

# 新的快速测定孔径分布的迎头色谱法

戴 闽 光\* 郑 威

(福州大学化学化工系)

本文提出了根据迎头色谱曲线计算孔径分布的数学模型,并建立了新的快速测定方法。它的特点是不需要考虑死空间,也不必计算吸附量,而只要测定迎头色谱曲线上各点的高度与该点的斜率,就可以得到孔径分布曲线。其结果与静态吸附重量法基本一致。采用了微型计算机对数据进行实时处理,可以立即打印出孔径分布图,大大缩短了计算时间。该测定方法简便、快速,重复性也较好。

对于多孔性固体材料的性能目前主要是通过测定其比表面积、密度和孔容等数据来分析它们的孔结构,这些参数还是比较表观的。为了对多孔性固体材料的孔结构有更深入的了解,就要求进一步掌握孔径分布的信息。可是广泛进行孔径分布测定目前还存在一定困难,这主要是由于测定的仪器设备较复杂,操作较繁,测定周期长等原因引起的。

通常测定孔径分布的方法主要有两种,一种是静态吸附法,另一种是压汞法。前者要求稳压的系统装置和麻烦的实验操作技术,而且测定一条完整的吸附-脱附等温线需时较长。目前国外虽已有带微处理机的自动化静态吸附系统,也还是达不到快速的要求。至于采用压汞法测定孔径分布,虽然速度比较快,但系统要求耐高压,而且要用大量的水银,因而影响了它的广泛应用。自1958年Nelsen等提出气相流动色谱法<sup>[1]</sup>以后,陆续有人用色谱热脱法测定吸附等温线,以求得孔径分布曲线<sup>[2,3]</sup>,虽然测定速度快了些,但在吸附-脱附滞后圈上的点不易测准,并也还有其他尚需改进之处。近年Semonian等人提出用流动法测定孔径分布<sup>[4]</sup>,但他们只能测定吸附量对 $(T/V_1)\log(p_0/p)$ 的Polanyi相关曲线,而且也仅仅对微孔结构的活性炭作了初步探讨。

我们根据理论分析和实验测定,发现通过接近饱和蒸汽压的迎头色谱图,可以计算多孔性固体材料的孔径分布曲线。在操作方便和测定速度方面有明显改进,重复性也有所提高。

## 理论分析和数学模型的建立

我们对所获得的接近饱和蒸汽压迎头色谱图进行了分析,发现谱图上(参看图3)吸附曲线和脱附曲线与静态法测定的吸附等温线滞后圈上的吸附支线和脱附支线的斜率变化密切相关[参看图5(A)和图6(A)]。在迎头色谱曲线上各点的峰高 $h$ ,既反映了吸附剂到达瞬时吸附平衡的吸附质蒸汽压,还表明了在该吸附平衡下该吸附剂孔的大小。根据实验所提供的这些信息,我们导出了从迎头色谱曲线计算孔径分布的数学模型。

根据色谱检测器性质,吸附质的浓度 $c(\text{mmol/mL})$ 与色谱峰高 $h(\text{cm})$ 成线性关系。

$$c = kh \quad (1)$$

其中 $k(\text{mmol/mL}\cdot\text{cm})$ 为色谱仪的仪器常数。

1983年10月4日收到。

\* 通讯联系人。

在实验条件下, 作为吸附质的苯蒸气基本上服从理想气体状态方程式, 所以式(1)也可以写成如下形式:

$$p = RTkh \quad (2)$$

$p$  (mm Hg) 为吸附质的分压,  $R$  为气体常数 (62.37 mm Hg·mL/mmol·K),  $T$  (K) 为室温。

采用 Kelvin 毛细孔凝聚方程式来计算相应的毛细孔凝聚的等效半径  $r_K$  (比毛细孔半径小了一定的吸附层厚), 即

$$r_K = -2\sigma\bar{V}_1/RT \ln(p/p_0) = -K/\ln(p/p_0) \quad (3)$$

式中  $\sigma$ ,  $p_0$ ,  $\bar{V}_1$  分别为吸附温度下液体吸附质的表面张力, 饱和蒸气压和摩尔体积,  $K$  (Å) 称为 Kelvin 常数, 如选定吸附温度为 25.0°C, 则液体苯的  $\sigma = 28.37$  mN/m,  $\bar{V}_1 = 89.43$  mL/mol, 所以  $K$  为 20.47 Å。

联立式(2)和(3)得到

$$r_K = -K/\ln(h/h_0) \quad (4)$$

式中  $h_0$  为吸附温度下液体苯的饱和蒸气的峰高, 测得仪器常数后, 它可由式(2)计算得。

假设吸附是瞬时建立平衡的, 那么根据色谱理论<sup>[5]</sup> 可以通过色谱峰的面积来计算吸附量  $a$  (mmol/g)。

$$a = \frac{1}{w} \int c dV = \frac{Fk}{wu} \int h dx = \frac{F}{RTwu} \int p dx \quad (5)$$

式中  $F$  (mL/min) 为脱附时气体流量, 它可由皂沫流量计测得,  $u$  (cm/min) 为记录仪纸速,  $w$  (g) 为吸附剂重量,  $x$  (cm) 为走纸距离。因为

$$\frac{da}{dr_K} = \frac{da}{dx} \cdot \frac{dx}{dp} \cdot \frac{dp}{dr_K}$$

所以从(3), (5)两式就可以求出孔径分布函数:

$$\frac{da}{dr_K} = \frac{FkK}{wu} \cdot \frac{(h/r_K)^2}{(dh/dx)} \quad (6)$$

式(6)表明, 不必计算吸附量  $a$ , 而只要根据迎头色谱峰上各点的高度  $h$  和对应的  $r_K$  值以及在该点处的斜率 ( $dh/dx$ ), 就可以得到相应的孔径分布函数。

按照上述的数学模型, 我们采用微型计算机采样和处理数据, 并直接打印出  $da/dr_K$ - $r_K$  的孔径分布图。

## 迎头色谱图与孔径分布曲线的绘制

**仪器装置** 迎头色谱仪器装置如图1所示, 在上海分析仪器厂100型气相色谱仪六通阀的定量管接头上改接一个玻璃的吸附质饱和器(11), 在连接色谱柱的位置上接玻璃的小U形管(14), 作为吸附剂的样品管(内径~3mm, 长约6~8cm), 并在小U形管口两端并联一个平面四通阀(13)。饱和器和小U形管都用聚四氟乙烯管与色谱仪管道相接。在色谱仪出口处接有皂沫流量计(10)。

**吸附剂的预处理** 样品在120°C烘箱中预处理2h, 冷却后准确称取0.1g, 装入U形管中。在140°C载气(经干燥的氮气)流量为40 mL/min下吹扫样品1.5h。

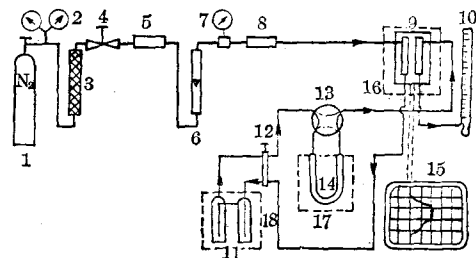


图1 迎头色谱法测定装置

(1) N<sub>2</sub> 气钢瓶; (2) 减压阀; (3) 干燥器; (4) 稳压阀; (5), (8) 缓冲管; (6) 转子流量计; (7) 压力表; (9) 热导池检测器; (10) 皂沫流量计; (11) 吸附质饱和器; (12) 六通阀; (13) 四通阀; (14) 样品管; (15) 记录仪; (16—18) 恒温器

**实验条件** 以苯(A. R., 上海试剂一厂)为吸附质, 热导池为检测器, 桥流 120 mA, 将样品管浸没在  $25.00 \pm 0.05^\circ\text{C}$  (吸附等温线的温度) 的水浴中恒温。色谱仪检测室的温度为  $70^\circ\text{C}$ 。室温保持在  $28^\circ\text{C}$ 。随样品的不同, 苯饱和器的温度恒定在  $22 \sim 25^\circ\text{C}$  范围内, 使苯蒸气压能测得完整的吸附-脱附曲线。

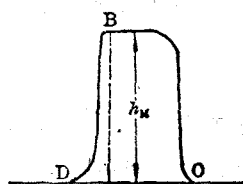


图2 测定  $k$  值色谱图

**仪器常数  $k$  值的测定** 当平面四通阀开在图 1(13) 的虚线位置上时, 载气不通过 U 形样品管, 待记录仪基线跑平后, 拉动六通阀, 使载气通过苯饱和器, 将一定温度下的苯饱和蒸气带入热导池, 这时记录仪上出现与基线平行的平顶峰。然后将六通阀按入, 记录笔就回到基线, 其峰形如图 2。图中  $h_M$  相当于在苯饱和器的温度下苯饱和蒸气的峰高。以苯饱和器的温度代入下式

$$\log p = -\frac{1784.8}{T_{\text{苯饱和器}}} + 7.9622$$

求出苯饱和蒸气压  $p$  (mm Hg)。然后应用方程式 (2) 即可求得仪器常数  $k$  值。

**迎头色谱图的绘制** 控制苯饱和器的温度使苯蒸气相对压力 ( $p/p_0$ ) 接近于 1。让平面四通阀 (13) 开在实线位置上, 这时载气通过吸附剂样品管。在拉动六通阀时, 载气带着一定蒸汽压的苯进入样品管。随着吸附量的逐渐增加, 从样品管出来的气体中含吸附质的浓度也随之而增加, 但与时间不是线性关系, 吸附曲线如图 3 的 OA 所示。当曲线出现平顶峰时可将六通阀按入, 这时纯载气流经样品管, 开始了脱附过程, 出现 BCED 脱附曲线。图 3 是一条典型的接近吸附饱和的迎头色谱曲线。显然迎头色谱图的吸附曲线不同于脱附曲线, 反映了吸附与脱附的滞后现象。

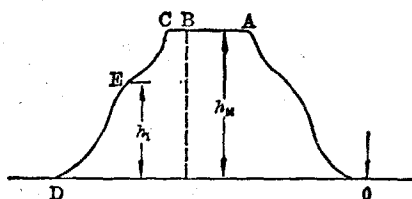


图3 迎头色谱典型图

**孔径分布曲线的获得** 按照图 4 所示的框图装置, 色谱仪热导池的输出信号, 经放大后, 通过模/数转换器与 DBJ-Z80 计算机上的接口连接, 在色谱仪给出迎头色谱图的同时, 打印机可立即打印出相应的孔径分布曲线。

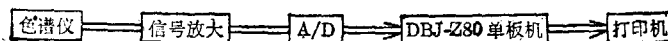


图4 色谱仪-单板机联用装置

## 实 验 结 果

实验测定的活性氧化铝、各种硅胶和铁催化剂等的迎头色谱曲线和打印的孔径分布曲线如图 6(A), (B) 所示。我们并给出静态重量法测定各样品的吸附等温线和由之计算的孔径分布曲线 [图 5(A), (B)] 以资比较。

比较两种方法测定的孔径分布曲线图 5(B), 6(B), 可以看出同样样品的两类曲线, 其形状基本相同。对于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2(\text{II})$ ,  $\text{SiO}_2(\text{I})$  它们的最可几孔半径分别为二十几  $\text{\AA}$ 、三十几  $\text{\AA}$  和四十几  $\text{\AA}$ 。两类曲线的最可几孔半径偏差不大于 2  $\text{\AA}$ 。对于铁催化剂, 它的最可几孔半径达一百六十多  $\text{\AA}$ , 偏差比较大些。同时还可以看到由静态重量法测得的孔径分布曲线比由迎头色谱法测得的孔径分布曲线为粗糙。这是因为前者测定吸附等温线的实验测定点比较疏, 计算孔径分布曲线的点也疏; 而后者由于测定迎头色谱曲线是连续的, 采用微机进行密集的数据计算, 更能反映出样品的真实情况的缘故。

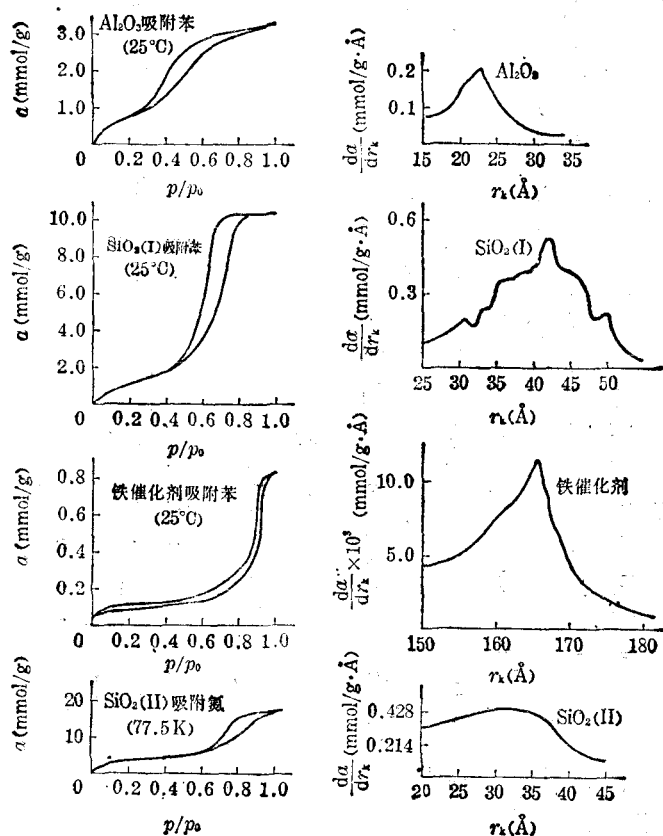


图 5(A) 静态重量法测定的各种吸附剂的吸附等温线

图 5(B) 由吸附等温线计算的各种吸附剂的孔径分布曲线

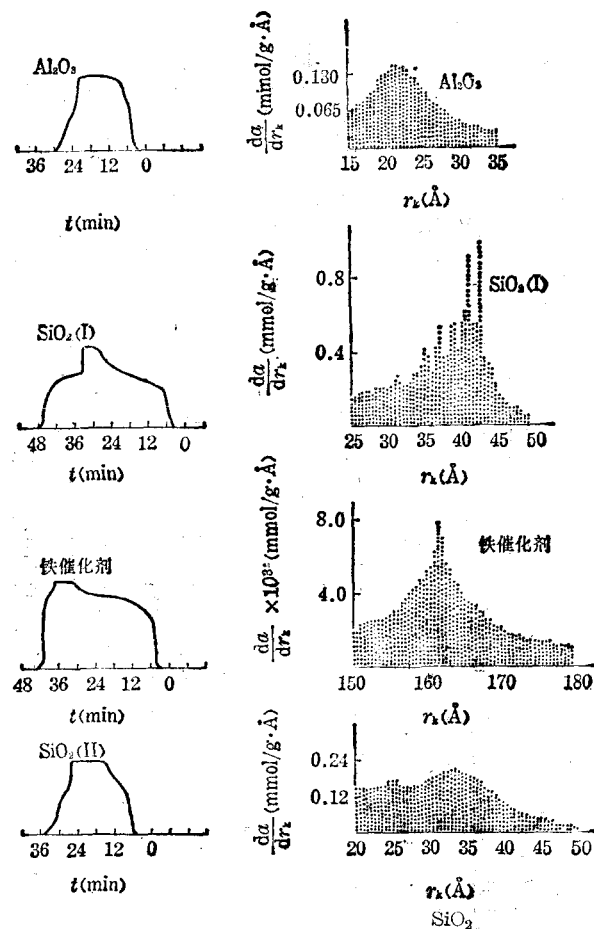


图 6(A) 各种吸附剂吸附苯的迎头色谱曲线

图 6(B) 迎头色谱法测定的各种吸附剂的孔径分布曲线

吸附质: 苯; 吸附温度: 25°C

## 讨 论

**迎头色谱曲线上拐点的物理意义** 从静态重量法所测得的各条吸附等温线可以看到, 由脱附支线最陡位置对应的相对蒸气压  $p/p_0$  所确定的 Kelvin 半径  $r_K$ , 相当于最可几的  $r_K$ . 而由迎头色谱脱附曲线中段的拐点 E(曲线斜率最小位置)相应的色谱峰高所确定的  $r_K$ , 也相当于最可几的  $r_K$ . 这从我们所选择的最可几孔半径不同的样品测得的迎头色谱曲线拐点位置的高度, 明显地看出其规律性, 如图 6(A)所示.

**仪器常数  $k$  值** 在我们推导的数学模型中, 式 (2) 是计算  $r_K$  的基础. 因此吸附质蒸气压与

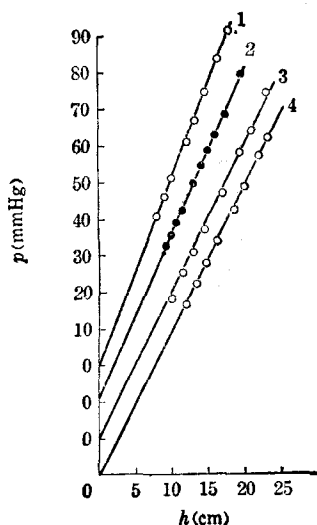


图 7 苯蒸气压  $p$  与热导池信号  $h$  的线性关系

热导池温度: 1—90°C; 2—80°C;  
3—70°C, 4—65°C

色谱信号是否为线性关系, 是关系到  $r_K$  值是否可靠的关键. 为了慎重起见, 我们测定了色谱仪热导池信号  $h$  对苯蒸气压  $p$  的关系 (见图 7). 结果表明  $p$  与  $h$  有很好的线性关系. 特别是当热导池恒温在 70°C 时, 直线通过原点. 因此以苯为吸附质时, 热导池宜恒温在 70°C.

**影响吸附平衡条件的分析** 理论上假设动态的迎头色谱曲线是瞬时到达吸附平衡态, 但实际上与平衡态有一定的偏离, 而且与样品的颗粒度、用量和载气流量有一定关系. 因此我们用  $\text{SiO}_2(\text{I})$  对这三个因素各取三个水平进行正交试验分析. 结果表明, 颗粒度用 14~16 目或 16~20 目, 样品用量约 0.1g 左右, 载气流量约 15~20 mL/min, 对测准最可几孔半径和分布函数较适宜.

当样品用量过多或载气流速太小时, 迎头色谱图的脱附曲线中段拐点处会拖得又平又长, 因而  $dh/dx$  值很小, 使得  $da/dr_K$  值很大, 孔径分布曲线变成瘦长形, 而且最可几  $r_K$  值偏大一些; 反之, 当样品用量太少, 载气流量太大时, 孔径分布曲线变成矮胖形, 而且最可几  $r_K$  值偏小一些.

如果样品用量适宜, 例如对氧化铝、硅胶等样品, 取量 0.1g, 载气流速控制在 20 mL/min 左右, 就可以得到象图 6(A) 中的正常图形. 通常测定一条完整的迎头色谱曲线只要五十分钟左右. 而且所得到的孔径分布曲线与静态重量法测定的结果很相似.

## 参 考 文 献

- [1] Nelsen, F. M.; Eggertsen, F. T., *Anal. Chem.*, **1958**, *30*, 1387.
- [2] 严继民, 张启元, 化学学报, **1977**, *35*, 13, 131.
- [3] 胡秀仁, 胡志昂, 化学通报, **1979**, 259.
- [4] Semonian, B. P.; Manes, M., *Anal. Chem.*, **1977**, *49*, 991.
- [5] Рогинский, С. З.; Лу, П.-Ч.; Газиев, Г. А.; Жаброва, Г. М.; Каденац, Б. М.; Бражников, В. В.; Неймарк, И. Е.; Пеонтовская, М. А., *Кинетика и катализ*, **1960**, *1*, 237.
- [6] 戴国光, 郑威, 福州大学学报, **1979**, 34.
- [7] 戴国光, 郑威, 卞发春, 福州大学学报, **1983**, 109.

# A NEW METHOD FOR THE RAPID DETERMINATION OF PORE-SIZE DISTRIBUTIONS WITH THE FRONTAL CHROMATOGRAPHY

DAI MIN-GUANG\*      ZHENG WEI

*(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University)*

## ABSTRACT

A new method for the rapid determination of pore-size distributions is developed. The theoretical equations are derived and the experimental procedures are described. It is noteworthy that in this new technique it is not necessary to consider the dead space and to calculate the amount of adsorption. The method is based only on measuring the peak height on the desorption portion of the frontal chromatographic curves and calculating the derivative of the corresponding point on the curves. The data processing is performed by DBJ-Z80 microcomputer on-line and the pore-size distribution curves are plotted immediately with printer. The method has been tested on benzene adsorption for  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and Fe-catalyzer and good agreement with static data is obtained. The proposed technique is more rapid and more reproducible than the ordinary static method.