, že většina rovnic doporučených pro popis závislosti $\ln p^0 = f(T)$ je čtyř- a víceparametrová^{42,43} (Wagnerova rovnice, Coxova rovnice, Čebyševův polynom apod.) a pro vyhodnocení parametrů je zapotřebí relativně velkého množství experimentálních údajů. Z výše uvedených chromatografických metod nabízí nejjednodušší řešení metoda založená na relativních retenčních časech (RRT). Předpokládá totiž, že hodnota směrnice základní rovnice (31) se v nepříliš širokém extrapolačním okolí nemění (zejména pro strukturně podobné látky), a pak extrapolace hodnot jak pro tlaky, tak i výparná tepla nečiní potíže. Metoda ovšem vyžaduje znalost hodnot tlaku i výparného tepla standardní látky pro 298,15 K.

5. Odhad chyb chromatografického stanovení $\Delta_{\text{vap}}H_m$ a p^0 při 298,15 K

Vzhledem k tomu, že výše popsané chromatografické metody jsou obecně metody nepřímé, vyhodnocení jejich chyby je spojeno s určitými obtížemi. Celkovou chybu δ_{tot} jakékoliv fyzikální veličiny Q můžeme v takovém případě teoreticky definovat⁴⁴ výrazem

$$\delta_{\text{tot}} = \sqrt{\delta_m^2 + \sum \delta_{d,i}^2} \quad (44)$$

kde δ_m je chyba metody (odrážející zahrnuté aproximace) a δ_d představuje doplňkovou (propagated) chybu, která odráží nepřesnosti v sekundárních datech vstupujících do modelu (výběr standardu a přesnost údajů, které jsou pro tento standard k dispozici, přesnost případně použitých teplotních extrapolací, fázových korekcí apod). Poněvadž δ_d je z literárních údajů obvykle nemožné vyhodnotit, omezíme se v další diskusi na chybu relativní δ . Je definována vztahem

$$\delta[\%] = 100(Q_{\text{GC}} - Q_{\text{ref}})/Q_{\text{ref}} \quad (45)$$

a představuje rozdíl mezi hodnotami Q stanovenými chromatograficky (Q_{GC}) a hodnotami získanými z nezávislých (nechromatografických) měření (Q_{ref}). Ani v tomto případě se však nevyhneme jistým obtížím. Zatímco přesné kalorimetrické hodnoty výparných tepel ($Q = \Delta_{\text{vap}}H_m$) při 298,15 K jsou přístupné pro řadu látek a kromě toho (s ohledem na aditivní charakter této veličiny) existují i kvalitní příspěvkové metody pro jejich odhad, jsou přesné hodnoty tlaků nasycených par ($Q = p^0$) při této teplotě známe kromě alkanů jen pro velmi omezený okruh látek. Situaci komplikuje i skutečnost, že výsledky měření p^0 nechromatografickými metodami vykazují poměrně značný rozptyl (viz dále) mezi jednotlivými (i renomovanými) laboratoři. Z uvedených důvodů budou odhady chyb stanovení $\Delta_{\text{vap}}H_m$ a p^0 při 25 °C diskutovány odděleně; navíc je třeba zdůraznit, že tyto odhady jsou „kvalitativní“ v tom smyslu, že jsou ovlivňovány kvalitou vstupních dat pro zvolené standardy, která může být značně odlišná pro jednotlivé zkoumané série látek.

5.1. Chyba chromatografického stanovení $\Delta_{\text{vap}}H_m$

Peacock a Fuchs⁴⁵ testovali přesnost metody odvozené ze semiteoretické rovnice s využitím adjustovaného retenčního času v kombinaci s kalorimetrickým stanovením $\Delta_E H_m$. Pro skupinu 13 větvených derivátů uhlovodíků našli, že rozdíl mezi chromatografickými a literárními údaji o výparném teple činí kolem 0,5 %, pro dvanáct methylesterů a pro dalších sedmáct esterů se rozdíl pohyboval v rozmezí 1–2 %. Chicos⁴⁶ testoval chybu metody s adjustovaným retenčním časem a srovnávacím grafem mezi $\Delta_{\text{sol}}H_m$ a $\Delta_{\text{vap}}H_m$. Testovaná skupina zahrnovala 102 uhlovodíků a jejich derivátů, obsahujících jednu funkční skupinu. Pro uhlovodíky nepřesáhla chyba 0,5 % a pro většinu derivátů 1 %. Pouze pro 19 látek z uvedeného souboru byla nalezena chyba větší než 3 % a pro 5 látek přesáhla chyba 5 %. Podobně použití metody RRT ved-

Tabulka I

Ilustrativní hodnoty tlaků nasycených par vybraných chemikálií při 298,15 K stanovené přímým měřením

Sloučenina	p^0 [Pa]	
	hodnota (metoda ^a)	doporučená či průměrná hodnota z E a GS $\pm$ SD ^b
Bifenyl	0,58 (E,Kn); 1,43 (E,Kn,i); 1,29 (E); 1,19 (GS); 1,34 (GS)	1,130 $\pm$ 0,31 (6)
<i>p,p'</i> -DDT	4,52 $\cdot$ 10 ⁻⁵ (E, T); 5,56 $\cdot$ 10 ⁻⁵ (GS); 5,80 $\cdot$ 10 ⁻⁵ (GS); 1,17 $\cdot$ 10 ⁻³ (GS)	2,38 $\cdot$ 10 ⁻⁴ $\pm$ 4,56 $\cdot$ 10 ⁻⁴ (6)
di- <i>n</i> -Butylftalát	3,17 $\cdot$ 10 ⁻³ (E); 3,45 $\cdot$ 10 ⁻³ (E, Kn,i); 4,03 $\cdot$ 10 ⁻³ (GS); 9,7 $\cdot$ 10 ⁻³ (GS)	7,57 $\cdot$ 10 ⁻³ $\pm$ 10,15 $\cdot$ 10 ⁻³ (8)

^a E = efuze, v uspořádání Kn = Knudsenova cela, Kn,i = Knudsenova cela („internal balance“), T = torzní, GS = metoda nosného plynu („gas saturation“), ^b SD = směrodatná odchylka, v závorce celkový počet stanovení

Tabulka II

Průměrná absolutní chyba chromatografického stanovení tlaků nasycených par δ_Φ podle funkčních skupin v homologických sériích H-(CH₂)_n-Y

Série	Počet látek	δ_Φ [%]				
		RRT ^a	KI1 ^b	KI2 ^c	KI3 ^d	D ^e
Y=Cl	9	6,5	10,9	14,0	5,2	19,6
Y=Br	8	12,0	8,5	7,2	12,5	15,3
Y=CHO	6	5,1	19,0	13,9	12,0	56,2
Y=COOCH ₃	8	8,1	11,2	19,0	9,9	20,6
Y=OCOCH ₃	9	12,9	11,9	31,2	13,1	20,8
<i>Celkem</i>	40	9,2	11,9	17,5	10,4	24,7

^a Metoda relativních retenčních časů ($\gamma_1^\infty \equiv \gamma_2^\infty$); ^b metoda založená na měření Kovátsových retenčních indexů ($\gamma_X^\infty = \gamma_Z^\infty = \gamma_{Z+1}^\infty$); ^c metoda založená na měření Kovátsových retenčních indexů ($\gamma_Z^\infty = \gamma_{Z+1}^\infty$; γ_X^∞ , aproximováno z McReynoldsových konstant modelových sloučenin), lineární závislost $I = f(T)$; ^d stejně jako předchozí, ale kvadratická závislost $I = f(T)$; ^e empirická metoda Donovanova, alkany jako standard

lo k chybě $\leq 1,1$ % pro sérii acetátů³⁰ a velmi dobré výsledky ($\delta \leq 0,53$ %) poskytla metoda založená na měření Kovátsových indexů (rovnice (36)) pro sérii methylesterů mastných kyselin³⁵. Zajímavá studie, dokumentující důležitost znalosti přesných hodnot $\Delta_{\text{vap}} H_m$ při 298,15 K pro standard byla publikována nedávno²¹. Pro sérii 16 polychlorovaných bifenylů byly porovnány hodnoty výparných tepel stanovených Chicosovou modifikací semiteoretické metody se staršími daty získanými metodou RRT, ovšem s využitím novějších údajů pro $\Delta_{\text{vap}} H_m$ standardů. Průměrná odchylka mezi oběma metodami se výrazně zlepšila z původních 8,6 % na 3,4 %, což lze považovat za velmi dobrou shodu.

5.2. Chyba chromatografického stanovení p^0

Jak již bylo uvedeno v úvodu, za nejpřesnější metody přímého (nechromatografického) měření tlaků nasycených par jsou pro oblast $p^0 < 1$ Pa považovány metoda nosného

plynu (GS) a metoda založená na efuzi (E). Pro vyhodnocení relativní chyby chromatografických metod jsme tedy odkázali jak v případě p_{ref}^0 (26), tak v případě standardů pro relativní retenci (rovnice (31), (32), (34), (35) a (41)) na hodnoty poskytované těmito metodami. Pro ilustraci přesnosti GS a E metody uvádíme v tabulce I literární údaje (převzaté z nedávných kompilací^{7,47}) pro tři běžné chemikálie, tj. bifenyl, *p,p'*-DDT a di-*n*-butylftalát, které jsou poměrně často využívány jako standardy při chromatografickém stanovení tlaků nasycených par kontaminantů ovzduší.

Značný rozptyl hodnot naměřených pro jednotlivé sloučeniny doporučenými metodami vede k závěru, že a) u všech metod založených na relativní retenci je nutno věnovat značnou pozornost výběru optimálního standardu, b) volba standardu chemicky co nejpodobnějšího měřené látce nemusí nutně znamenat výhodu, pokud pro tento standard není znám přesný průběh funkce $\ln p^0 = f(T)$, včetně hodnot pro 298,15 K a c) pro látky nepolárního a středně polárního charakteru jsou optimálním standardem *n*-alkany, pro které jsou přesné hodnoty p^0 známy v širokém teplotním intervalu.

Z předchozího je zřejmé, že stanovení chyby chromatografického stanovení p^0 pro široké spektrum organických sloučenin je velmi obtížné. Hlavním důvodem je skutečnost, že data dostupná v literatuře pro různé typy sloučenin jsou nekompatibilní, pokud jde o použité chromatografické podmínky, polaritu stacionárních fází, výběr standardů apod. V literatuře se uvádí s jistou opatrností⁷, že chromatografická metoda obecně umožňuje stanovit údaje o tlaku nasycených par při 298,15 K s chybou asi 9 % pro organické chloridy a (poly)aromatické uhlovodíky, mezi 1,9 a 21 % pro pesticidy a mezi 7 a 36 % pro polychlorované bifenily. Detailnímu rozboru a porovnání chyb jednotlivých chromatografických metod se věnovala zatím jediná práce⁴⁸. Vychází z výsledků získaných pro jednotný experimentální materiál pěti homologických sérií typu H-(CH₂)_n-Y, kde Y = Cl, Br, CH = O, COOCH₃, OCOCH₃ a *n* ∈ (6, 16) za stejných chromatografických podmínek a s využitím *n*-alkanů jako standardů. Tlaky nasycených par těchto látek při 298,15 K se liší v rozmezí pěti řádů a výsledky studie vyjádřené ve formě průměrné chyby δ_Φ [%] = (1/*N*) $\sum$ | δ |, kde *N* je počet experimentálních dat, jsou shrnuty v tabulce II. Hodnoty δ_Φ naznačují, že tři ze sledovaných modelů (RRT, KI1 a KI3) reprodukuje tlaky nasycených par naměřených přímou metodou u všech čtyřiceti látek s průměrnou chybou $\delta_\Phi < 12$ %, mezi jednotlivými sériemi jsou však patrné určité rozdíly.

6. Experimentální zařízení

Plynový chromatograf

V principu je pro stanovení fyzikálně-chemických veličin možno použít komerčně dostupné přístroje jakékoliv firmy. S ohledem na nutnost splnění požadavku konstantních chromatografických podmínek při měření elučních charakteristik série sledovaných látek je velkou výhodou, jsou-li přístroje vybaveny elektronickou kontrolou teploty a průtoku plynů, případně automatickým dávkovačem, který zaručuje nástřik konstantního objemu vzorků.

Stacionární fáze

Jak je zřejmé z teorie plynové chromatografie (kapitola 2.), závisí retence látek obecně na jejich těkavosti, která je ovlivňována velikostí molekul a interakcemi se stacionární fází, vyjádřenými aktivitním koeficientem nebo veličinami s ním souvisejícími. Pro stanovení tlaků nasycených par a výparných tepel z retenčních údajů zásadně volíme nepolární stacionární fázi, abychom co nejvíce omezili účast specifických (polárních) interakcí na retenčním procesu. Jako příklad vhodných, komerčně dostupných kapilárních kolon s nepolární zakotvenou fází (většinou na bázi dimethylpolysiloxanu) od různých firem s prakticky srovnatelnými vlastnostmi můžeme uvést SPB-1 (Supelco), AT-1 (Alltech), HP-1 (Hewlett-Packard), DB-1 (J&W), 007-1 (Quadrex) a další.

Délka chromatografické kolony

Ačkoliv délka kolony není obecně nijak omezena, z praktického hlediska (ale i z hlediska přesnosti stanovení retenčního času či objemu), je účelné volit takovou délku, která pro všechny testované látky zaručuje účinnou separaci při rozumných (rozuměj ani příliš dlouhých ani příliš krátkých) retenčních časech. Podle charakteru analyzovaných látek se délka kolony obvykle pohybuje v rozmezí 1–10 m.

7. Závěr

Předběžné kompilační studie odhadují velikost souboru dat o tlacích nasycených par a výparných teplech stanovených chromatografickou metodou přibližně na 600 údajů, odpovídajících teplotě 298,15 K. Dominují především skupiny halogenderivátů, alkanů C6–C30, nasycených a nenasyčených alkoholů C9–C18, v menším zastoupení pak nalézáme údaje o alkykcyklohexanech C7–C13, ketonech C5–C9, esterech C5–C18 a dalších. Tato databáze nebyla doposud kompletně a detailně zpracována, neboť výsledky pro jednotlivé třídy sloučenin nebyly získány jednotným standardním způsobem, a proto neumožňují posoudit celkově chybu chromatografického stanovení (kapitola 5.). Usuzujeme-li z dílčích výsledků, získaných pro některé vybrané třídy sloučenin (zejména pro homologické série), pohybuje se hodnota relativní chyby chromatograficky stanovených výparných tepel v rozmezí do 1–2 % a u tlaků nasycených par v rozmezí 10–15 %, ovšem pouze pro nepolární či slabě polární látky a za předpokladu vhodně volených standardů i metodického postupu. Je na místě poznamenat, že chyba stanovení tlaků nasycených par chromato-

fickou metodou je v takovém případě výrazně nižší, než chyba uváděná pro oblast nízkých tlaků u klasických metod, porovnáme-li výsledky různých laboratoří.

Seznam použitých symbolů

ΔC_p	rozdíl molárních tepelných kapacit, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\Delta_{\text{vap}}H_m$	molární výparná entalpie, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_s H_m$	molární výparná entalpie složky z kapalné stacionární fáze, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_{\text{sol}}H_m$	molární rozpouštěcí entalpie, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_E H_m$	molární dodatková směšovací entalpie, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
I	Kovátsův retenční index
M	molární hmotnost, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
p^0	tlak nasycených par, Pa
R	plynová konstanta, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\Delta_{\text{fus}}S_m$	molární entropie tání, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
T	absolutní teplota, K
T_M	absolutní teplota tání, K
t_R	retenční čas, min
t_M	mrtvý čas, min
t_R'	adjustovaný retenční čas, min
V_R	retenční objem, cm^3
z	počet uhlíkových atomů alkanu
γ	aktivitní koeficient
γ^∞	aktivitní koeficient při nekonečném zředění

LITERATURA

- Purnell H.: *Plynová chromatografie*. SNTL, Praha 1966.
- Churáček J.: *Analytická separace látek*, kap.6. SNTL, Praha 1990.
- Krejčí M., Pujarek J., Komers R.: *Výpočty a veličiny v sorpční kolonové chromatografii*. SNTL, Praha 1990.
- Smolková E., Feltl L.: *Analýza látek v plynném stavu*, kap. 10. SNTL, Praha 1991.
- Conder J. R., Young C. L.: *Physicochemical Measurements by Gas Chromatography*. Wiley, New York 1978.
- Vasiljev A. V., Alexandrov E. N.: Usp. Khim. 61, 689 (1992).
- Site A. D.: J. Phys. Chem. Ref. Data 26, 157 (1997).
- Kröhl T., Kästel R., König W., Ziegler H., Köhle H., Parg A.: Pestic. Sci. 53, 300 (1998).
- Tomková H., Pacáková V.: Chem. Listy 78, 229 (1984).
- Roth M.: Chem. Listy 87, 671 (1993).
- Beens J., Tijssen R., Blomberg J.: J. Chromatogr., A 822, 233 (1998).
- Barton A. F. M.: *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*. CRC Press, Boca Raton 1983.
- Flory P. J.: *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca 1953.
- Vilcu R., Puricel E.: Rev. Roum. Chim. 42, 163 (1997).
- González F. R., Castells R. C., Nardillo A. M.: J. Chromatogr., A 927, 111 (2001).
- Hoare M. R., Purnell J. H.: Trans. Faraday Soc. 52, 222 (1956).
- Chickos J. S., Hesse D. G., Hosseini S., Liebman J. F., Mendenhall G. D., Verevkin S. P., Rakus K., Beckhaus H.-D., Rüchard Ch.: J. Chem. Thermodyn. 27, 693 (1995).

18. Verevkin S. P., Heintz A.: J. Chem. Eng. Data 44, 1240 (1999).
19. Verevkin S. P., Wandschneider D., Heintz A.: J. Chem. Eng. Data, 45, 618 (2000).
20. Nichols G., Orf J., Reiter S. M., Chickos J., Gokel G. W.: Thermochim. Acta 346, 15 (2000).
21. Puri S., Chickos J. S., Welsh W. J.: Anal. Chem. 73, 1480 (2001).
22. Herington E. F. G.: *Vapor Phase Chromatography*. Butterworths, London 1957.
23. Hamilton D. J.: J. Chromatogr. 195, 75 (1980).
24. Hinckley D. A., Bidleman T. F., Foreman W. T., Tuschall J. R.: J. Chem. Eng. Data 35, 232 (1990).
25. Kuo H. W., Wang J. D., Lin J. M.: Chemosphere 24, 1679 (1992).
26. Lei Y. D., Wania F., Shiu W. Y., Boocock D. G. B.: J. Chem. Eng. Data 44, 200 (1999).
27. Sherblom P. M., Gschwend P. M., Eganhouse R. P.: J. Chem. Eng. Data 37, 394 (1992).
28. Koutek B., Hoskovec M., Vrkočová P., Konečný K., Feltl L.: J. Chromatogr., A 679, 307 (1994).
29. Koutek B., Hoskovec M., Vrkočová P., Konečný K., Feltl L., Vrkoč J.: J. Chromatogr., A 719, 391 (1996).
30. Koutek B., Hoskovec M., Vrkočová P., Feltl L.: J. Chromatogr., A 759, 93 (1997).
31. Hawker D. W.: Chemosphere 25, 427 (1992).
32. Kovats E.: Helv. Chim. Acta 41, 1915 (1958).
33. Fischer R. C., Wittlinger R., Ballschmiter K.: Fresenius' J. Anal. Chem. 342, 421 (1992).
34. Spiessma W., Luijk R., Govers H. A. J.: J. Chromatogr., A 672, 141 (1994).
35. Krop H. B., van Velzen M. J. M., Parsons J. R., Govers H. A. J.: J. Am. Oil Chem. Soc. 74, 309 (1997).
36. Tudor E.: J. Chromatogr., A 779, 287 (1997).
37. Foreman W. T., Bidleman T. F.: J. Chromatogr. 330, 203 (1985).
38. Eitzer B. D., Hites R. A.: Environ. Sci. Technol. 22, 1368 (1988).
39. Donovan S. F.: J. Chromatogr., A 749, 123 (1996).
40. Mackay D., Bobra A., Chan D. W., Shiu W. Y.: Environ. Sci. Technol. 16, 645 (1982).
41. Planck M.: Ann. Phys. 30, 574 (1887).
42. Růžička K., Majer V.: AIChE J. 42, 1723 (1996).
43. Daubert T. E.: Ind. Eng. Chem. Res. 37, 3260 (1998).
44. Lyman W. J., Reehl W. F., Rosenblatt D. H. (ed.): *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*. ACS, Washington 1990.
45. Peacock L. A., Fuchs R.: J. Am. Chem. Soc. 99, 5524 (1977).
46. Chickos J. S., Hosseini S., Hesse D. G.: Thermochim. Acta 249, 41 (1995).
47. Shiu W. Y., Ma K. C.: J. Phys. Chem. Ref. Data 29, 41 (2000).
48. Koutek B., Cvačka J., Streinz L., Vrkočová P., Doubský J., Šimonová H., Feltl L., Svoboda V.: J. Chromatogr., A 923, 137 (2001).

V. Svoboda^a and B. Koutek^b (^a*Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague,* ^b*Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Determination of Saturated Vapor Pressures and Heats of Vaporization from Gas Chromatography Retention Data**

In modelling the transport and fate of environmentally important chemicals, knowledge of physicochemical parameters such as the saturated vapor pressure (p^0) and heat of vaporization ($\Delta_{\text{vap}}H_m$) is critically important. In spite of that, direct measurements of the properties for higher-boiling substances at 298.15 K have been limited to a relatively small number of compounds and, due to experimental difficulties in the low-pressure region ($p^0 < 1$ kPa), some of these measurements are of doubtful accuracy. Gas chromatography (GC) is an alternative method for measuring p^0 and $\Delta_{\text{vap}}H_m$ data, offering advantages in terms of speed, size of solute sample, purity and stability requirements. In this article, several equations proposed to relate GC elution characteristics for low-volatility liquid and solid chemicals to their saturated vapor pressures and heats of vaporization are analyzed and compared. The results support the view that capillary GC is capable of providing $\Delta_{\text{vap}}H_m$ and p^0 data for non-polar and slightly polar compounds with relative errors of about $\pm 1\text{--}2\%$ ($\Delta_{\text{vap}}H_m$) and $\pm 10\text{--}15\%$ (p^0) if the method and reference standards are properly selected. Then, the errors are either comparable with or lower than those resulting from more cumbersome direct experimental techniques.