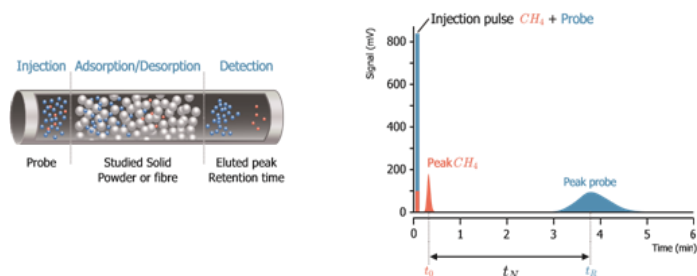


IGC at Infinite Dilution Conditions IGC-ID

IGC-ID原理

无限稀释条件下的反气相色谱的操作是基于非常少量的探针分子进入装填有待测样品的色谱柱内。由于探针分子稀释的程度可以忽略探针分子间的相互作用力。当探针分子被载气推动，在离开色谱柱前，探针分子和待测样品的表面上有完全的接触（统计学意义上）。因此每一个脉冲分子都可以作为一个探针。离开色谱柱的并带有探针分子的气流被检测器检测并记录下来。



当探针分子进入色谱柱，需要和被测样品经历无数次吸附-脱附的循环。吸附的强度取决于和样品表面相互作用的强度。从谱图中，我们可以判断溶剂分子在吸附剂（样品）上面的平均时间（净保留时间 t_N ）：保留时间越长意味着探针分子和固体表面的作用力越强。

但是净保留时间并不是最佳表达固体表面作用力的参数。实际上， t_N 取决于柱内固体量以及载气流速。因此，使用特定的保留体积 V_G 更适合表达固体与溶剂的表面作用力。这个体积对应的是一克固体样品，零摄氏度下，载气推动条件下探针分子离开柱条件下的体积。

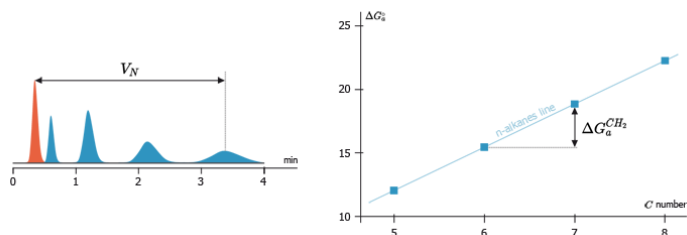
通过每个探针分子计算出来的 V_G 可用来计算吸附焓 ΔG_a 。

$$\Delta G_a(\text{probe}) = -R \cdot T \cdot \ln(V_G)$$

with T the measurement temperature

表面能的分散组分 γ_s^d

测定表面能 γ_s^d 的分散组分的方法是(the Dorris & Gray)提出来的。



这一系列值是通过评估一系列正构烷烃对应的碳原子数量（或者 x_T 参数）与自由焓曲线得到的斜率 $\Delta G_a^{CH_2}$ 计算得到的。

$$\gamma_s^d = \frac{1}{\gamma_{CH_2}} \cdot \left[\frac{\Delta G_a^{CH_2}}{2N \cdot a_{CH_2}} \right]^2$$

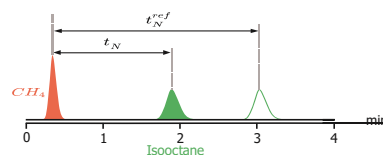
表面形态

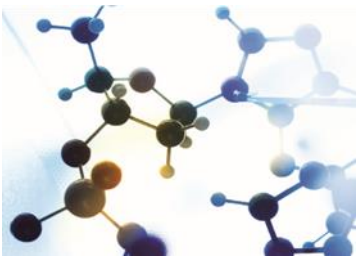
固体表面形貌的测定方法是基于分子的拓扑指数概念。拓扑指数考虑分子的形状（几何）和描述他们的范德华体积。这种方法在文献中有很好的记载。形态学指数（ IM ）是由带有侧链的烷烃分子的保留时间 t_N 与这个探针的保留时间的比值给出的。

$$IM = \frac{t_N}{t_N^{ref}}$$

这个值为1或接近1表示带有侧链的烷烃和正烷烃具有等效的表面可访问性。也就是说，我们可以认为在分子水平上，表面是平坦的。如果 IM 值低于1，固体的表面显示粗糙度。

当比较直链和支链烷烃的自由焓的变化时，代表支链烷烃的点代表的位置，其 IM 值为1表示样品表面平滑，并将分布在直线上。相反，在粗糙度的表面的情形下，代表点将低于那条直线。





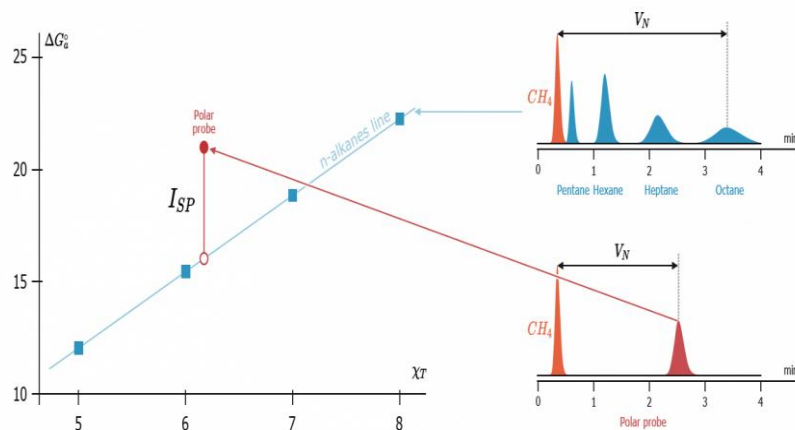
IGC at Infinite Dilution Conditions IGC-ID

特定相互作用 (I_{SP})

特定相互作用 (I_{SP}) 是通过使用拓扑指数 (χ_T) 和参考直链烷烃来确定的

I_{sp} 定义为极性探针 (ΔG_a) 和直链烷烃所参考的直线吸附自由能的差异值。

$$I_{SP} = \Delta G_a^{SP} = \Delta G_a - \Delta G_a^d$$



在实践中，可以按照左图所示的方法测定这个差异值。因此，人们可以很容易评估吸附自由能。只需要按照在色散 ΔG_a^d 和极性方面的贡献 I_{sp} 。通过对注入探针分子（酸碱特性）进行适当的选择，固体表面的酸碱特性也很容易评估出来。

测定酸碱常数 (K_A , K_B)

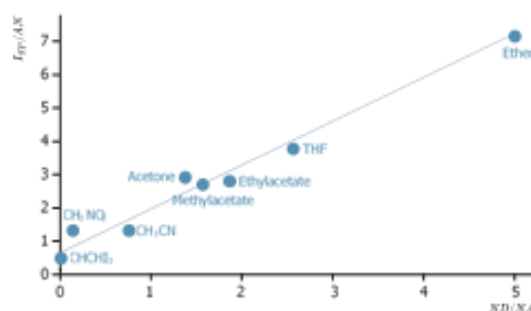
在不需要知道样品具体细节的情况下，进样探针可作为已知供体 (AN) 和受体 (DN)。这些数字属于 GUTMANN 的半酸/碱基经验刻度。下面的公式将 I_{SP} 的值与受体和供体的数值联系起来。

$$I_{SP} = DN \cdot K_A + AN \cdot K_B$$

在这个例子中，我们假定探针分子和固体表面都显示出双性的特征（酸碱都存在）。

当使用一系列探针分子的时候，我们可以用上面的方程通过转换得到 K_A , K_B

$$\frac{I_{SP}}{AN} = \frac{DN}{AN} \cdot K_A + K_B$$



应用

固体表面的特性：（表面能，粗糙度和酸碱特性）。

监测各种处理方法（热、化学、等离子化、老化等）对表面性能的影响。

固体表面润湿性的预测。

控制和后续生产的纤维，粉末（填料，活性物质等）相互影响。

估计粗糙度对表面相互作用电位的影响。

监测和控制表面处理和修改（研磨，嫁接，等离子...）。

监测相转换过程。

样品种类

粉末，纤维，板材和板材。

有机固体（低于其 T_g ）或矿物固体。

另外也能够得到下面的信息：

应用 IGC-ID，注入分子探针检测最有相互作用的位点。

适用于聚合物或非常低数量的聚合物涂覆在固体表面，IGC ID 用于确定：

玻璃化转变温度 T_g

扩散系数

Hansen 溶解度参数