

IGC-FC原理

在有限浓度条件下的反气相色谱 (IGC-FC)能够提供更简易的吸附等温线的动力学方法。通常的程序,称为 ECP (在特征点洗脱), 允许测定从一个单一的色谱峰部分的解吸气等温线的相对压力 (P/P_0) 范围从接近零到 0.3 和以上。

测定过程是通过将已知量的溶质 (分子探针) 注射到含有待测的固体样品的色谱柱内。根据固体的性质, 进样数量介于十到二十微升 (μl) 之间。注射后, 溶质蒸发。并由 "载体气体" 运载, 探针分子在被洗脱之前连续逐渐覆盖固体的整个表面。然后检测和记录探针分子流 (图 1)

通过对该谱图的分析, 得出了溶质分子的解吸等温线和吸附能量分布。

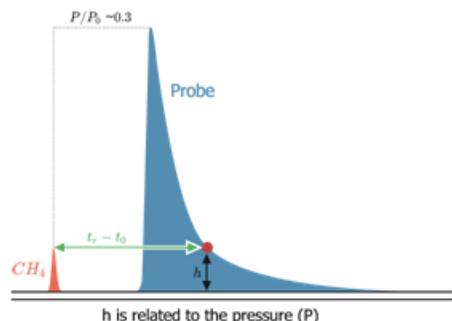


图1: IGC-FC谱图示例

脱附等温曲线的测定

通过对谱图扩散面的分析, 可以很容易地得到注入探针分子的脱吸等温线。

等温线的一阶导数与色谱各点特征的净保留时间直接相关。

$$\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{L, t_R} = \frac{1}{R.T} \cdot \frac{D_c}{m} \cdot (t_R - t_0)$$

脱附等温曲线的研究

用于计算的等温线被分割为几个区域 (图 2)。位于相对压力较低的第一个区域主要对应于溶质-固体强的表面相互作用。这代表了等温线的线性部分, 它的斜率为亨利常数 (K-Henry)。

相对压力在0.05 和0.3相对应的等温线部分可用于判断比表面积和 BET 值。该部分等温线的描述了溶质-固体相互作用比较弱, 而溶质间的相互作用变为主要考虑部分。

等温线的最后部分涉及到多层吸附, 而没有主要考虑。。

L 是柱的长度, N 是每个点的分子数, P 是吸附压力, t_r 是它们的保留时间和对 (不保留的吸附溶质如甲烷) 用于计算死体积。 D_c 是经校正后的气体流量, m 是装填在柱内的固体质量。

此外, 溶质的气压与给定点处的峰高信号直接相关。谱图提供了脱吸等温线相关的信息。

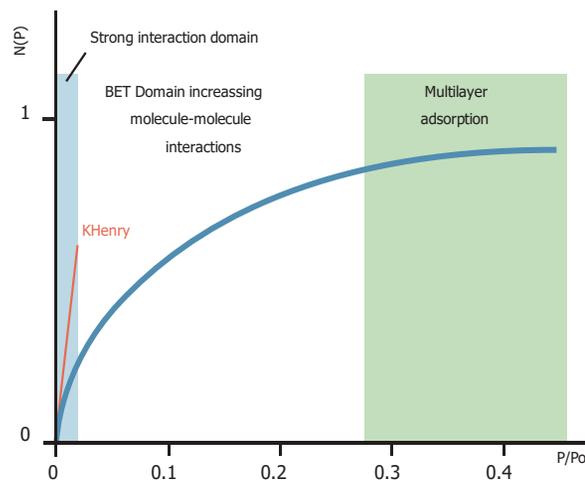


图2: IGC-FC得到的脱附等温线研究

表面异质性的研究

所有固体表面都是非均一性质的。这种非均质性有不同的来源: 几何、能量或化学方面。IGC-FC 提供了一个基于不同位点吸附能量分布形式的 "指纹"。该分布用于表征的表面非均质性。 吸附能量分布的各个部位。此外, 这种方法, 利用不同形态和功能的探针分子, 可以收集不同方面的表面非均质性。

然而, 这些实际测定这些分布的还远远没有如此简单。CHARMS和LEBODA^[1]的文章列举了各种复杂程度。不同的研究人员也都提出了不同的解决方案。这一数学问题源于一阶 FREDHOLM 积分函数的解析, 并给出了能量分布 $x(E)$ 的途径。而目前并没有解决这个问题的简单方法。



IGC at Finite Concentration Conditions

IGC-FC

表面异质性的研究（续）

$N(P_m, T_m)$ 是在压力 P_m 和温度 T_m 条件下的吸附分子的数量。 N_0 表示构成单层的分子所需的数量。 $\Theta(E_m, P_m, T_m)$ 是局部等温线, E 是在给定的位点的吸附能

$$N(P_m, T_m) = N_0 \cdot \int_{E_{min}}^{E_{max}} \theta(E_m, P_m, T_m) \cdot \chi(E) \cdot dE$$

对于简化假设所涉及到的物理化学问题的有效性和意义都需要进行积分的解析。这也源于对溶质-溶质相互作用的忽略, 以及它们在固体表面覆盖程度上进行了明显的干预。为了克服这些问题, 我们可以采用BALARD^[2] 提出的方法。为了简单起见, 数学方法不会在这里给出。只有这种方法背后的假说才会被讨论。

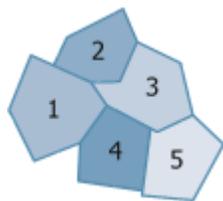


图3: 非均质表面的拼接模型

分子探针

可以用作探针的分子的特性应该如下:

具有可挥发性

必须能够被仪器检测,

在实验过程中的热稳定性, 和样品必须进行可逆吸附,

在合理时间内洗脱。

实验常用的探针:

1. 正构烷烃 (庚烷-十二烷)
2. 支链烷烃和环烷烃 (庚烷-辛烷)
3. 极性分子
3. 1醇, 酸, 酯, 酮, 醚
3. 2胺
3. 3芳烃

Reference

1. B. CHARMAS, R. LEBODA, J. Chromatography, 886 (2000), 133-152. Effect of surface heterogeneity on adsorption on solid surfaces application of inverse gas chromatography in the studies of energetic heterogeneity of adsorbents »
2. H. BALARD, Langmuir, 13 (1997), 1260-1270. Estimation of the surface energetic heterogeneity of a solid by inverse gas chromatography »
3. W. RUDZINSKI, J. JAGIELLO, J. Colloid & Interface Sci. (1982) 87, 478-491. Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces, evaluation of the adsorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption »
- 4 E. PAPIRER, E. BRENDLE, H. BALARD, F. OZIL, Carbon 37 (1999), 1265-1274. IGC determination of surface properties of fullerenes: comparison with other carbon materials.

第一步是对吸附等温线的多层吸附部分的修正, 以限制对单一探针表面相互作用的解释。在此之后, 对具有逼近冷凝点 (CA) 的分布函数进行了计算 (FDCA)。表面的模型是图3所示的拼接, 假定每个域都是均一的。每个域都由一个“局部”等温线来描述。局部等温线的总和和重构到观测到的等温线 (多层经过修正过的)。逼近冷凝点通过将局部等温线 (E, P_m, T_m) 方程减少到取决于其吸附能量和特征压力点的常数 (0、1/2 或 1), 从而显著简化了 FREEDHOLM 方程。

FDCA 的图看上去不够平滑 (图 4)。当消除计算背景噪声, 并应用 RUDZINSKI JAGIELLO^[3] 方法, 可以提高这些函数的分辨率。BALARD 使用的方法使用傅立叶变换平滑了 FDCA方便进行多重积分。而这是使用RUDZINSKI JAGIELLO 方法所需要的。

这些能量分配函数允许观察构成 FDCA 的不同成分。例如, 图5给出了在不同碳材料上的庚烷 (40 ° C) 所得的结果。[4]

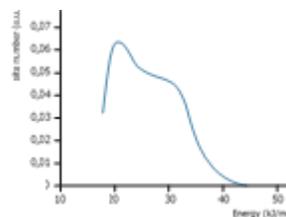


图4: 碳黑吸附庚烷FDCA模型

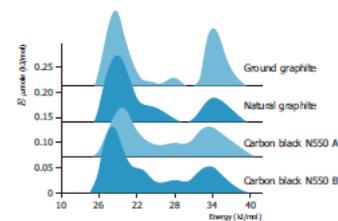


图5: 石墨和碳黑 庚烷40度下分布功能图

应用:

固体表面的特性, 从脱附等温线, 比表面积和能量非均匀性。监测各种处理 (热、化学、等离子体、老化等) 对表面性能的影响。

纤维, 粉末控制和后续生产的过程 (填料, 活性物质...)。对表面处理和改性 (研磨、接枝、等离子等) 进行监测和控制。

检测表面重组, 例如由于热处理。

测量过程中可以使用湿气。(控制气体的相对湿度)

固体种类

粉末, 纤维, 板材和板材。
高分子 (低于其 T_g) 或矿物固体, (改性和不改性)。

其他:

1. 使用 IGC-FC 技术, 分子探针针对所有交互式表面位点。
2. 被测量的相互作用水平 (吸附能量) 取决于被使用的探针的结构和化学特性。因此每种分子探针都提供了它独有专一的“感知”特征。
3. 在纳粗糙度 表面的情况下, 直链烷烃探针和环烷烃或支链烷烃不会进入相同的吸附点。同样地, 酸性探针也不会像碱性探针一样, 在指定的表面进行交互作用,