

· 化学实验 ·

doi: 10.3866/pku.DXHX20160141

www.dxhx.pku.edu.cn

## 有机物在超临界二氧化碳中的无限稀释扩散系数的测定

陈小娟 钟海敏 余小岚 赖舒慧 陈六平\*

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

**摘要:** 利用经改造的超临界流体色谱仪测定不同温度和压力下苯、丙酮在超临界二氧化碳中的无限稀释扩散系数, 开发出一个针对本科高年级学生的开放性实验, 旨在加深学生对超临界流体及其性质的理解。在熟悉超临界流体色谱仪的工作原理、结构及其应用并掌握其操作方法的基础上, 拓展学生视野和思维的深度及广度, 提升学生的实验操作技能, 培养高素质化学人才。

**关键词:** 超临界流体; 二氧化碳; 扩散系数; Taylor分散法

**中图分类号:** O6-339; G64

## Measurement of Infinite Dilution Diffusion Coefficients of Organics in Supercritical Carbon Dioxide

CHEN Xiao-Juan ZHONG Hai-Min YU Xiao-Lan LAI Shu-Hui CHEN Liu-Ping\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, P. R. China)

**Abstract:** Making use of the modified supercritical fluid chromatograph, we measured the infinite dilution diffusion coefficients of benzene and acetone in supercritical carbon dioxide under different temperatures and pressures, and further develop an opening experiment in order to reinforce students' understanding of the supercritical fluid and properties. The depth and breadth of students' perspective will be developed. Their experimental skills will be enhanced on the basis of learning operational principle, instrumental structure, application and manipulating method of supercritical liquid chromatograph, which is beneficial to cultivate the high quality chemistry talent.

**Key Words:** Supercritical liquid; Carbon dioxide; Diffusion coefficient; Taylor dispersion method

### 1 实验背景

#### 1.1 超临界流体及超临界流体色谱概述

当流体的温度和压力分别在其临界温度( $T_c$ )和临界压力( $p_c$ )之上时, 体系性质均一、处于超临界状态, 该流体称为超临界流体(supercritical fluid, 简称SCF)。超临界流体具有气体的低黏度、高扩散系数和液体的高密度的特性, 对许多物质具有很强的溶解能力, 而且其溶解能力对温度、压力的变化极为敏感并易于调节<sup>[1]</sup>。在常见的超临界流体中, 二氧化碳因具备临界条件适中( $p_c = 7.38$  MPa,  $T_c = 31.1$  °C)、无毒、不燃、无化学腐蚀性等特点而最受关注。自20世纪80年代起, 超临界二氧化碳

\*通讯作者, Email: cesclp@mail.sysu.edu.cn

基金资助: 中山大学实验教学研究(改革)基金项目(YJ201215); 中山大学首批校级课程教学团队建设项目(2014)

(supercritical carbon dioxide,  $\text{scCO}_2$ )在作为化学反应介质、萃取剂、取代传统工艺助剂和溶剂以及分析测试等各个领域都得到广泛应用。

超临界流体色谱(supercritical fluid chromatography, SFC)是以超临界流体为流动相的色谱。SFC与气相色谱(GC)及高效液相色谱(HPLC)相比具有以下几点优势<sup>[2]</sup>: ① 分离温度比GC低, 分离/分析热敏性、非挥发性样品明显优于GC; ② 分离速度较HPLC更快, 样品处理更方便, 并常表现出较高的选择性; ③ 能够兼容多种检测器, 实现联机在线色谱联用技术, 故SFC常被作为GC和HPLC的有力补充, 成为分析大相对分子质量、难挥发、遇热易分解物质的有效方法<sup>[3]</sup>。在SFC的应用中,  $\text{scCO}_2$ 因具备临界条件易实现及其环境友好的特性, 常作为SFC的首选流动相, 在食品、医药、生物制品及精细化工产品等的分离分析方面均得到了广泛应用<sup>[4,5]</sup>。然而,  $\text{CO}_2$ 是典型的非极性物质, 对极性物质的溶解能力明显不足, 因此通常需要在 $\text{scCO}_2$ 中加入少量极性夹带剂(如甲醇、乙醇等)或微量强极性的添加剂, 以增强其对极性 or 强极性物质的溶剂化能力和选择性。

## 1.2 无限稀释扩散系数

无论是对超临界流体中的萃取分离还是各种超临界条件下的化学反应, 都需要对动力学机理和传递性质进行研究, 与这些机理和性质相关的参数通常与一些无因次的数组相互关联, 而这些数组又往往是分子扩散系数的函数<sup>[6]</sup>, 因此对扩散现象的研究特别是对分子扩散系数的模拟计算和实验测定就成为超临界流体技术的一个重要组成部分。鉴于超临界流体技术广泛的应用前景和巨大的发展潜力, 一些研究小组利用分子模拟技术研究 $\text{scCO}_2$ 以及夹带剂- $\text{scCO}_2$ 体系的扩散性质和流体的微观结构, 不仅能提供扩散系数, 而且能在原子和分子相互作用水平上揭示超临界流体的微观结构与其宏观性质的某些内在联系, 其中常用的夹带剂在 $\text{scCO}_2$ 中的无限稀释扩散系数的实验测定是研究工作的重要内容之一<sup>[7,8]</sup>。

无限稀释扩散系数是指纯溶剂中所含微量溶质的扩散系数。迄今, 有关 $\text{scCO}_2$ 体系的传递性质, 尤其是扩散性质的研究还很不够, 有机物在 $\text{scCO}_2$ 中无限稀释扩散系数的数据还较稀缺<sup>[9]</sup>。Taylor分散法由于具有分析快, 可连续测量等优点, 广泛应用于测定高压液相和超临界流体组分的扩散系数。

## 2 实验原理

### 2.1 Taylor分散法

Taylor分散法, 也称为色谱峰宽法, 这种方法是将一种溶质(或溶液)注入到呈层流流动的溶剂(或稀溶液)中, 然后测量流动相中溶质浓度的分布, 进而计算溶质的扩散系数。根据Taylor理论<sup>[10]</sup>, 当一个溶质脉冲注入层流的溶剂中, 由于轴向的对流和径向的分子扩散作用, 其色谱峰的方差为:

$$\sigma^2 = 2D_{12}L/u + r_1^2 u L / (24D_{12}) \quad (1)$$

由色谱理论可知, 色谱柱理论板高度 $H$ 为:

$$H = \sigma^2 / L \quad (2)$$

则有:

$$D_{12} = u(H - (H^2 - \frac{r_1^2}{3})) / 4 \quad (3)$$

式中

$$H = L W_{1/2}^2 / (5.545 t_R^2) \quad (4)$$

在以上各式中,  $D_{12}$ 为溶质1在溶剂2中的无限稀释扩散系数( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );  $L$ 为扩散管的管长(cm);  $u$ 为管内流体(流动相)的线速度( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ );  $\sigma^2$ 为方差( $\text{cm}^2$ );  $H$ 为理论板高度(cm);  $r_1$ 为扩散管的内半径(cm);

$W_{1/2}$ 和 $t_R$ 分别为色谱峰的半峰宽(min)和保留时间(min)。由上可知,只要利用超临界流体色谱仪测定出溶质色谱峰的半峰宽和保留时间,即可从式(3)和式(4)推算出相应溶质的无限稀释扩散系数。

## 2.2 Taylor 分散法的适用条件

Taylor分散法要求溶质注入到层流状态的溶剂中,因此本实验中流动的溶剂必须满足层流条件,即雷诺数 $Re$ 为:

$$Re = \frac{d_{\text{tube}} u \rho}{\eta} \leq 2000 \quad (5)$$

式中 $d_{\text{tube}}$ 为扩散管直径(cm), $u$ 为流体的线速度( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ), $\rho$ 为流体的密度( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), $\eta$ 为流体的黏度( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )。

扩散实验对管子的长度有一定的要求,通常情况下管子很长,为了放在一个恒定温度的热浴中,将其盘旋成环形。在环形管中,由于溶质分子在流动中受离心力影响,会产生二次流,为了消除二次流对扩散系数测量的影响<sup>[6]</sup>,实验必须满足以下条件:

$$De(Sc)^{1/2} < 10 \quad (6)$$

其中

$$De = \frac{\rho u d_{\text{tube}}}{\eta} \left( \frac{d_{\text{tube}}}{d_{\text{coil}}} \right)^{1/2} \quad (7)$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D_{12}} \quad (8)$$

式(6)–式(8)中 $De$ 为 Dean 数,  $Sc$ 为 Schmidt 数,其他符号的意义与前述的相同。

## 3 实验部分

### 3.1 实验装置

本实验采用美国Thar公司生产的超临界流体色谱系统(SFC, SD-ADMS-2)。该色谱系统经过改装,在自带一个恒流泵的基础上并联一个低流速范围的恒流泵,以满足扩散实验所需的低流速要求;溶剂为二氧化碳,溶质为苯和丙酮。实验装置包括高压液相泵、背压系统、扩散单元和色谱检测等4个主要部分(图1)。

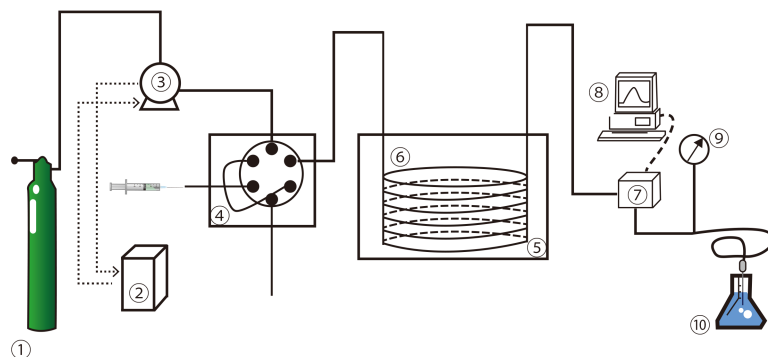


图1 无限稀释扩散系数的测定装置图

- ① CO<sub>2</sub>气瓶; ② 冷却器; ③ CO<sub>2</sub>泵; ④ 自动进样器; ⑤ 恒温系统; ⑥ 扩散管; ⑦ 紫外检测器;  
⑧ 数据采集系统; ⑨ 自动背压阀; ⑩ 废液回收瓶

扩散单元由不锈钢管和恒温水浴、控温元件等组成。实验用不锈钢管为自制,尺寸为0.0992 cm

$\times 0.03 \text{ cm} \times 31.87 \text{ m}$ 。为了消除二次流对扩散系数测定的影响,扩散管弯成直径为65 cm的圆环。圆环直径与管内径之比应大于消除二次流需要的比值。本文中 $d_{\text{coil}}$ 远大于 $d_{\text{tube}}$ ,满足消除二次扩散影响的要求。

在实验过程中,二氧化碳的流量保持在 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 左右, $Re$ 数值远远小于2000,可以保证流体流动在层流区。溶质由自动进样器注射到色谱仪内,进样量为 $1 \mu\text{L}$ ,该条件可以实现无限稀释。在同一操作条件下重复测定3次,取平均值。恒温槽控温精度为 $\pm 0.05 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,压力控制精度为 $\pm 0.1 \text{ MPa}$ 。

### 3.2 实验试剂

苯(色谱纯)、丙酮(色谱纯)、高纯二氧化碳(99.99%)。

### 3.3 实验步骤

- ① 检查冷却器中冷却剂的量,开启冷却器,等待温度降至 $3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- ② 打开恒温水浴的电源,设定加热温度,等待温度上升到设定温度后再恒温3小时。
- ③ 将仪器切换到扩散测量回路,打开SFC仪各组件的电源和紫外检测器灯,检查各模块的显示屏或指示灯有无错误。
- ④ 打开电脑,启动仪器软件,设置数据保存路径,设定背压阀控制参数及检测波长。
- ⑤ 开启 $\text{CO}_2$ 气瓶总阀2~3圈,平衡后,打开 $\text{CO}_2$ 泵,设定 $\text{CO}_2$ 泵的流速,点击“运行”,同时检查系统是否漏气,检查确认尾气安全排到室外。
- ⑥ 设置样品名、进样方式和进样量等进样参数,待系统平衡后重复进样3次。
- ⑦ 采样结束后,继续用 $\text{CO}_2$ 或 $\text{CO}_2$ +共溶剂冲洗扩散管和紫外检测器,待基线平稳后,关 $\text{CO}_2$ 泵,系统停止运行。
- ⑧ 依次关闭紫外检测器灯、 $\text{CO}_2$ 气瓶总阀及冷却器开关。
- ⑨ 实验完毕,关闭各个模块的电源,同时清理实验台面。

### 3.4 实验结果

对苯和丙酮在超临界 $\text{CO}_2$ 中的无限稀释扩散系数进行了测定,在温度为308.15–323.15 K、压力为10–15 MPa范围内,进行了32组测定实验。每组数据重复测定3次,求取平均值。实验结果及文献值<sup>[11–13]</sup>比较示于表1。表1中 $\text{CO}_2$ 的密度数据来自NIST数据库<sup>[14]</sup>,黏度数据来自文献<sup>[15]</sup>,采用内插法确定。

## 4 结果分析与讨论

### 4.1 扩散系数的影响因素

#### 4.1.1 压力的影响

研究了丙酮和苯在 $\text{scCO}_2$ 中无限稀释扩散系数随压力的变化趋势,见图2及图3。从图中可看出,当温度一定时,压力升高,扩散系数随之减小;压力降低,扩散系数随之增大。当压力增加时,流体的密度变大,在溶质分子周围的 $\text{CO}_2$ 分子数增多且分子间距离缩小,分子间相互作用力增强,阻碍了溶质分子的扩散运动,故溶质分子的扩散系数随压力升高而减小;相反,压力降低使流体密度减小,溶质与溶剂分子间的相互作用力减弱,这有利于分子扩散运动,故溶质分子的扩散系数随压力降低而增大。

#### 4.1.2 温度的影响

图4和图5表明了丙酮和苯在 $\text{scCO}_2$ 中无限稀释扩散系数随温度的变化趋势。从图中可知,温度升高,溶质的扩散系数随之增大。溶质为无限稀释,溶质和溶剂之间的主要作用力为色散力。随着温度的升高,分子热运动加剧,色散力减弱,这有利于溶质分子在 $\text{CO}_2$ 中的扩散,使得溶质分子在

scCO<sub>2</sub>中无限稀释扩散系数随温度升高而增大。

表1 苯、丙酮在超临界流体CO<sub>2</sub>中的无限稀释扩散系数

| T/K    | p/MPa | 10 <sup>5</sup> η/(Pa·s) | ρ/(kg·m <sup>-3</sup> ) | 10 <sup>8</sup> D <sub>12</sub> /(m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ) |       |       |       |       |      |
|--------|-------|--------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|
|        |       |                          |                         | 苯                                                                   |       |       | 丙酮    |       |      |
|        |       |                          |                         | 实验值                                                                 | 文献值   | 误差/%  | 实验值   | 文献值   | 误差/% |
| 308.15 | 10.0  | 5.542                    | 712.81                  | 1.784                                                               | 1.800 | -0.9  | 1.847 | 1.769 | 4.4  |
| 308.15 | 12.0  | 6.477                    | 767.07                  | 1.615                                                               | 1.598 | 1.1   | 1.701 | 1.599 | 6.4  |
| 308.15 | 14.0  | 7.131                    | 801.41                  | 1.478                                                               | 1.516 | -2.5  | 1.520 | 1.522 | -0.1 |
| 308.15 | 15.0  | 7.411                    | 815.06                  | 1.420                                                               | 1.466 | -3.1  | 1.476 | 1.476 | 0.0  |
| 313.15 | 10.0  | 4.578                    | 628.61                  | 1.905                                                               | 2.036 | -6.4  | 2.080 | 2.121 | -1.9 |
| 313.15 | 12.0  | 5.745                    | 717.76                  | 1.729                                                               | 1.750 | -1.2  | 1.861 | 1.960 | -5.0 |
| 313.15 | 14.0  | 6.507                    | 763.27                  | 1.614                                                               | 1.636 | -1.3  | 1.695 | 1.705 | -0.6 |
| 313.15 | 15.0  | 6.820                    | 780.23                  | 1.546                                                               | 1.586 | -2.5  | 1.615 | 1.655 | -2.4 |
| 318.15 | 10.0  | 3.615                    | 498.25                  | 2.008                                                               | 2.322 | -13.5 | 2.225 | 2.148 | 3.6  |
| 318.15 | 12.0  | 5.013                    | 657.74                  | 1.836                                                               | 1.991 | -7.8  | 1.998 | 1.954 | 2.2  |
| 318.15 | 14.0  | 5.883                    | 720.47                  | 1.742                                                               | 1.806 | -3.5  | 1.856 | 1.797 | 3.3  |
| 318.15 | 15.0  | 6.230                    | 741.97                  | 1.698                                                               | 1.713 | -0.9  | 1.712 | 1.732 | -1.2 |
| 323.15 | 10.0  | 3.258                    | 348.33                  | 2.128                                                               | 2.456 | -13.4 | 2.326 | -     | -    |
| 323.15 | 12.0  | 4.742                    | 584.71                  | 1.947                                                               | 2.234 | -12.8 | 2.130 | 2.234 | -4.6 |
| 323.15 | 14.0  | 5.652                    | 672.17                  | 1.889                                                               | 2.047 | -7.8  | 1.965 | 1.959 | 0.3  |
| 323.15 | 15.0  | 6.011                    | 699.75                  | 1.846                                                               | 1.902 | -2.9  | 1.862 | 1.903 | -2.2 |

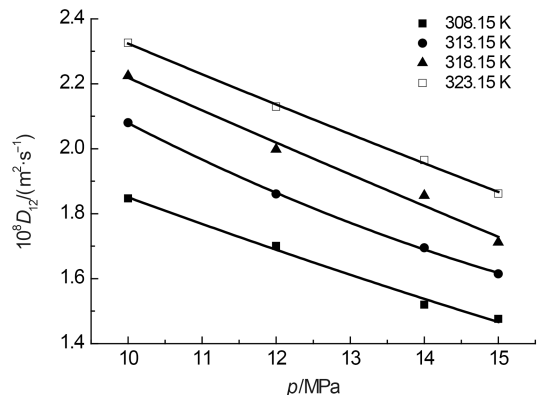


图2 丙酮在scCO<sub>2</sub>中无限稀释扩散系数随压力的变化

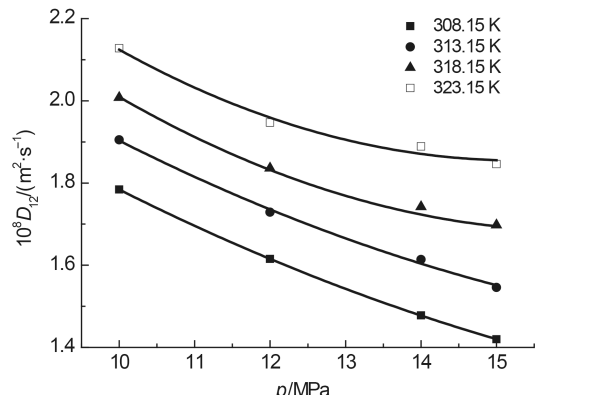
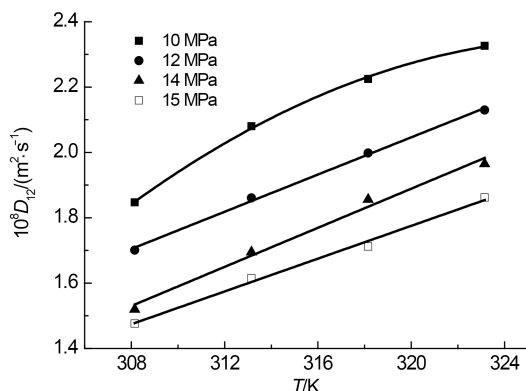
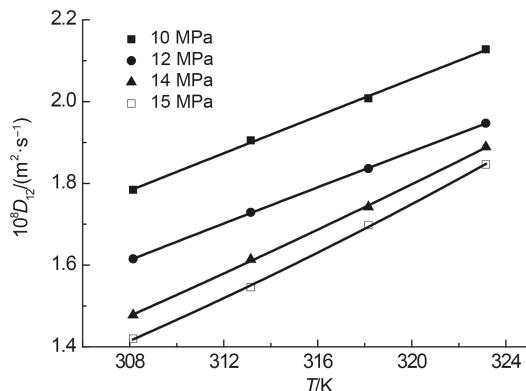


图3 苯在scCO<sub>2</sub>中无限稀释扩散系数随压力的变化

4.1.3 二氧化碳密度的影响

图6示出了在一定的温度和压力下，丙酮的无限稀释扩散系数与二氧化碳的密度变化密切相关，表明了密度在扩散过程中起着非常重要的作用。丙酮的无限稀释扩散系数随着二氧化碳的密度增大而减小，主要是由于随着二氧化碳密度增大，溶质之间的碰撞频率大大增加，导致溶质之间的平均自由程大大缩减<sup>[16]</sup>。本文所研究的温度、压力对应的密度范围在348.8–815.1 kg·m<sup>-3</sup>之间，在此区间，D<sub>12</sub>与二氧化碳密度呈大致线性关系，尤其是在密度大于500 kg·m<sup>-3</sup>的范围内，线性关系更为显著。

图4 丙酮在scCO<sub>2</sub>中无限稀释扩散系数随温度的变化图5 苯在scCO<sub>2</sub>中无限稀释扩散系数随温度的变化

#### 4.1.4 物质特性的影响

从表1数据知, 丙酮在scCO<sub>2</sub>中的无限稀释扩散系数大于苯的扩散系数。苯是非极性物质, 而丙酮是极性物质。与苯相比, 丙酮溶质之间虽存在偶极作用, 但是其在二氧化碳中的浓度为无限稀, 故分子间的作用力仍以溶质(苯/丙酮)和二氧化碳之间的色散力为主。因此, 分子的大小即相对分子质量的大小是影响扩散系数大小的主要因素, 苯的相对分子质量大于丙酮, 因此苯在二氧化碳中的无限稀释扩散系数显然小于丙酮。

#### 4.1.5 Stokes-Einstein方程拟合

互扩散系数的大小同分子的大小密切相关, 在黏度为 $\eta$ 的溶液中, 通常将分子看成是具有流体力学半径 $R_H$ (即Stokes半径)的刚性球体, 这样互扩散系数就可以用Stokes-Einstein方程<sup>[17]</sup>来描述:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (9)$$

式中,  $k_B$ 是玻尔兹曼常数,  $T$ 是温度,  $R_H$ 是分子的流体力学半径,  $\eta$ 为溶液的黏度。从图7知, 扩散系数对 $T/\eta$ 比值大致呈线性关系, 截距不为0表明体系动力学与水合动力学行为( $D_{12} \propto T/\eta$ )存在一定的偏差。

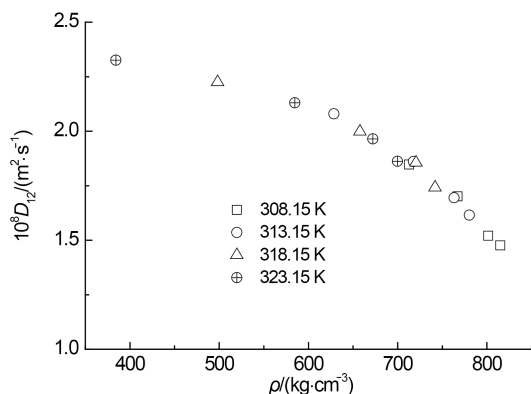
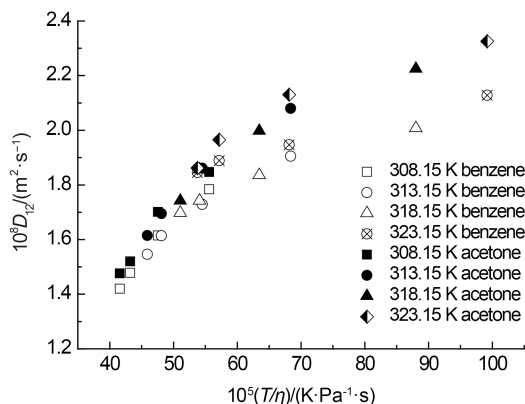


图6 丙酮的无限稀释扩散系数随二氧化碳密度的变化

图7 苯和丙酮在scCO<sub>2</sub>中的无限稀释扩散系数对Stokes-Einstein公式的拟合结果

#### 4.2 误差分析

苯和丙酮的测定值与文献值相比的误差见表1, 相对平均误差为3.9%。总体来看, 误差产生的可能原因如下:

- ① 管内壁不均匀, 对有机物质有一定的吸附, 导致保留时间及半峰宽的重现性变差。
- ② 有一部分扩散管在恒温槽之外, 没有计入扩散管的总长度, 可能会引入一定的误差。
- ③ 仪器自动进样的方式导致产生一定的死体积, 影响保留时间的精确测定。

对于物质在 $\text{scCO}_2$ 中无限稀释扩散系数的测定, 除要求进样量要小于 $5\ \mu\text{L}$ 之外, 还要注意控制流速始终小于 $0.4\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 确保待测物在扩散柱中的流动处于层流状态, 以满足Taylor分散法的适用条件; 此外, 为计算扩散系数, 对待测物质必须得到准确的保留时间和半峰宽, 故要求确定最优化的压力、温度、流速和进样量及进样方式组合, 以确保得到最佳的峰形和重现性。

## 5 教学效果

通过对现有超临界流体色谱仪的改造, 仪器功能得到了充分的拓展, 除了能够进行常规的色谱分离分析之外, 还可以同时对学生开展有机物在 $\text{scCO}_2$ 中的无限稀释扩散系数的测定实验项目。在实验过程中, 学生可对改造的仪器进行现场观察, 了解大型仪器改造的历程和经验教训, 进一步加深对仪器构造及其工作原理的理解, 明确使用色谱峰宽法测定物质扩散系数的原理及其适用条件。教师应当通过各种问题引导学生积极思考: 影响分子扩散系数大小的主要因素是哪些? 分子间作用力的大小及类型对扩散系数大小有何影响, 影响的机制是什么? 如采用不同碳链长度、不同支链的烷烃类, 含不同极性官能团、具有不同空间构型的醇酮类, 或可能有氢键缔合作用的物质等作为溶质, 它们在 $\text{scCO}_2$ 中的无限稀释扩散系数有何不同? 又如, 采用超临界甲醇、超临界乙醇作为溶剂, 溶质分子在其中的无限稀释扩散系数可能与在非极性的 $\text{scCO}_2$ 的情况会有何差异? 通过一系列的引导, 让学生明确分子间作用力引起的物质微观结构的差异是导致物质宏观的扩散系数差别的最根本的原因, 让学生初步建立起微观和宏观的联系, 充分拓展学生思维的维度。

通过这个实验的探究和学习, 学生会更加明白, 仪器(包括大型仪器)的功能并不是一成不变的, 我们应当根据实际需求对仪器进行大胆改造, 让仪器的功能得到拓展和延伸, 为教学和科研所用; 另外, 学生还将学会在现有知识和实验条件的基础上进行独立思考、探索试验、总结归纳, 不断培养与提升创新思维、实验操作和数据分析能力。

## 参 考 文 献

- [1] 聂凌鸿, 周如金, 彭华松, 宁正祥. 林产化工通讯, **2003**, 37 (3), 29.
- [2] 杨长龙, 胡浩权, 张维冰, 张玉奎. 分析科学学报, **2005**, 21 (4), 444.
- [3] 何 华, 倪坤仪. 现代色谱分析. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [4] 陈 青, 刘志敏. 分析化学研究报告, **2004**, 8, 1104.
- [5] 师 萱, 贾雪峰, 钟 耕. 中国食品添加剂开发应用, **2006**, 138.
- [6] Juan, J. S.; Julio, L. B.; Ignacio, M. *Chem. Eng. Sci.* **1993**, 48 (13), 2419.
- [7] 石 剑, 张敏华, 董秀芹. 高等学校化学学报, **2007**, 28 (3), 518.
- [8] 梅东海, 刘洪勤, 汪文川. 化工学报, **1995**, 46 (3), 357.
- [9] Medina, I. *J. Chromatogr. A* **2012**, 1250, 124.
- [10] Taylor, G. *Proc. R. Soc. London* **1953**, A219, 186.
- [11] Funazukuri, T.; Kong, C. Y.; Kagei, S. *Int. J. Thermophys.* **2001**, 22, 1643.
- [12] Funazukuri, T.; Kong, C. Y.; Kagei, S. *Int. J. Thermophys.* **2000**, 21, 651.
- [13] Funazukuri, T.; Kong, C. Y.; Kagei, S. *Int. J. Thermophys.* **2000**, 21, 1279.
- [14] NIST. NIST Standard Reference Database 69s February 2000 (Release: NIST Chemistry Web Book); 2000.
- [15] Fenghour, A.; Wakeham W. A.; Vesovic, V. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, 27, 31.
- [16] Luis, M. G.; Julio, L. B.; Ignacio, M. *J. Supercrit. Fluids* **2002**, 24, 219.
- [17] Tyrrell, H. J. V.; Harris, K. R. *Diffusion in Liquids. A Theoretical and Experimental Study*; Butterworths: London, 1984.