

Mikrobestimmung von Adsorptionsisothermen durch Gas-Chromatographie

Von

E. Cremer

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 19. Dezember 1960)

Der Zusammenhang zwischen der Form der Adsorptionsisotherme und dem Konzentrationsprofil einer Substanz im Eluierungsdiagramm wurde bereits in den theoretischen Arbeiten über die Flüssigkeitschromatographie behandelt^{1, 2, 3, 4}. *Wicke*⁵ hat auch die Durchbruchprofile in der Gasphase, die erhalten werden, wenn man einen zunächst stationär adsorbierten Stoff mit Hilfe eines Spülgases austreibt, aus den Adsorptionsthermen berechnet. Zur Durchführung dieser Berechnungen wurde stets die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes an jedem Punkt der Säule angenommen und die differentielle Massenbilanzgleichung aufgestellt.

Man erhält, wenn c die Konzentration des Adsorbenden im Gasraum (bzw. in der Flüssigkeit), a die adsorbierte Menge pro g Adsorbens und

$$a = f(c) \quad (1)$$

der analytische Ausdruck für die Adsorptionsisotherme ist, die Beziehung

$$t_D = \frac{m}{w} \cdot \frac{da}{dc}. \quad (2)$$

t_D ist die seit Beginn des Ausspülvorganges verstrichene Zeit, m die Adsorbensmenge in g und w die Volumengeschwindigkeit bei Säulentemperatur.

¹ *J. N. Wilson*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1583 (1940).

² *J. Weiss*, J. Chem. Soc. [London] **1943**, 297.

³ *D. DeVault*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 532 (1943).

⁴ *E. Glueckauf*, J. Chem. Soc. [London] **1947**, 1302; Nature [London] **156**, 789 (1945); **160**, 301 (1947).

⁵ *E. Wicke*, Angew. Chem. **B 19**, 15 (1947); Kolloid-Z. **86**, 167, 295 (1939); **93**, 129 (1940).; *E. Wicke* und *E. Weyde*, Kolloid-Z. **90**, 156 (1940).

Bei Anwendung der in diesen Arbeiten entwickelten mathematischen Behandlung auf die heute gebräuchliche Eluierungs-Gas-Chromatographie⁶ ist es zweckmäßig, die bereits standardisierten chromatographischen Größen in die Rechnung einzuführen. Es gilt dann eine der Gleichung (2) analoge Beziehung für jeden Zeitpunkt t_D der Rückfront einer über einem Adsorbens gewonnenen Durchbruchszacke. Da für die Ableitung angenommen wurde, daß sich für jeden differentiellen Säulenabschnitt das Adsorptionsgleichgewicht einstellt, kann man auch unmittelbar von Gleichgewichtsbetrachtungen ausgehen, was die Ableitung sehr vereinfacht. Wir setzen hierbei statt der Durchbruchzeit t_D die Verzögerungszeit $t_D - t_0$ und statt des Durchbruchvolumens (das noch etwas abhängig von der Packungsdichte ist) das „korrigierte Retentions-“ oder Verzögerungsvolumen

$$V_g = (t_D - t_0) w/m \quad (3)$$

($t_0 = \text{Totzeit}$). Es ist nun:

$$V_g = v \cdot e^{G/RT}, \quad (4)$$

wobei v das Volumen des Adsorptionsraumes (bezogen auf 1 g Adsorbens) und G die freie Enthalpie der Adsorption ist*. Für jeden Punkt der Adsorptionsisotherme können wir ferner (z. B. nach *Langmuir*) schreiben

$$a = v \cdot e^{G/RT} \cdot c \quad (5)$$

bzw.

$$\frac{da}{dc} = v \cdot e^{G/RT}. \quad (6)$$

Die Gleichsetzung von (4) und (6) ergibt:

$$V_g = \frac{da}{dc}. \quad (7)$$

Diese sehr einfache Beziehung gilt allgemein. Befinden wir uns auf der *Langmuir*-Isotherme im linearen Bereich, so sind v und G in Gleichung (4) und (5) konstante Parameter, während für eine gekrümmte Isotherme dies nur für ein differentielles Kurvenstück zutrifft. Haben wir mehrere gleichzeitig adsorbierende Zentren, dann steht auf der rechten Seite von (4) und (6) die Summe mehrerer e-Funktionen mit verschiedenen Werten von v und G ⁷. Immer aber gilt für eine Zone

⁶ J. F. K. Huber, Dissertation, Innsbruck, April 1960.

⁷ E. Cremer, Mh. Chem. 77, 126 (1947).

* Vgl. E. Cremer und L. Roselius, Angew. Chemie 70, 42 (1958). Die Gl. (22) (l. c. S. 47) gilt nur für den Fall, daß $v = V_0$ (= Gasvolumen der Säule) ist. Für eine beliebige Säule gilt: $\mu = (v/V_0) \exp. (G/RT)$. Bezieht man v und V_0 auf die Säulenfüllung 1 g, so ist (entspr. l. c. Gl. (21)): $V_g = \mu V_0$. Durch Einsetzen von μ resultiert die obige Formel (4).

zwischen c und $c + dc$ Gl. (7), d. h., das auf 1 g reduzierte Verzögerungsvolumen ist gleich der ersten Ableitung der Adsorptionsisotherme.

In einem normalen Chromatogramm hat man im allgemeinen eine Auftragung Galvanometerausschlag gegen Zeit. Diese muß man zunächst mit Hilfe der Apparaturkonstanten in die Auftragung Konzentration, bzw. Druck (c bzw. p) gegen Volumen pro g Adsorbens umformen. Die Integration der Rückfront dieser Kurve ergibt sodann die Adsorptionsisotherme. Diejenige Verbreiterung der Durchbruchszacke, die nicht von der Krümmung der Adsorptionsisotherme herrührt, sondern von anderen Effekten, die bei der Ableitung vernachlässigt wurden (hauptsächlich Diffusion im Gasraum), kann unter der Annahme, daß diese Effekte für die Vorder- und Rückfront gleich groß sind, durch eine entsprechende Korrektur berücksichtigt werden.

Ein Beispiel für die Messung der Adsorptionsisotherme ist in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt. In den Spalten 1—3 sind p - und a -Werte angegeben, die *J. F. K. Huber*⁶ für Kohlensäure an Aktivkohle gas-chromatographisch ermittelt hat, in Spalte 4 Vergleichswerte, die mit derselben Aktivkohle in einer anderen Säule erhalten wurden, und in Spalte 5 Werte, die von *W. Dörrscheidt*⁸ in einer statischen Adsorptionsapparatur gemessen wurden.

Tabelle. Vergleich der Adsorptionswerte (a in $[10^{-2} \text{ mMol/g}]$) von CO_2 an Aktivkohle (Merck 9624), die mit H_2 als Spülgas an verschiedenen Säulen erhalten wurden, mit den direkt statisch (volumetrisch) bestimmten. Versuchstemperatur 50°C

p (Torr)	Chromatographisch			Statisch ^a
	Säule I ⁶		Säule II	a_{gemessen}
	$a_{\text{unkorr.}}$	$a_{\text{korrig.}}$	$a_{\text{korrig.}}$	
1	0,4 ₅	0,4	0,4	0,4
2	0,8 ₅	0,7	0,7	0,7
5	2,0	1,8	1,7	1,7
10	3,7	3,2	3,1	3,1
15	5,2 ₅	4,6	4,6	4,4
25	8,1	7,1	6,9	6,8

Die für die Chromatogramme verwendeten Kohlensäuremengen lagen zwischen 0,1 und 1 ml, die Kohlenmenge war ca. 1 g, während für die statische Messung 10 bis 100 ml CO_2 und 4 bis 5 g Kohle benötigt wurden. Die Mengen für die chromatographische Messung lassen sich sowohl für die feste wie für die gasförmige Phase noch stark verringern. Die neuen hochempfindlichen Detektoren registrieren eine Konzentration von 10^{-2} — 10^{-4} ppm noch mit genügender Genauigkeit, um die oben beschriebene Auswertung vornehmen zu können.

Der Vorteil der Methode liegt einerseits in der Möglichkeit der Messung im Mikro- und Ultramikrobereich, andererseits auch in der sehr einfachen und zeitsparenden Ausführung, sobald eine gas-chromatographische

⁸ Unveröffentlichte Messungen von *W. Dörrscheidt*.

Apparatur vorhanden ist. Man braucht kein Vakuum und keine extreme Vorreinigung des Adsorbenden, da dieser sich in der Säule selbst reinigt. Man kann evtl. vorhandene Verunreinigungen gleichzeitig feststellen und ihre Adsorptionseigenschaften gleichzeitig messen. Auch für aggressive Substanzen, deren Messung in einer statischen Apparatur Schwierigkeiten bereitet, läßt sich die Adsorptionsisotherme leicht gas-chromatographisch bestimmen. Die Methode ist ebenfalls ohne besonderen apparativen Aufwand bei wesentlich höheren Temperaturen anwendbar⁹. Man kann auch das Adsorptionsvolumen v auf diese Weise bestimmen und damit die Größe der Oberfläche des Adsorbens.

⁹ *E. Cremer und H. Huber, Angew. Chem., im Druck.*