

Adsorption von organischen Komponenten aus Fluidgemischen auf funktionalisierten mesoporösen Materialien:

Experiment und Simulation

Isabella Jung, Pavel Gurikov, Irina Smirnova

Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Technische Universität Hamburg

Zentrale Forschungsidee

Das vorgestellte DFG-Forschungsprojekt im Rahmen des Graduiertenkollegs „Prozesse in natürlichen und technischen Partikel-Fluid-Systemen“ (PintPFS) fokussiert sich auf physikochemische Wechselwirkungen zwischen Biopolymer-Aerogelen und unterschiedlichen Fluiden in der Überkritischen Fluid Chromatographie (SFC). Experimentelle und theoretische Studien sollen die Fluid- und Partikeldynamik sowie des Einflusses verschiedener Fluide auf die Adsorptionsprozesse auf Bioaerogeloberflächen darlegen.

Einleitung

Die überkritische Flüssigkeitschromatographie ist eine etablierte Trenntechnik in der analytischen Chemie. Komplexe Gemische können hierbei hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht werden. In der SFC wird als mobile Phase ein überkritisches Fluid oberhalb seines kritischen Dampfdruckes verwendet (häufig Kohlendioxid, CO₂). Durch die Injektion einer Lösung der Testsubstanz in den Strom der mobilen Hochdruckphase, wird die Probe in eine mit feinen Partikeln gefüllte Säule, der sog. stationären Phase, gespült. Die Auftrennung des Probengemisches findet aufgrund adsorptiver Wechselwirkungen der Teilchenarten an der Oberfläche der stationären Phase statt und ist von der Wanderungsgeschwindigkeit der enthaltenen Komponenten in der mobilen Phase entlang der Trennstrecke abhängig. Dieser Retentionsunterschied wird als sog. Retentionszeit quantifiziert. Dabei können Retentionszeit und Form des Peak-Signals der Probenmoleküle verwendet werden, um physikochemische Wechselwirkungen zwischen stationärer Phase und Probe zu erklären und thermodynamische Größen wie Enthalpie und Entropie der Adsorptionsoberflächenenergie sowie Heterogenität zu ermitteln. Für die Analyse polarer Teststoffe mittels SFC werden der mobilen Phase polare Lösungsmittel, sog. Modifier, zugesetzt.

Material

Die SFC wird angewendet, um die Oberfläche von Bio-Aerogelen (z.B. Alginat und Cellulose) mit Hilfe von Retentionsdaten zu charakterisieren. Es werden kommerzielle Säulen aus rostfreiem Stahl mit Bio-Aerogel-Partikeln unter Verwendung der Trockenvibrationsmethode befüllt. Die geringe Partikelgröße (< 50 µm) wird durch Emulsionsgelierung erreicht. Nach dem Befüllen werden die Messungen in einem SFC-Gerät der Fa. Waters (Aquity UPC²) durchgeführt. Die mobile Phase besteht hauptsächlich aus CO₂ mit einer variablen Modifikonzentration (EtOH, 5-20 Vol.-%).

Konzept und Ausblick

Die Wechselwirkungen zwischen Probenflüssigkeit und Biopolymer-Aerogelen sollen mit quantitativen Modellen nach einem zuvor entwickelten Konzept zur Charakterisierung von Materialien auf Kieselsäurebasis bestimmt werden. Die Berechnung der thermodynamischen Parameter der verwendeten Komponenten in der mobilen und der stationären Phase erfolgt durch den Retentionsfaktor k' unter Berücksichtigung der Retentionszeit und der Verweilzeit. Eine modifizierte van't-Hoff Gleichung wird aufgestellt, um Enthalpie und Entropiewerte des Adsorptionsvorgangs für den gelösten Zielstoff auf der Biopolymeroberfläche abzuschätzen. Ein zelluläres Automatenmodell (cellular automaton model) dient zur Beschreibung der Diffusionsdynamik und der Adsorption gelöster Stoffe sowie der Flusseigenschaften der überkritischen flüssigen Phase.

Danksagung

Dieses Forschungsprojekt wird durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützt (GRK 2462).

Literatur

- [1] Berger, T. A.; Supercritical Fluid Chromatography. 2015, 1-4.
- [2] Sun, M.; Ruiz Barbero, S.; Johannsen, M.; Smirnova, I.; Gurikov, P.; Chrom. A. J. 2019, 1588, 127–136.
- [3] Vajda, P.; Guiochon, G.; Chrom. A. J. 2013, 1305, 293–299.
- [4] Gurikov, P.; Kolnoochenko, A.; Golubchikov, M.; Menshutina, N.; Smirnova, I.; Comp.&Chem.Eng. 2016, 84, 446-450.

