

DIN 66138**DIN**

ICS 07.030; 91.100.01

Isotherme Messung der Sorption von Dämpfen an Feststoffen

Isothermal measurement of the sorption of vapours at solids

Mesure isotherme de sorption de vapeur aux solides

Gesamtumfang 24 Seiten

Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	3
2 Normative Verweisungen	3
3 Begriffe, Symbole und Einheiten	4
4 Kurzbeschreibung	5
5 Probenvorbereitung	6
6 Herstellung und Zuleitung des Dampfes	6
7 Messverfahren	6
7.1 Allgemeines	6
7.2 Exsikkatorverfahren	7
7.3 Gravimetrische Sorptionsmessung	7
7.4 Volumetrische Sorptionsmessung	7
8 Auswertung	8
9 Analysenbericht	10
Anhang A (informativ) Vorbehandlungsverfahren: Entfernung von Wasser und anderen flüchtigen Bestandteilen aus der Probe	11
Anhang B (informativ) Thermische Gasströmungen	14
Anhang C (informativ) Auftriebskorrektur	15
Anhang D (informativ) Verkürzung der Messzeit	19
Anhang E (informativ) Stoffwerte für Dämpfe	21
Literaturhinweise	23
 Bilder	
Bild D.1 — Messwerte der spezifischen adsorbierten Masse $m_a(t)$ und berechnete Kurve entsprechend Gleichung (D.4)	20
 Tabellen	
Tabelle 1 — Symbole und Einheiten	4
Tabelle E.1 — Empfohlene Werte für den Flächenbedarf eines Adsorbatmoleküls	21
Tabelle E.2 — Empfohlene Werte für die Dichte des flüssigen Adsorptivs (Flüssigdichte)	21

Vorwort

Diese Norm wurde vom Arbeitsausschuss NA 005-11-43 AA „Partikelmesstechnik; Porositäts- und Oberflächenmessverfahren“ des Normenausschusses Bauwesen erarbeitet.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm gilt für die Messung der isothermen Aufnahme und Abgabe eines aus einer Komponente bestehenden Dampfes an einem Feststoff. Dampf ist in dieser Norm die bei der jeweiligen Messtemperatur gasförmige Phase einer im thermodynamischen Standardzustand (298 K, 101 325 Pa) kondensierten Verbindung. Die Norm ist nicht anwendbar auf Feststoffe, die mit den flüchtigen Bestandteilen eine Lösung bilden oder sich zersetzen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 1343, *Referenzzustand, Normzustand, Normvolumen — Begriffe und Werte*

DIN 51005, *Thermische Analyse (TA) — Begriffe*

DIN 51006, *Thermische Analyse (TA) — Thermogravimetrie (TG) — Grundlagen*

DIN 51701-1, *Prüfung fester Brennstoffe — Probenahme und Probenvorbereitung — Teil 1: Begriffe*

DIN 51701-2, *Prüfung fester Brennstoffe — Probenahme und Probenvorbereitung — Teil 2: Durchführung der Probenahme*

DIN 53803-2, *Probenahme — Teil 2: Praktische Durchführung*

DIN 66134, *Bestimmung der Porengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche mesoporöser Feststoffe durch Stickstoffsorption — Verfahren nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH)*

DIN 66137-1, *Bestimmung der Dichte fester Stoffe — Teil 1: Grundlagen*

DIN 66137-2, *Bestimmung der Dichte fester Stoffe — Teil 2: Gaspyknometrie*

DIN 66137-3, *Bestimmung der Dichte fester Stoffe — Teil 3: Gasauftriebsverfahren*

DIN 66160, *Messen disperser Systeme — Begriffe*

DIN 66161, *Partikelgrößenanalyse — Formelzeichen, Einheiten*

DIN ISO 9277:2003-05, *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren (ISO 9277:1995)*

DIN EN ISO 12571, *Wärme- und feuchtetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten — Bestimmung der hygroskopischen Sorptionseigenschaften*

ISO 8213, *Chemical products for industrial use — Sampling techniques — Solid chemical products in the form of particles varying from powders to coarse lumps*

3 Begriffe, Symbole und Einheiten

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach DIN 66160 und DIN 51005.

Tabelle 1 — Symbole und Einheiten

Symbol	Benennung	SI-Einheit
a_m	Flächenbedarf eines Adsorbatmoleküls in einer vollständigen Monoschicht	m^2
a_s	spezifische Oberfläche	$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$
$B(T)$	2. Virialkoeffizient	Pa^{-1}
$C(T)$	3. Virialkoeffizient	Pa^{-2}
$J(t)$	Jäntti-Funktion	kg
N_A	Avogadro-Konstante ($= 6,022 \times 10^{23}$)	mol^{-1}
M	Molmasse	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
M_a	Molmasse des Adsorptivs	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
m_a	adsorbierte Masse	kg
m_{as}	Asymptotischer Gleichgewichtswert der adsorbierten Masse	kg
m_s	Probenmasse	kg
m_a/m_s	spezifische Adsorbatmasse	$1 = \text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$
n_a	spezifische Adsorbatmenge	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
n_m	spezifische Monoschichtkapazität des Adsorbats	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
p	Gasdruck	Pa
p_0	Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs	Pa
$p_r = p/p_0$	Relativdruck des Adsorptivs	$1 = \text{Pa} \cdot \text{Pa}^{-1}$
p_n	Normdruck nach DIN 1343 ($= 101\,325$)	Pa
R	Universelle Gaskonstante ($= 8,314$)	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\rho(p)$	Dichte eines Gases in Abhängigkeit vom Gasdruck p	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\rho^*(p_i)$	Inertgas-Dichte beim Druck p_i	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Symbol	Benennung	SI-Einheit
ρ_a	Dichte des Adsorbats (bei Messtemperatur)	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\rho_g(p)$	Dichte des gasförmigen Adsorptivs beim Druck p	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\rho_G(T)$	Trägergasdichte in einer gravimetrischen Adsorptionsapparatur	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_l	Dichte des flüssigen Adsorptivs (bei Messtemperatur)	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_s	Dichte der Feststoffprobe	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
T	Temperatur	K
T_n	Normtemperatur nach DIN 1343 (= 273,15)	K
t	Zeit	s
V_1	dosiertes Dampfvolumen bei Temperatur T_1 und Druck p_1	m^3
V_a	spezifisches adsorbiertes Gasvolumen	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
$V_{P,\max}$	spezifisches Porenvolumen nach Gurwitsch	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
V_p	Adsorbatvolumen	m^3
V_s	Probenvolumen	m^3
V_n	Gasvolumen im Normzustand nach DIN 1343 (Normvolumen)	m^3
V_W	Volumen des Probengefäßes und der Waagenbauteile	m^3
$W(0)$	Anzeige der Mikrowaage bei eingebauter vorbehandelter Probe im Vakuum	kg
$W_0(0)$	Anzeige der Mikrowaage ohne Probe im Vakuum	kg
$W(p_i)$	Anzeige der Mikrowaage mit eingebauter Probe beim Druck p_i des Messgases (Adsorptivs)	kg
$W^*(p_i)$	Anzeige der Mikrowaage beim Inertgasdruck p_i (Leermessung bzw. Auftriebsmessung mit Probe)	kg
$Z(p, T)$	Realgasfaktor, auch als Kompressibilitätsfaktor bezeichnet	1

ANMERKUNG Für die Angabe von Stoffdaten und Analysenergebnissen (siehe Abschnitt 9) ist auch die Verwendung von abgeleiteten SI-Einheiten wie z. B. g, cm^3 oder kPa zulässig.

4 Kurzbeschreibung

Das Verfahren beruht auf der Bestimmung der Menge des von der Feststoffprobe bei konstanter Temperatur aufgenommenen oder abgegebenen Dampfes. Diese Dampfmenge wird mit einer Waage direkt gemessen oder aus Volumen, Druck und Temperatur im Probengefäß mit Hilfe einer Zustandsgleichung für den verwendeten Dampf bestimmt. Es wird isotherm bei steigendem oder fallendem Adsorptivdruck gemessen.

5 Probenvorbereitung

Die Probenahme erfolgt in Abhängigkeit vom Material nach DIN 51701-1 und DIN 51701-2, DIN 53803-2 oder ISO 8213.

In Abhängigkeit von der konkreten Aufgabenstellung ist die Probe vor der Adsorptionsmessung zu trocknen, um sie von flüchtigen Bestandteilen zu befreien oder in einen definierten Feuchtezustand zu bringen. Als Probenfeuchte wird in dieser Norm die Menge des adsorbierten Dampfes unabhängig von seiner Art bezeichnet, d. h. unter Feuchte ist hier auch die Menge von adsorbierten organischen Dämpfen wie z. B. Methanol oder Hexan zu verstehen. Irreversible Veränderungen der Probe sind zu vermeiden. Die Entgasung der Probe kann bei erhöhter Temperatur in einem trockenen Gasstrom oder im Vakuum erfolgen. Zur Entgasung im Vakuum reicht in der Regel ein Enddruck von 1 Pa aus. Die höchste Temperatur, bei der sich das Probenmaterial nicht verändert, kann thermogravimetrisch nach DIN 51006 oder durch wiederholtes Messen nach vorheriger Probenvorbereitung bei unterschiedlichen Entgasungstemperaturen und -zeiten ermittelt werden.

Eine definierte Probenfeuchte kann statisch durch die Lagerung unter vorgegebenen und konstanten Feuchtebedingungen (Atmosphäre mit konstanter relativer Feuchte) oder dynamisch mittels eines befeuchteten Gasstromes konstanter und genau bekannter relativer Feuchte erzeugt werden.

Durch die Vorbehandlung muss ein Zustand der Probe erreicht werden, der im Rahmen der zur Verfügung stehenden Messgenauigkeit als Gleichgewicht angesehen werden kann.

6 Herstellung und Zuleitung des Dampfes

Störende Fremdgase in der Apparatur sind durch Evakuieren oder Spülen mit Inertgasen wie z. B. Argon oder Stickstoff zu entfernen. Die Einstellung des Dampfdrucks im Probenraum kann auf verschiedene Weise erfolgen:

- Eine Möglichkeit ist die Verbindung des zunächst evakuierten Probenraums mit einer regelbaren Dampfquelle. Dies kann ein temperaturgeregeltes Reservoir sein, in dem sich die Messflüssigkeit bzw. das entsprechende Eis befinden. Fremdgase sind zuvor aus der Messflüssigkeit durch Evakuieren zu entfernen, sodass der überstehende Dampf rein ist.
- Eine weitere experimentelle Variante besteht in der Zufuhr von befeuchtetem Trägergas. Die Einstellung der relativen Feuchte erfolgt vorzugsweise über die Mischung eines trockenen Trägergasstromes mit einem gesättigten Dampfstrom, gesteuert über Massenflussregler.
- Im Falle der Adsorption von Wasserdampf können definierte Dampfdrücke über gesättigten Salzlösungen eingestellt werden (siehe [1] und [2]). Es können auch ungesättigte Salzlösungen eingesetzt werden [3], bei denen aber die Konzentrationsänderung während des Adsorptionsvorganges berücksichtigt werden muss. Definierte Wasserdampfdrücke lassen sich auch über Schwefelsäure unterschiedlicher Konzentration einstellen [3]. Hierbei ist die korrosive Wirkung der Schwefelsäure zu beachten.

7 Messverfahren

7.1 Allgemeines

Der Dampfdruck über der Feststoffprobe wird bei konstanter Temperatur schrittweise oder kontinuierlich verändert. Die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung kann mehrere Minuten bis mehrere Wochen betragen. Die Sorbatmenge wird gravimetrisch oder volumetrisch ermittelt.

7.2 Exsikkatorverfahren

Die Proben werden in geeignete Wägegefäße (Gläser, Schalen, Drahtkörbchen) eingewogen und in einen Exsikkator oder eine Klimakammer eingebracht. Nur Proben mit gleicher Vorbehandlung können gleichzeitig gemessen werden. Der Exsikkator ist auf konstanter Temperatur zu halten, und es wird ein konstanter Dampfpartialdruck, z. B. eine bestimmte relative Feuchte, eingestellt.

Die Masse des sorbierten Dampfes wird gravimetrisch bestimmt. Dazu werden die Proben periodisch dem Exsikkator entnommen, abgedeckt und gewogen. Bei Erreichen einer konstanten Masse oder einer festgelegten Masseänderung je Wägeperiode wird der Versuch für diese relative Feuchte beendet. Beim Intervallverfahren wird eine Probe schrittweise zunehmenden oder abnehmenden Dampfpartialdrücken im Exsikkator ausgesetzt. Beim Integralverfahren werden mehrere Teilmengen ein- und derselben Probe zeitgleich verschiedenen Dampfpartialdrücken ausgesetzt.

7.3 Gravimetrische Sorptionsmessung

Eine gravimetrische Sorptionsapparatur besteht aus einer Waage, einer thermostatisierten Probenkammer zur Einstellung einer konstanten Temperatur der Probe und einer Vorrichtung zur Erzeugung eines kontrolliert veränderbaren Dampfdrucks. Die Adsorbatmasse wird durch kontinuierliche Wägung in Abhängigkeit vom Dampfpartialdruck ermittelt. Um zu verhindern, dass Kondensation an den beweglichen Teilen der Waage (Waagebalken, Aufhängung der Wägeschälchen usw.) auftritt, sind diese Teile auf gleicher oder höherer Temperatur als der Messtemperatur zu halten oder mit einem trockenen Gasstrom zu spülen.

Durch Wägung kann nur die Summe aus Masse bzw. Masseänderung und Auftrieb gemessen werden. Vor der Messung ist deshalb ein Messvorgang ohne Probe oder mit einer nichtadsorbierenden Probe zur Ermittlung der Auftriebskorrektur des Wägesystems durchzuführen. Zur rechnerischen Berücksichtigung des Auftriebs durch das Probenmaterial wird das Volumen der Probe benötigt, das aus der Probenmasse und der Feststoffdichte des Probenmaterials (siehe DIN 66137) berechnet werden kann. Bei stark adsorbierendem Material kommt der durch das Adsorbat verursachte Auftrieb hinzu. Dieser ergibt sich aus der Menge und der Dichte des Adsorbats. Eine Möglichkeit zur Auftriebskorrektur unter Berücksichtigung der genannten Anteile ist im Anhang C beschrieben.

Zur Vermeidung der Adsorption des Dampfes an Verunreinigungen auf der Oberfläche der Wägeschälchen und der Waage (z. B. Fingerabdrücke) ist eine sorgfältige Reinigung der beweglichen Teile der Waage und der Wägegefäße mit Wasser und Lösungsmitteln, z. B. Aceton, Ethanol oder Isopropanol, vorzunehmen.

Die Probentemperatur ist in unmittelbarer Nähe der Probe zu messen.

7.4 Volumetrische Sorptionsmessung

Die volumetrische Sorptionsapparatur besteht aus einem bekannten Dosiervolumen mit Druckmesseinrichtung sowie einer thermostatisierten Probenkammer zur Einstellung einer konstanten Probentemperatur. Das Dosiervolumen sowie der Probenbehälter müssen evakuierbar sein. Die Temperatur des Dosiervolumens ist zu erfassen und in die Berechnung der Dosiermengen einzubeziehen. Die dosierte Gasmenge wird durch Druckmessung im Dosiervolumen unter Verwendung der Zustandsgleichung des Dampfes ermittelt. Das Volumen des leeren Probenbehälters und der Totraum des mit der Probe gefüllten Probenbehälters werden mit einem nichtadsorbierenden Gas (z. B. Helium) ermittelt. Dies entfällt beim Differenzverfahren mit einer Vergleichsmesszelle, wenn die Vergleichszelle mit einem nichtadsorbierenden Material gleichen Volumens gefüllt wird. Möglich ist auch die Subtraktion einer Leermessung bei Messtemperatur der Probe (Kalibrierung der Messzelle).

Zur Messung wird der Probenbehälter mit Probe auf Solltemperatur gebracht. Das Dosiervolumen ist auf höherer Temperatur zu halten, damit dort keine Kondensation auftritt. Es ist insbesondere darauf zu achten, dass in der Nähe des Sättigungsdampfdruckes der Flüssigkeit bei der Messung keine Kondensation von Dampf im Messsystem auftritt.

Die Nichtidealität des Messdampfes bei Soll- und Dosiertemperatur ist zu berücksichtigen. Der Sättigungsdampfdruck des Messdampfes kann entweder temperaturabhängig der Literatur entnommen, berechnet oder gemessen werden.

Zur Messung der Adsorptionsisotherme sind schrittweise definierte Dampfvolumina in den geschlossenen Probenraum zu dosieren bzw. bei der Desorption aus dem Gasraum zu entfernen. Die Druckänderung bei Füllung mit einer nichtadsorbierenden Probe lässt sich berechnen. Infolge der Adsorption ändert sich der Druck davon abweichend. Die Druckdifferenz zwischen adsorbiertem und nichtadsorbiertem Zustand wird berechnet, woraus sich die adsorbierte Menge in Abhängigkeit vom Relativdruck ergibt.

8 Auswertung

Für die Darstellung der Messwerte in Form einer Isotherme gibt es mehrere Möglichkeiten. In jedem Fall sind der adsorbierten Menge proportionale spezifische Größen als Funktion des Adsorptivdrucks p oder des entsprechenden Relativdrucks p/p_0 aufzutragen. Für Physisorptionsmessungen wird die Verwendung des Relativdrucks bevorzugt. Als Bezugswert zur Berechnung der spezifischen Adsorbatmasse m_a/m_s bzw. des spezifischen adsorbierten Gasvolumens V_a ist die Masse m_s der vorbehandelten Probe (Probenmasse vor der Adsorptivzugabe) zu verwenden. Abweichungen hiervon sind zu dokumentieren. Entsprechend der Gleichung (1) ist die spezifische Adsorbatmasse der Quotient aus der Masse des adsorbierten Dampfes m_a und der Probenmasse m_s , während das spezifische adsorbierte Gasvolumen V_a als Quotient aus dem Normvolumen des adsorbierten Dampfes und der Probenmasse m_s definiert ist. Das Normvolumen ist die adsorbierte Dampfmenge ausgedrückt als Gasvolumen im Normzustand nach DIN 1343, d. h. umgerechnet auf die Zustandsbedingungen $T = T_n = 273,15$ K und $p = p_n = 101\,325$ Pa, siehe Gleichung (2).

Bei gravimetrischer Messung kann als Adsorptionsisotherme die spezifische adsorbierte Masse m_a/m_s als Funktion des Relativdrucks p/p_0 für eine konstante Temperatur aufgetragen werden.

$$\frac{m_a}{m_s} = \frac{m_a}{m_s} \left(\frac{p}{p_0} \right)_T \quad (1)$$

ANMERKUNG In der Hygrometrie wird die Isotherme meist gegen die relative Luftfeuchte aufgetragen. Die relative Luftfeuchte ist der Quotient aus der aktuellen Masse der feuchten Luft und der Masse der feuchten Luft bei Sättigung mit Wasserdampf. Bei Raumtemperatur nahe der Sättigung weicht die relative Luftfeuchte vom Relativdruck um einige Prozente ab [3].

Bei volumetrischer Messung sind die zudosierten Dampfvolumina V_1 (bei der Temperatur T_1) unter Verwendung der Gleichung (2) in den Normzustand umzurechnen.

$$V_n = V_1 \frac{p_1}{p_n} \frac{T_n}{T_1} \quad (2)$$

Als Adsorptionsisotherme bei volumetrischer Messung kann das spezifische adsorbierte Volumen V_a als Funktion des Relativdrucks p/p_0 aufgetragen werden.

$$V_a = V_a \left(\frac{p}{p_0} \right)_T \quad \text{mit} \quad V_a = \frac{V_n}{m_s} \quad (3)$$

Zur Überführung einer nach Gleichung (3) mittels des adsorbierten Gasvolumens dargestellten Isotherme in die Isothermendarstellung entsprechend Gleichung (2) ist das spezifische adsorbierte Volumen V_a mit Hilfe der Gleichung (4), die auf der idealen Gasgleichung basiert, in die spezifische adsorbierte Masse m_a/m_s umzurechnen.