



**XXXII. Országos
Tudományos Diákköri
Konferencia**

2014



**Kezelt és kezeletlen montmorillonit minták
vizsgálata inverz gázkromatográffal (IGC)**

Készítette:

Mészáros Brigitta

Témavezető:

Dallos András, Járvás Zsuzsa

Fizikai Kémiai Intézeti Tanszék, Kémia Intézet

Mérnöki Kar

Pannon Egyetem

Veszprém

Kivonat

Agyagásványokat számos területen alkalmaznak, mint például gyógyászatban, kozmetikai termékekben, vagy akár szennyezett vizek tisztításánál. A folyamatos népességnövekedés és a fejlődő országok növekvő vízigénye miatt fontos a meglévő vízkészletek tisztán tartása. A vizek szennyező komponenseinek eltávolítására különböző adszorbenseket alkalmaznak. Ilyen adszorbensek a különböző ásványok is, mint például a montmorillonit, amelyek nagy hatékonysággal képesek megkötni mind a szerves anyagokat, mind pedig a fémionokat.

Napjainkban egyre nagyobb teret nyer az agyagásványok nanokompozitokban történő felhasználása is. A természetes montmorillonitok széleskörű felhasználásának oka kémiai és fizikai módosíthatóságuk, mely segítségével igényeinknek megfelelően javíthatjuk az anyag felületi jellemzőit. A különböző anyagok a montmorillonit felületén nem egyformán adszorbeálódnak az agyagásvány felületi energetikai tulajdonságai miatt. Az általam vizsgált montmorillonit agyagásvány mintákat ioncserével kezelték.

A felületi jellemzők meghatározásához egy dinamikusan fejlődő módszert, az inverz gázkromatográfiát alkalmaztam. Lényege, hogy a szilárd fázis felületén megkötődő tesztanyag minőségének és mennyiségének ismeretében az állófázis felületi tulajdonságai vizsgálhatók, illetve a tesztvegyület és a felület közötti kölcsönhatások erőssége is meghatározható. A mérések során nyert retenciós adatokból többféle (Dorris-Gray, Schultz, polarizáció) módszer alkalmazásával számolható a felületi energia diszperziós komponense. Mindemellett számíthatóak az adszorpciós szabadentalpia poláris komponensei, valamint a Gutmann összefüggés segítségével a felület Lewis kölcsönhatásokra jellemző sav- és bázis-állandói.

A mérések során kezelt és kezeletlen Na-montmorillonit minták felületi energetikai tulajdonságait vizsgáltam egy láng ionizációs detektorral felszerelt, második generációs inverz gázkromatográf segítségével. A hőmérséklet függvényében meghatároztam a vizsgált agyagásvány minták felületi energetikai tulajdonságait kis tesztanyag-koncentráció esetén. Meghatároztam a minták felületi energiájának diszperziós komponensét, az adszorpciós szabadentalpia-változás és entalpia-változás specifikus komponensét és a minta-felület sav-bázis állandóit. A különböző előkezelésen átesett minták esetén kapott felületi energetikai analízis eredményeket összevetve következtettem a kezelés során elért változásokra, melyek hatással vannak az anyag felületi tulajdonságaira.

Kulcsszavak: inverz gázkromatográfia, Na-montmorillonit, felületi energia

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	2
2.1. Kromatográfia, gázkromatográfia	2
2.2 Inverz gázkromatográfia	4
Az IGC helyi vonatkozása	6
2.3 Montmorillonit	7
2.4 Az eredmények kiértékelésének elméleti háttere	10
A felületi energia diszperziós komponense	11
Schultz módszer	11
Dorris-Gray módszer	13
A felületi energia specifikus komponense, sav-bázis állandók	14
3. Kísérleti rész	16
3.1 Készülék	16
3.2 Mérés menete	18
3.3 Eredmények	20
4. Összefoglalás	35
Irodalomjegyzék.....	36
Köszönetnyilvánítás	38

1. Bevezetés

Az agyagásványok jelentősége az utóbbi évtizedekben egyre nő, intenzíven kutatják széles körű felhasználásuk további lehetőségeit, illetve a különböző módosító kezelések hatásait. A montmorillonit alkalmazása kiterjed a kozmetikai iparra, a gyógyászatra, a környezetvédelemre, illetve a nanokompozitokban való felhasználásra is.

Feladatom során egy kezeletlen, illetve két hexadecil-trimetil-ammonium-bromiddal (HDTMA) kezelt montmorillonit mintának a felületi energetikai tulajdonságait határoztam meg. A minták kezelése során ioncserét alkalmaztak. Az 1.0 CEC HDTMA nevű minta esetén a kezeletlen minta ioncsere kapacitás értékével (76,4 meq/100 g) megegyező oldószer koncentrációban történt az ioncsere, míg a 2.0 CEC HDTMA nevű minta esetén ennek kétszeresével. [1] A vizsgálatokat egy dinamikusan fejlődő módszerrel, az inverz gázkromatográfiával végeztem. A mérésekhez a Surface Measurement System (SMS) Ltd. által forgalmazott felületi energia analizátort (SEA) használtam, amelynek segítségével különböző apoláris és poláris tesztanyagok adszorpciójából és deszorpciójából korszerű módszerek segítségével meghatároztam a felületi energia diszperziós komponensét és az adszorpciós szabadentalpia-változás specifikus komponensét, amelyből a moláris adszorpciós entalpia-változás értékét számítottam. A Gutmann egyenlet alapján a moláris entalpia-változás és a donor-akceptor számok ismeretében meghatároztam a minták sav-bázis karakterisztikáját is.

A kezeletlen és a két különböző koncentrációban kezelt minta felületi energetikai tulajdonságait összehasonlítva következtetéseket vontam le a kezelés hatására vonatkozóan.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Kromatográfia, gázkromatográfia

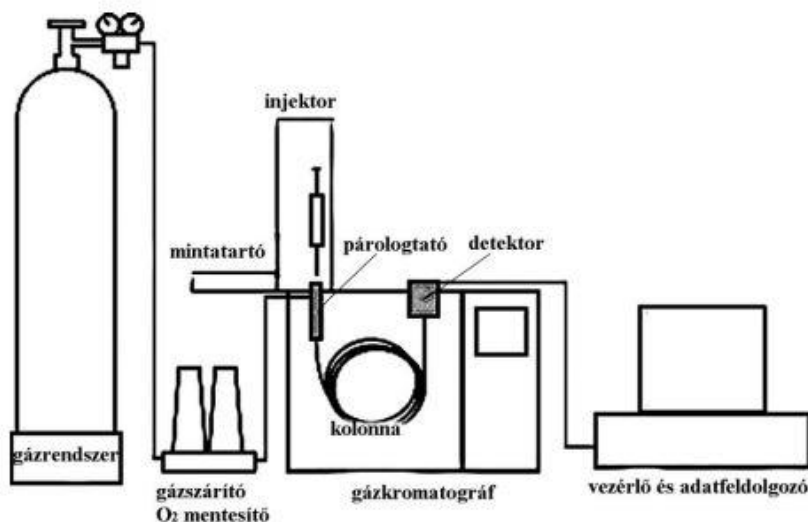
Az analitikai elválasztások leggyakrabban alkalmazott módszere a kromatográfia, amely a többfokozatú, nagyhatékonyságú, dinamikus elválasztási módszerek gyűjtőneve. Elve, hogy az elválasztandó komponensek egy állófázis és egy azon, meghatározott irányban átáramló mozgófázis (eluens) között megoszlanak, ez adja a különbséget a többi megoszláson alapuló elválasztási módszertől, mint például a folyadék-folyadék extrakciótól vagy a desztillációtól. A komponensek megkötődése az állófázison és visszajutása a mozgófázisba dinamikusan ismétlődik. A mozgófázisban a komponensek eltérő sebességgel haladnak, így egymástól elválnak. Az állófázis egy meghatározott pontján (általában a végén) detektor jelzi a komponenseket, valamilyen fizikai vagy kémiai tulajdonságuk mérésével. A detektor által előállított jel kiértékelése teszi lehetővé az elválasztott komponensek azonosítását (minőségi analízis) és mennyiségük meghatározását (kvantitatív analízis). [2-5]

A fázisok közötti anyagátmenet hajtóerejét az biztosítja, hogy a komponensek kémiai potenciálja különböző a két fázisban. Az elválasztandó minta komponensei (molekulák, vagy ionok) az állófázissal és a mozgófázissal különböző típusú és mértékű kölcsönhatásokat tudnak kialakítani, és ennek következtében az állófázisban eltérő ideig tartózkodnak (retenció). Az eltérő retenció miatt a vizsgálandó minta alkotóinak az átlagos előrehaladási sebessége különböző lesz, amely azt eredményezi, hogy az állófázist eltérő időben hagyják el. [6]

A kromatográfias módszerek többféleképpen csoportosíthatók. A mozgófázis halmazállapota alapján beszélhetünk gázkromatográfiáról vagy folyadékkromatográfiáról, a megkötődés alapjául szolgáló fizikai-kémiai folyamat szerint adszorpció (az állófázis szilárd anyag), abszorpció vagy megoszlásos (az állófázis folyadék), illetve ion (csere) kromatográfiáról. Technikai kivitelezéstől függően beszélhetünk oszlop- vagy sík- (vékonyréteg-, papír-) kromatográfiáról is. [2, 4]

A gázkromatográfia egy olyan elúciós elválasztási módszer, ahol a mozgófázis gáz, amit vivőgáznak neveznek (Ar , H_2 , He , N_2), az állófázis pedig vagy szilárd adszorbens (szilikagél, zeolit), vagy hordozón adszorbeált nem illékony folyadék (nagy molekulatömegű alkohol, glikol, szénhidrogén). [5]

A gázkromatográfia tehát bomlás nélkül gőzzé, illetve gázzá alakítható vegyületek elválasztására és analízisére szolgáló módszer. Közvetlenül a 200-300 g/mol moláris tömegű vegyületekig alkalmazható, de származékképzéssel hőérzékeny, nagyobb moláris tömegű anyagok is vizsgálhatók ezzel a mérési módszerrel. A gázkromatográfiának egyetlen nagy hátránya van, hogy a vizsgálandó mintát gáz/gőzfázisban kell az állófázisra juttatni. A mintát, amely szobahőmérsékleten gyakran folyadék, hirtelen elpárologtatva juttatják a kolonnára, melyet olyan hőmérsékleten tartanak, hogy a minta az analízis egész ideje alatt gáz- (gőz-) halmazállapotú legyen. A megfelelő elválasztáshoz állandó vivőgáz-áramlást kell fenntartani. A minta impulzusszerűen jut be a gázáramba, majd a kolonnán komponenseire válik szét. A szétválasztott komponensek a detektorba kerülnek, ahol a koncentrációjukkal arányosan közvetve elektromos jel mérhető. Egy gázkromatográf elvi felépítése az **1. ábrán** látható. [5]



1. ábra A gázkromatográf elvi felépítése. [5]

2.2 Inverz gázkromatográfia

Az inverz gázkromatográfia (IGC) esetén az inverz kifejezés arra utal, hogy -ellentétben a klasszikus analitikai gázkromatográfiával, ahol a mozgó fázisban feloldott minta-elegy összetételét határozzuk meg,- itt a mozgó fázisban oldott tesztanyag ismert, és az állófázis az ismeretlen, amelyről információt szeretnénk kapni. Az IGC pontos, gyors és megbízható módszer különféle anyagok, mint például gyógyszerek, természetes és mesterséges polimerek, élelmiszer összetevők, ásványok fizikai-kémiai tulajdonságainak meghatározására. [7]

A nem illékony anyagok tulajdonságainak inverz gázkromatográfiával történő tanulmányozása Smidsroad és Guillet munkájával kezdődött. Kutatásuk során állófázisként polimert vizsgáltak, amelyet ismert illékony anyaggal hoztak kölcsönhatásba. A vizsgálat eredményei alapján következtetéseket vontak le az állófázis fizikai és kémiai tulajdonságaira vonatkozóan [7]. A kezdeti kísérletek után gyorsan fejlődött az inverz gázkromatográfia alkalmazása az anyagtudomány területén, melynek oka a módszer egyszerűsége és felhasználóbarát alkalmazása volt. Egyszerűsége abban rejlik, hogy elegendő hozzá egy gázkromatográf, illetve egy töltött oszlop, amin folyamatosan inert gáz áramlik keresztül.

Az Agilent 6890 típusú gázkromatográf átalakításával (SMS Ltd.) készült berendezés volt a világ első kereskedelmi forgalomban kapható inverz gázkromatográfiás készüléke, mely fényképe a **2. ábrán** látható [8]. Ezt megelőzően csak „háziilag” összeállított készülékeket alkalmaztak az inverz gázkromatográfiás mérésekhez, amelyek még manuális vagy félautomata injektálási rendszerrel rendelkeztek. A hátránya az egyedi összeállítású készülékeknek az volt, hogy a mérési adatokból számolt eredmények gyakran ellentmondásosak voltak a szakirodalomban. Ez abból következett, hogy a berendezések módszertana, kialakítása, a minta előkészítése eltért egymástól, illetve az egyéni operátori készség is befolyást gyakorolt az eredményekre. [9]



2. ábra Agilent 6890 GC felületi mérő rendszerrel (SMS).

Az átalakított Agilent 6890 inverz gázkromatográf az általam használt, -SEA (Surface Energy Analyzer) elnevezésű-, második generációs inverz gázkromatográf prototípusa volt. Ezen berendezés már korszerű áramlásszabályozó rendszerrel van felszerelve, különböző, kontrollált nedvesség tartalom mellett is lehet vele mérni, illetve a korábbi egyedi készülékekhez képest, nagyban növekedett a vizsgálatok pontossága és reprodukálhatósága az automata injektálási rendszerének köszönhetően. A készülékben mind termikus vezetőképességi detektor (TCD), mind lángionizációs detektor (FID) segítségével végezhetőek mérések. [8]

A SEA készülék második generációs inverz gázkromatográf, így a korábbi berendezéshez képest számos előnnyel rendelkezik. Egyik legfontosabb újdonsága, hogy az injektálás az oldószer térben kialakuló gázfázisból teljesen automatikusan történik, pontosabb mintakoncentráció érték megadása mellett, ezáltal reprodukálhatóbbá teszi az egyes méréseket. A korábbi 9 oldószer tartály helyett már 12 darab termikusan (32 °C hőmérsékletre) szabályozott tartály van a készülékbe szerelve. Másik előnye a berendezésnek a kompakt kialakítása, melynek következtében az egyes készülékegységek közel helyezkednek el egymáshoz (ezeket a 3.1. fejezetben ismertetem részletesen).

Napjainkban egyre több publikáció jelenik meg, amely szilárd anyagok felületi tulajdonságainak inverz gázkromatográffal történő meghatározásával foglalkozik. A felületi energia analizátort számos területen alkalmazzák a különféle anyagok felületi energetikai tulajdonságainak meghatározására, többek között: gyógyszerek, kozmetikai és testápolási termékek, élelmiszerek és összetevőik, ásványi anyagok, szén, építési anyagok, aromák és

parfümök, természetes és mesterséges rostok, biopolimerek, bevonatok és vékonyrétegek, hordozós katalizátorok, polimerek, töltőanyagok és kompozitok vizsgálatánál. [10]

Az inverz gázkromatográfiás módszer alkalmas biológiai felületek energetikai tulajdonságainak meghatározására is. Egy 2011-ben megjelent publikációban [11] inverz gázkromatográfiás módszerrel vizsgálták a szintetikusan előállított, illetve a természetes hidroxiapatitokat, vagyis csontokat. Céljuk a felületi energia meghatározása és összehasonlítása volt. A vizsgálat eredményeként megállapították, hogy a szintetikus anyaghoz képest a szivacsos szarvasmarhacsont esetén a felületi energia nagyobb értékét a szennyeződések okozzák. A természetes apatit esetén a felület heterogenitása és a felület szerkezete következtében nagyobb a sejtek, illetve fehérjék tapadása, adhézis energiája. Az IGC tehát alkalmas arra, hogy tanulmányozza a lehetséges felületmódosító stratégiákat a szintetikus apatitok esetén is, annak érdekében, hogy természetes csontok anyagaihoz hasonló tulajdonságokat érjenek el.

Cordeiro [12] két különböző szemcséjű bentonit (agyag) minta felületi energetikai tulajdonságait vizsgálta inverz gázkromatográfia módszerével. Ennek segítségével meghatározta a minták felületi energiájának diszperziós komponensét, a sav-bázis jellegüket, a felületük heterogenitását, szorpciós izotermákat, BET felületüket, illetve az adszorpciós hő. Ebből is látható, hogy az inverz gázkromatográfiai mérések eredményeiképp gyors, pontos és részletes képet kaphatunk egy adott anyag felületi tulajdonságairól. A bentonit minták vizsgálatának eredményeképp megállapították, hogy a finomabb szemcséjű minta alkalmazása előnyösebb a bőrgyógyászatban és a kozmetika iparban a nagyobb adszorpciós tulajdonságainak köszönhetően.

Az IGC helyi vonatkozása

A Pannon Egyetem (korábbi nevén Veszprémi, illetve Vegyipar Egyetem) Mérnöki karának Fizikai Kémiai Tanszékén már az 1950-es évektől folytak alkalmazott kutatások a gázkromatográfia ipari célú alkalmazására. 1956-62 között a MÁFKI-val közösen intenzív kutatómunka folyt a folyamatos gázkromatográfia elmélete és ipari felhasználása területén Benedek Pál akadémikus tanszékvezető, egyetemi tanár vezetésével. Ebben az időszakban több jelentős eredményt értek el például a hiperszorpció vizsgálata során, illetve matematikai modelleket dolgoztak ki fix és mobil ágyas adszorberekre, hiperszorberekre is.

1960-as évek közepétől Ratkovics Ferenc tanszékvezető egyetemi tanár gőz-folyadék és asszociációs egyensúlyok mérésére eredményesen alkalmazta a gázkromatográfiát. Ezt követően az 1980-as években Liszi János tanszékvezető egyetemi tanár vezetésével az oldási folyamatok termodinamikai jellemzőinek a meghatározására alkalmazták. Már az 1990-es évek közepétől használták az oldott anyag és az oldószer-molekulák közötti kvázi zavartalan intermolekuláris kölcsönhatások gyors és pontos mérésére, ennek oka a közel végtelen hígítású körülmények. Amikor Kováts Ervin akadémikus kutató professzor bekapcsolódott a tanszék munkájába a Lausanne-i Műszaki Egyetem (École Polytechnique Fédérale de Lausanne) világhírűvé vált Műszaki Kémiai Laboratóriumának (Laboratoire de Chimie Technique) teljes gázkromatográfiás eszközparkja a Veszprémi Egyetemre került, ahol a Fizikai Kémia Tanszéken Dallos András docens vezetésével 1995-ben kialakítottak egy gázkromatográfiás kutató laboratóriumot, ami elősegítette a gáz-folyadék és a szilárd-folyadék kromatográfiás kutatásokat az egyetemen.

A töltött és kapilláris oszlopos gázkromatográfiás termodinamikai kutatások 1995 óta a Pro Arte Chimica Helveto-Pannonica Alapítvány, az OTKA (T035220) és az Ipar a Veszprémi Mérnökképzésért Alapítvány támogatásával, hazai és nemzetközi kooperációban folytak. A kutatások célja az illatanyagok különböző mátrixokkal történő kölcsönhatásainak és fázisegyensúlyi jellemzőinek becslése az egyes intermolekuláris kölcsönhatásokat reprezentáló gázkromatográfiás mérési adatok alapján.

2007 óta a Fizikai Kémia Intézeti Tanszéken már CP9000 típusú inverz gázkromatográfval folytak mérések. Majd 2010-től már egy második generációs felületi analizátorral (SMS SEA) történnek a különböző minták (agyagásvány, zeolit, kompozit-alkotók) felületi energetikai tulajdonságainak meghatározásai.

2.3 Montmorillonit

Az agyagásványok, mint például a montmorillonit, felhasználása széleskörű az iparban. Alkalmazzák többek között nanokompozitokban, katalizátorként, fotokémiai reakciók reagensként, illetve adszorbensként is [13]. A montmorillonit sokrétű felhasználásának oka többek között a kémiai és fizikai módosíthatóságuk, mely segítségével az igényeknek megfelelően javíthatók az anyag felületi jellemzői.

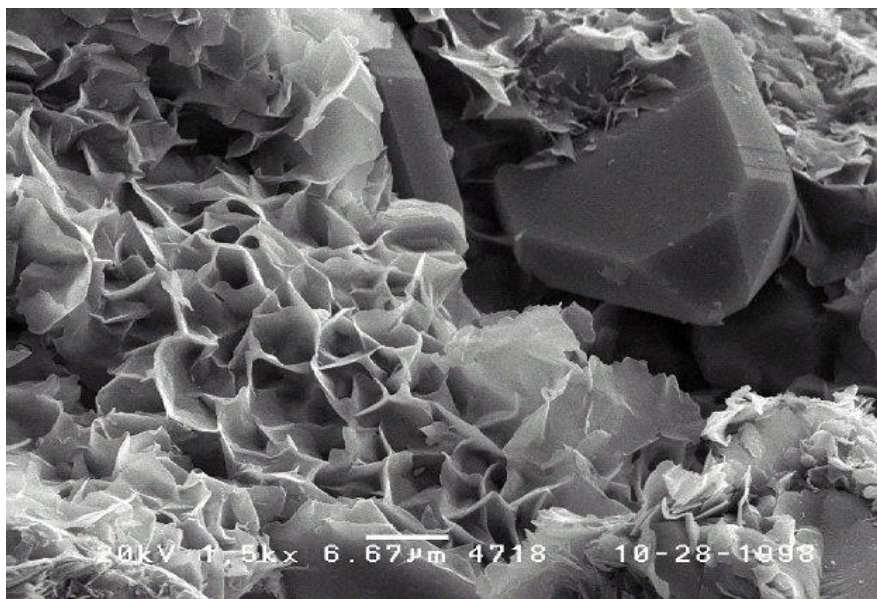
A montmorillonit agyag nevét a városról kapta, ahol először felfedezték (Montmorillon), vulkáni eredetű kőzet, melyre a tengerben rakódott le az üledék. Az egyik legjobb minőségű

agyagnak tartják világszerte [14]. Értéke attól jelentős, hogy ebben az agyagban kolloid formában vannak jelen az ásványi anyagok, azaz sokkal kisebb egységekben, mint bármely más agyagban. Az egyes rétegek olyan ionokat tartalmaznak, melyek meglehetősen lazán kapcsolódnak egymáshoz és könnyen kicserélhetők, ezért a savas toxinok mellett képes magához kötni, más, mérgező vegyületeket is. Ennélfogva méregtelenítésre is kiválóan használható, illetve a montmorillonit agyagot korábban arra is használták, hogy sörből, borból, likőrökből és más hasonló élelmiszeripari termékből kivonják a kolloidális szennyezőanyagokat, amelyek az italok zavarosságát, kellemetlen ízét és szagát okozzák. [15]

Az ipari szennyvizek toxikus szennyezőanyagainak eltávolítása kihívások elé állítja a világot, ezért is egyre nagyobb az innovatív adszorbens anyagok iránt az érdeklődés. Ezen a területen a montmorillonit előtérbe kerül kedvező tulajdonságai miatt, mint például a nagy kationcserélő kapacitása, duzzadási hajlama, nagy felülete, illetve természetben való gyakori előfordulása következtében. Ezzel szemben hátrányt jelent hidrofíl tulajdonsága, de ez kiküszöbölhető, ha a szervetlen kationt (Na^+) szerves kationra cseréljük, aminek következtében az adszorpciós tulajdonsága módosul, és vizek tisztítására is alkalmassá válik. Mindezeknek köszönhetően a kutatók körében előtérbe került felhasználási lehetőségeinek és módosíthatóságának vizsgálata, tanulmányozása.[13, 16, 1]

Az egyik, napjainkban igen elterjedté vált tudományterület a nanokompozit technológia, ugyanis a nanokompozitok kedvező tulajdonságokat biztosítanak különböző termékek esetén, például javítják a mechanikai, termikus és elektromos tulajdonságokat, a záró képességet, nagymértékben csökkentik az éghetőséget, miközben a transzparens tulajdonságok nem változnak akár egy nagyságrenddel kisebb töltőanyag tartalom mellett sem. Nanokompozit mátrix-alapanyagként nagymértékben alkalmaznak montmorillonitot. A hagyományos polimer kompozitok többségében nem számíthatunk a mechanikai és termikus jellemzők javulására, csak abban az esetben, mikor a mátrix és az erősítő fázis között erős kölcsönhatás alakul ki. Ennek következtében nagy jelentősége van a határfelületi kölcsönhatásoknak a nanokompozitok esetében. A rétegszilikátokat tartalmazó nanokompozitok előállításánál legfontosabb feladatok a rétegek delaminációjának elősegítése és a szilikát-polimer határfelületi kölcsönhatás javítása. Ezen problémák megoldhatók a rétegszilikátok szerves anyagokkal történő módosításával, ami az általam vizsgált mintákra is igaz, hiszen a benne lévő rétegek viszonylag gyenge van der Waals erőkkal kapcsolódnak egymáshoz. A rétegek közötti kationok ioncsere reakcióban nagyméretű szerves kationokra cserélhetőek, organofil

jellemzőket adva a montmorillonitnak. A módosítás során a molekula nagy méretének hatására nő a szilikát rétegek közötti távolság, ezáltal is elősegítve azok delaminálódását. [17] A 3. ábrán egy SEM felvétel látható a montmorillonit belsejéről.



3. ábra SEM felvétel a montmorillonit belsejéről. [18]

Az általam vizsgált minták (3 db) egy kezeletlen és két különböző koncentrációban módosított montmorillonit agyagásvány volt. A kezeletlen anyag a Sigma Aldrich által forgalmazott Na-montmorillonit. A kezelt mintákat ezen anyag hexadeciltrimetil-ammonium-bromiddal (HDTMA) történt kationcseréjével állították elő. Az 1.0 CEC HDTMA nevű minta esetén a montmorillonit kationcserélő kapacitásához képest egyenlő arányban adagoltak kation aktív anyagot, míg a 2.0 CEC HDTMA nevű minta esetén a kation cserét ennek az értéknek a kétszeresével végezték el. A mintákról készült fénykép a 4. ábrán látható a felsorolás sorrendjében.



4. ábra A vizsgált Na-montmorillonit, 1.CEC HDTMA, 2.0 HDTMA minták.

2.4 Az eredmények kiértékelésének elméleti háttere

A mérési eredmények feldolgozása során első lépésben a nettó retenciós térfogatot határoztam meg a kromatogramok, a holt-térfogat, illetve az elinjektált anyagok retenciós térfogatainak segítségével (**1. egyenlet**). A retenciós térfogatok kiszámításához a retenciós időt a csúcsok tömegközéppontja alapján határoztam meg, mivel az egyes kromatogram-csúcsok nem voltak szimmetrikusak. Az adott injektált anyag mért standard retenciós térfogatértékét korrigáltam a nyomás és hőmérséklet aktuális értékeivel 2. és 3. összefüggések alapján. [12]

$$V_N = V_R^0 - V_d^0 \quad (1)$$

ahol V_N a korrigált nettó retenciós térfogat [ml/g]

V_R^0 az adott injektált teszt-anyag mért retenciós térfogata [ml/g]

V_d^0 az inert gázminta holttérfogata [ml/g].

$$V_R^0 = \frac{j}{m} F t_R \frac{T}{273,15} \quad (2)$$

ahol j a nyomás korrekciós James faktor (**3. egyenlet**)

m a minta tömege [mg]

F az áramlási sebesség (1 atm, 273,15 K) [ml/perc]

t_R az oldószer retenciós ideje [perc]

T az oszlop hőmérséklete [K].

$$j = \frac{3}{2} \left[\frac{\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^2 - 1}{\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^3 - 1} \right] \quad (3)$$

ahol p_i belépő nyomás az oszlopfejnél [Pa]

p_o a vivőgáz kilépő nyomása az oszlop végén (légköri nyomás) [Pa].

Az adszorbens-adszorbátum kölcsönhatása határfelületi adhézio kialakulásához vezet. Amikor a kölcsönhatás kialakításában csak másodrendű kötőerők vesznek részt, akkor a reverzibilis adhézios munkával lehet jellemezni a határfelületi kölcsönhatás erősségét. [19]

Fowkes szerint az adhéziós munka, illetve a felületi energia is két komponensre bontható (**4-5 egyenlet**), egy diszperziós és egy specifikus részre. A diszperziós komponens - más néven Lifsic-van der Waals kölcsönhatás - magába foglalja a London, Debye és Keesom erőket, míg a specifikus komponensre a Lewis féle sav-bázis kölcsönhatások vannak hatással. [20]

$$W_A = W_A^d + W_A^{ab} \quad (4)$$

ahol W_A az adhéziós munka [J]

W_A^d az adhéziós munka diszperziós komponense [J]

W_A^{ab} az adhéziós munka specifikus komponense [J].

illetve

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{ab} \quad (5)$$

ahol γ_s a felületi energia [mJ/m²]

γ_s^d a felületi energia diszperziós komponense [mJ/m²]

γ_s^{ab} a felületi energia specifikus komponense [mJ/m²].

Ennek eredményeként az adszorpciós szabadentalpia-változása, az elinjektált minta természetétől függően, poláris és nem poláris kölcsönhatások eredménye.[19]

$$\Delta G_a = \Delta G_a^d + \Delta G_a^{ab} \quad (6)$$

ahol ΔG_a az adszorpciós szabadentalpia-változás [kJ/mol]

ΔG_a^d az adszorpciós szabadentalpia-változás diszperziós komponense [kJ/mol]

ΔG_a^{ab} az adszorpciós szabadentalpia-változás specifikus komponense [kJ/mol].

A felületi energia diszperziós komponense

A felületi energia diszperziós komponensének meghatározása több módszerrel is lehetséges, munkám során a Schultz és Dorris-Gray módszereket alkalmaztam.

Schultz módszer

A Schultz módszer lényege, hogy n-alkán sort (legalább három tesztanyagot) végtelen hígításban elinjektáljunk a szilárd mintára. Mivel ezek nem poláris oldószerek, csak diszperziós erőkkel alakítanak ki kölcsönhatásokat a szilárd fázissal, így az adszorpciós szabadentalpia-változás csak a diszperziós kölcsönhatásból áll ($\Delta G_a = \Delta G_a^d$). A végtelen hígítás következtében

pedig a tesztanyagok között kialakuló kölcsönhatások elhanyagolhatóak. Így az adszorpciós szabadentalpia-változás diszperziós komponense meghatározható a **7. egyenlettel**. [21]

$$\Delta G_a = \Delta G_a^d = RT \ln V_N + C \quad (7)$$

ahol R az egyetemes gázállandó [8,314 J/(mol K)]

T a mérési hőmérséklet [K]

C konstans, ami a referencia állapottól függ.

Az adszorpciós szabadentalpia-változás (ΔG_a) egyenesen arányos az apoláris anyagok adhézión munkájával (W_a) (**8. egyenlet**). [21]

$$-\Delta G_a = N_A \cdot a \cdot W_a \quad (8)$$

ahol N_A az Avogadro szám [6,022·10²³ mol⁻¹]

a a tesztanyag molekulájának keresztmetszete [m²].

Az apoláris anyagok adhézión munkája (W_a^d) kiszámolható a szilárd fázis diszperziós felületi energiájának (γ_s^d) és az oldószer felületi feszültségének diszperziós komponensének értékéből (γ_l^d) (**9. egyenlet**). [21]

$$W_a = W_a^d = 2 \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} \quad (9)$$

A **7-9. egyenletek** alapján a szilárd fázis felületi energiájának diszperziós komponense a **10. egyenlettel** számolható. [21]

$$\gamma_s^d = \frac{1}{4 \cdot \gamma_l^d} \left(\frac{RT \ln V_N}{N_A \cdot a} \right)^2 \quad (10)$$

Dorris-Gray módszer

A Dorris-Gray módszer szerint ideális gázfázis, illetve ideális adszorbens esetén az adszorpció nem függ az alkán szénlánc hosszától. A módszer a metilén csoport helyigényét (a_{CH_2}) azonosnak tekinti az alkán szénláncában. A Dorris-Gray módszer alapján egy metilén csoport adszorpciós szabadentalpia-változása (ΔG^{CH_2}) meghatározható annak az egyenesnek a meredekségéből, amit úgy kapunk, hogy a n-alkánok adszorpciós szabadentalpia-változását ábrázoljuk a szénatomszám függvényében. [20]

$$\Delta G^{CH_2} = -RT \cdot \ln \left(\frac{V_{N,n+1}}{V_{N,n}} \right) \quad (11)$$

ahol $V_{N,n+1}$ és $V_{N,n}$ a n-alkánok korrigált nettó retenciós térfogata.

A szilárd fázis és a metilén csoport kölcsönhatása a **12. egyenlettel** írható le. [21]

$$W_a = W_a^d = W_a^{CH_2} = 2 \sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_{CH_2}} \quad (12)$$

A metilén csoport felületi energiája hőmérsékletfüggő a **13. egyenlet** alapján. [21]

$$\gamma_{CH_2} = 35,6 + 0,058 \cdot (293 - T) \quad (13)$$

Egy metilén csoport adszorpciós szabadentalpia-változása kapcsolatba hozható az apoláris teszt anyagok adhézión munkájával. [21]

$$-\Delta G^{CH_2} = N_A \cdot a_{CH_2} \cdot W_a^{CH_2} \quad (14)$$

A **12.** és a **14. egyenleteket** összevetve kapjuk meg a **15. egyenletet**, ami átrendezve megadja a szilárd fázis felületi energiájának (γ_S^d) meghatározásához szükséges összefüggést (**16. egyenlet**). A szilárd fázis felületi energiájának diszperziós komponensét a metilén csoport határozza meg és az adott mérési hőmérséklettel korrigálni kell. [21]

$$-\Delta G^{CH_2} = N_A \cdot a_{CH_2} \cdot 2 \sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_{CH_2}} \quad (15)$$

$$\gamma_S^d = \frac{1}{4 \cdot \gamma_{CH_2}} \left(\frac{-\Delta G^{CH_2}}{N_A \cdot a_{CH_2}} \right)^2 = \frac{1}{4 \cdot \gamma_{CH_2}} \left(\frac{RT \cdot \ln \left(\frac{V_{N,n+1}}{V_{N,n}} \right)}{N_A \cdot a_{CH_2}} \right)^2 \quad (16)$$

Elmondható tehát, hogy a Dorris-Gray módszerrel kapott felületi energia kevésbé függ a mérés hőmérsékletétől, mint a Schultz módszerrel kapott érték, hiszen az utóbbi bemenő paraméterei nem hőmérsékletfüggők.

A felületi energia specifikus komponense, sav-bázis állandók

Ha a szilárd fázissal a poláris tesztanyagok specifikus kölcsönhatással reagálnak, akkor az adszorpciós szabadentalpia-változás értékét a szabadentalpia-változás specifikus komponense (ΔG_a^{ab}) is befolyásolja, ami a **17. egyenlet** segítségével számolható. [19]

$$-\Delta G_a^{ab} = -(\Delta G_a - \Delta G_a^d) = RT \cdot \ln \left(\frac{V_N}{V_{N,ref}} \right) \quad (17)$$

ahol V_N a poláris tesztanyag korrigált nettó retenciós térfogata [ml/g]

$V_{N,ref}$ az a nettó retenciós térfogat [ml/g], amit akkor mérnénk, ha csak diszperziós kölcsönhatásba lépne a tesztanyag.

A szabadentalpia-változás specifikus komponensének meghatározására számos elmélet született, de mindegyik módszer alapja azonos. A n-alkánok retenciós idejéből számított $RT \ln V_N$ értékeket ábrázolva az alkánok diszperziós kölcsönhatási potenciáljának függvényében, egy egyenest kapunk. A ΔG_a^{ab} értékét az adott poláris tesztanyagra meghatározott $RT \ln V_N$ értékek ezen egyenestől mérhető ordináta távolsága adja meg. [19]

Az alkánok diszperziós kölcsönhatási potenciálja a molekuláris jellemzők függvénye, Schultz módszer esetén $\left(a \cdot \sqrt{\gamma_l^d} \right)$, a polarizációs módszer esetén viszont a moláris polarizáció a független változó. Utóbbit a 18. összefüggéssel számoljunk, a képletben a tesztanyagokra jellemző konstans értékek találhatók. [19-20]

$$P_D = \frac{MW(r^2 - 1)}{\rho_l(r^2 + 2)} \quad (18)$$

ahol MW az adott tesztanyag molekula tömege [g/mol]

r az adott tesztanyag törésmutatója (20 °C) [1]

ρ_l az adott tesztanyag sűrűsége [g/cm³]

A specifikus kölcsönhatáshoz rendelhető adszorpciós entalpia-változás (ΔH_a^{ab}) meghatározható a különböző hőmérsékleteken mért ΔG_a^{ab} értékek segítségével, a közöttük lévő összefüggést a **19. egyenlet** írja le. [19]

$$\Delta G_a^{ab} = \Delta H_a^{ab} - T\Delta S_a^{ab} \quad (19)$$

ahol ΔH_a^{ab} a sav-bázis kölcsönhatáshoz rendelhető moláris entalpia-változás

ΔS_a^{ab} a sav-bázis kölcsönhatáshoz rendelhető entrópia-változás.

Ennek következtében a $\Delta G_a^{ab}/T$ -t az $1/T$ függvényében ábrázolva az egyenes meredekségéből a moláris entalpia-változás meghatározható. [19]

A specifikus komponens sav-bázis jellegének meghatározására különféle elméletek vannak, mint például van Oss, Gutmann, Drago, Fowkes elméletek. A sav-bázis paraméterek meghatározásához az irodalomban a Gutmann elméletet alkalmazzák legtöbb esetben, ennek oka, hogy az elmélettel vizsgált felület sav-bázis jellegét egységdimenziójú számokkal írja le, aminek köszönhetően pontosabb a sav, illetve bázikus jelleg összehasonlítása. [22]

A Gutmann elmélet lényege, hogy az adszorbens sav- és bázisállandói (K_A, K_B) meghatározhatóak az elinjektált poláris tesztanyagok akceptor és donor számainak (DN, AN) valamint a specifikus adszorpciós szabadentalpia-változás ΔH_a^{ab} ismeretében. Ábrázoljuk a $\Delta H_a^{ab}/AN^*$ -t a DN/AN^* függvényében, ahol az AN^* a van der Waals adalékkal korrigált akceptor szám. A mérési pontokra egy egyenest illesztünk, a Gutmann egyenletet (**20. egyenlet**), így a K_A, K_B értékek meghatározhatók. [19, 23]

$$\frac{\Delta H_a^{ab}}{AN^*} = K_A \frac{DN}{AN^*} + K_B \quad (20)$$

3. Kísérleti rész

Kísérleti munkámat a Pannon Egyetem Fizikai Kémiai Intézeti Tanszék laboratóriumában végeztem.

3.1 Készülék

A minták felületi energetikai tulajdonságainak meghatározásához láng ionizációs detektorral felszerelt, második generációs inverz gázkromatográfot alkalmaztam. A kompakt készülékben az oszloptér és az oldószer tartályok egy egységbe építve könnyen hozzáférhetőek, és így a berendezés is kisebb helyigényű. A készülék az **5. ábrán** látható. Az inverz gázkromatográf legnagyobb előnye az egyedi, gázfázisú tesztanyag injektálási mód, amely már teljes mértékben automatizált. Ezzel a módszerrel az injektált tesztanyagok mennyisége széles tartományban változtatható, és pontos koncentráció érték érhető el vele, ezzel a felületi energetikai tulajdonságok még korrektebb meghatározását teszi lehetővé.

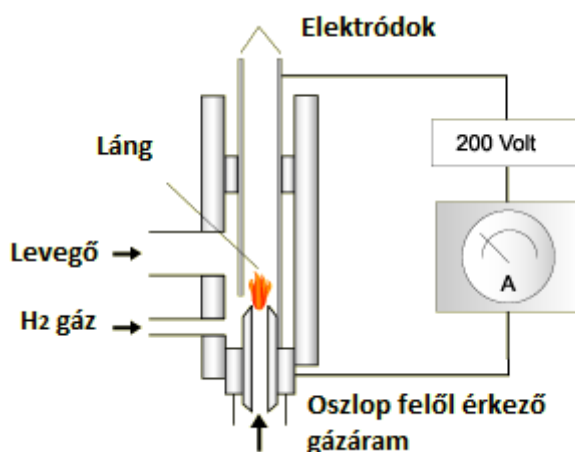


5. ábra SEA készülék

A SEA-ban 12 oldószer tartály található, amelyek hőmérsékletét állandó értéken, 32 °C termosztálja, így biztosítva a tesztanyagok számára a megfelelő gőz-folyadék egyensúlyt. Az

injektálás közvetlenül az oldószertartályok feletti gőzfázisokból történik speciális szelepek segítségével.

A készülék lángionizációs detektorral (FID) van felszerelve, mely működési elvét a **6. ábra** szemlélteti. Az oszlopból kilépő tesztanyag hidrogénnel keveredve elég a levegőben. A lángban a tesztanyagból ionok képződnek, amelyek belépnek a két elektród közé, és csökkenti a köztük lévő gáztér ellenállását, így megnő az elektródokon keresztül haladó áram, aminek következtében a kollektorra jutva a detektorba eluálódó anyagmennyiséggel arányos ionáramot eredményeznek. [4, 24]

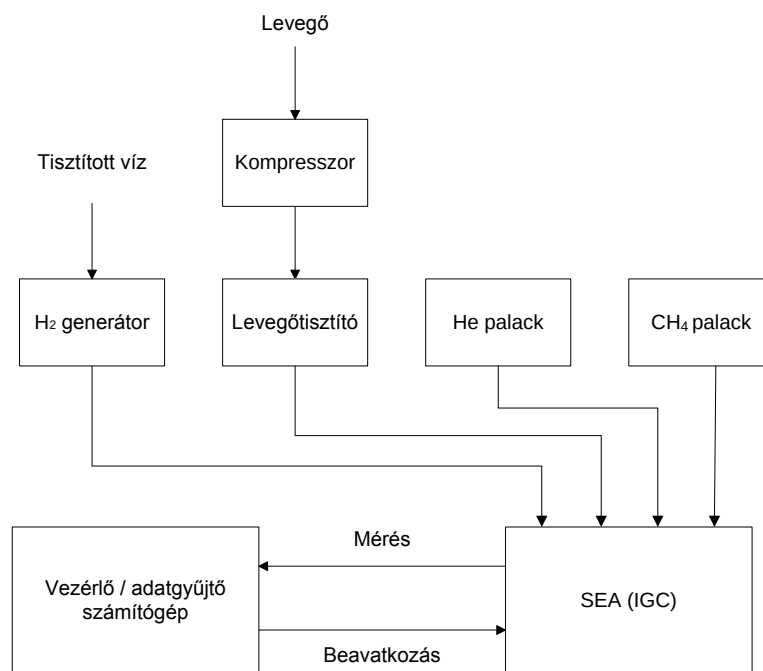


6. ábra FID detektor

A SEA kolonnaterében két kolonna (üvegoszlop) számára van kialakítva hely, melynek köszönhetően beavatkozás nélkül egymás után akár két különböző minta is mérhető. A kolonna-termosztát 20 és 150 °C közötti hőmérsékletet tud biztosítani a mérések során, egymást követően közvetlenül akár több hőmérsékleten is indítható mérés. [25]

A berendezés működtetése a Cirrus SEA Control szoftveren keresztül, a mérési adatok kiértékelése a Cirrus Plus szoftver segítségével történik. A készülék kialakítása lehetővé teszi, hogy akár kontrollált relatív nedvesség tartalom mellett vizsgáljunk mintákat. A későbbiek során tervezem hasonló, adott relatív nedvesség tartalom melletti mérések elvégzését.

A laborban kialakított rendszer struktúráját a **7. ábra** szemlélteti. A szükséges levegőt levegőtisztítón átvezetve egy kompresszor biztosítja. A detektorban az égéshez a 99.9995 % tisztaságú hidrogént a Peak Scientific Kft. által forgalmazott PH200 típusú hidrogén generátor biztosítja, vivőgázként pedig a Messer Hungarogáz Kft. által forgalmazott 99,999 % tisztaságú héliumot használtam.



7. ábra A laborban kialakított IGC-SEA mérési struktúra.

3.2 Mérés menete

Minden mérés oszlop töltésével kezdődött, amiket a Pannon Egyetem üvegtechnikusa látott el megfelelő üvegfrittel (ROBU). Munkám során G4-es frittel ellátott, 30 cm hosszú, 3 mm belső átmérőjű oszlopokat használtam. A töltés során a mintát két 1 cm hosszú szilanizált üveggyapot réteg közé raktam, annak érdekében, hogy megakadályozzam a készülék elszennyeződését, a fritt betömörödését a mintával. A betöltött minta tömegét a BET felületek alapján határoztam meg úgy, hogy az adszorbeálódott anyagok véges időn belül deszorbeálódjanak. Ennek alapján az oszlopba töltött minta tömegek 60-110 mg-os tartományon belül estek. A mérést követően az oszlop tisztítása vízszugárszivattyú segítségével történt, először mosószeres vízzel, csapvízzel, desztillált vízzel, végül acetonnal a vízcseppek gyors eltávolítása végett, majd ezt követően szárító szekrénybe kerültek, ahol minimum két órán át 105 °C hőmérsékleten száradtak. Az oszlop szobahőmérsékletre való hűlése után kezdődhetett az oszlop töltése.

A SEA kontrol szoftverében első lépésként megadtam az oszlop és az oszlopba töltött minta tulajdonságait, mint például az oszlop belső átmérője, a minta tömege, sűrűsége, BET felülete, minta jellege (szerves/szervetlen, részecske átmérő mikro/nano/szemcsés). Ezt követően megírtam az adott oszlopra a mérési módszert. Minden mintát négy mérési hőmérsékleten, 70, 90, 110 és 130 °C-on vizsgáltam. A méréseknél egységes célzott borítottság (**21. összefüggés**) értéket 0,1-nek választottam, ez volt az a legkisebb érték, ahol mind a négy hőmérsékleten

viszonylag rövid időn belül adszorbeálódtak, majd deszorbeálódtak a tesztanyagok. A minimális koncentrációban, vagyis a nagy hígításban történő mérés azért lényeges, mert így megakadályozható, hogy a tesztanyag molekulái egymással is kölcsönhatásba lépjenek, ezáltal pontosabb képet kaphatunk az adszorbens felületére vonatkozóan. A borítottság értéket a készülék szoftvere úgy számolja, hogy az adszorbeálódott molekulák számát (n) elosztja az egyszeres felületi borítottsághoz szükséges molekulák számával (n_m), amit a BET felület segítségével a **21. egyenlet** alapján számol.

$$n_m = \frac{(SSA)(m)}{(X_{sect})(N_A)} \quad (21)$$

ahol SSA a BET felület [m^2/g]

m az oszlopba töltött minta tömege [mg]

N_A az Avogadro szám [$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$]

X_{sect} a tesztvegyület molekulájának keresztmetszete [m^2].

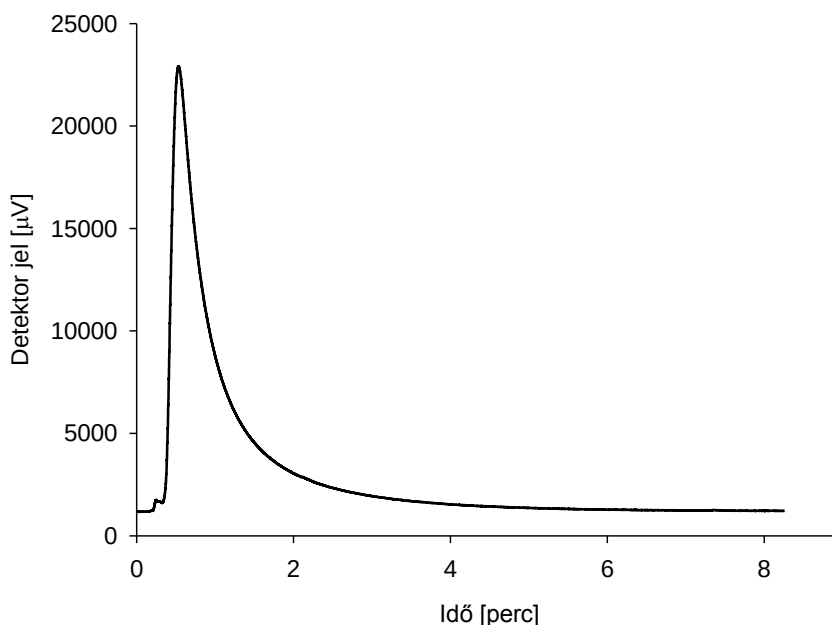
A mérések során minden minta esetén ugyanazokat a tesztanyagokat használtam apolárisként hexánt, heptánt, oktánt és polárisként etanolt, etil-acetátot, acetonitrilt, kloroformot, diklórmétánt. A mérési módszerben megadtam az egyes anyagok esetén a mérési időt, a célzott borítottság értéket, a detektor érzékenységet. Továbbá meg kellett határozni a mérési hőmérsékletet és az áramlási sebességet. Minden mérés előtt a mintát az adott mérési körülmények között 60 percen át kondicionáltam, azért hogy az esetlegesen megkötődött anyagokat eltávolítsam a mintáról. Ezt követően történt a holtidő meghatározásához szükséges metán injektálása, ami a mérés végén megismétlődött. A különböző anyagok injektálása között a készülék 20 percen keresztül 30 ml/perc hélium gázárammal tisztította a vezetékeket.

3.3 Eredmények

A mérési eredményeket kiértékelve a korábban bemutatott számolási módszerekkel meghatároztam az egyes montmorillonit minták felületi energiájának diszperziós komponens értékeit és az adszorpciós szabadentalpia-változás specifikus komponens értékeit adott hőmérsékleten, valamint a moláris entalpia-változás értékeit, illetve a sav- és bázis-állandókat.

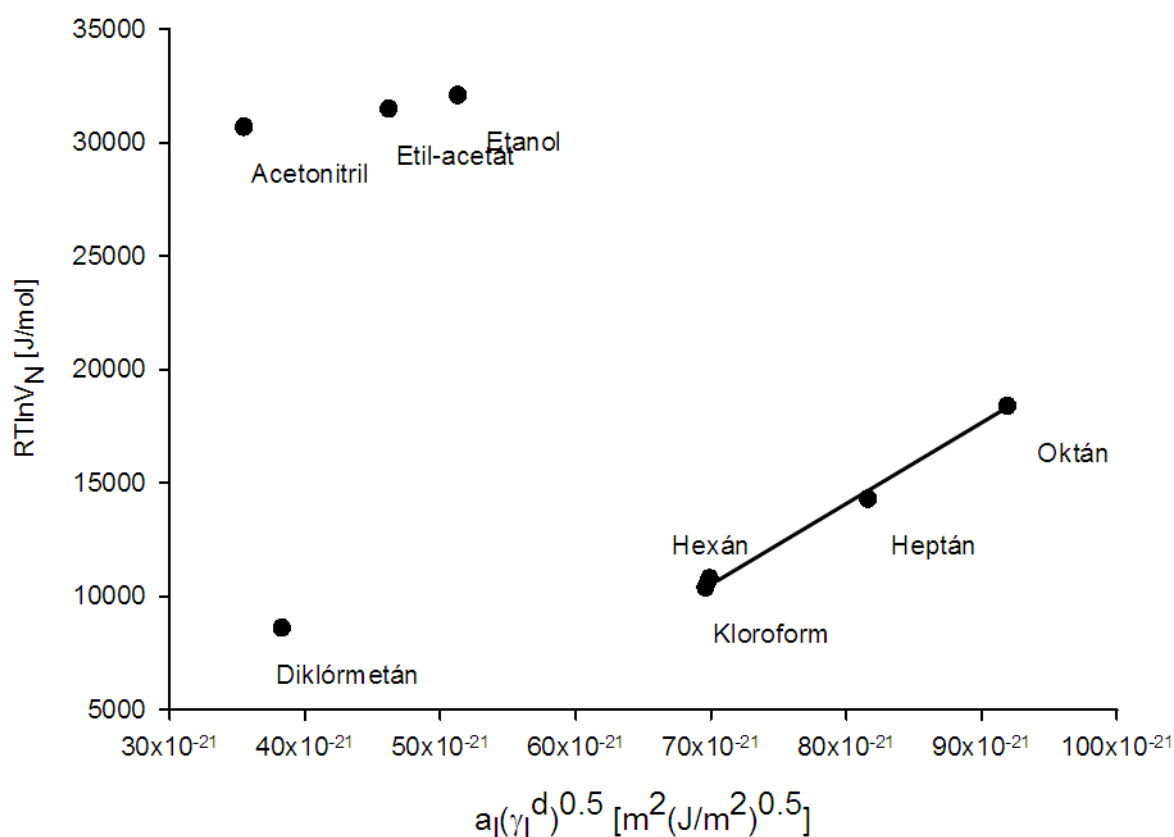
Mindhárom montmorillonit minta felületi energiáját négy hőmérsékleten mértem meg. Az adatok kiértékelésének folyamatát a kezeletlen mintán mutatom be, a kezelt minták esetén már csak a végső eredményeket ismertetem.

Első lépésként a holtidő meghatározásához az elinjektált metán retenciós idejét, illetve retenciós térfogatát határoztam meg. Ezt követően tesztanyagonként a tömegközéppontok alapján meghatároztam a retenciós időket (aszimmetrikus kromatogram, **8. ábra**). Az **1-3. egyenletek** alapján a retenciós időkből, valamint az oszlopból kilépő áramlási sebességből, a nyomásesésből, a minta tömegéből és a mérési hőmérsékletből megkaptam a korrigált nettó retenciós térfogatot.



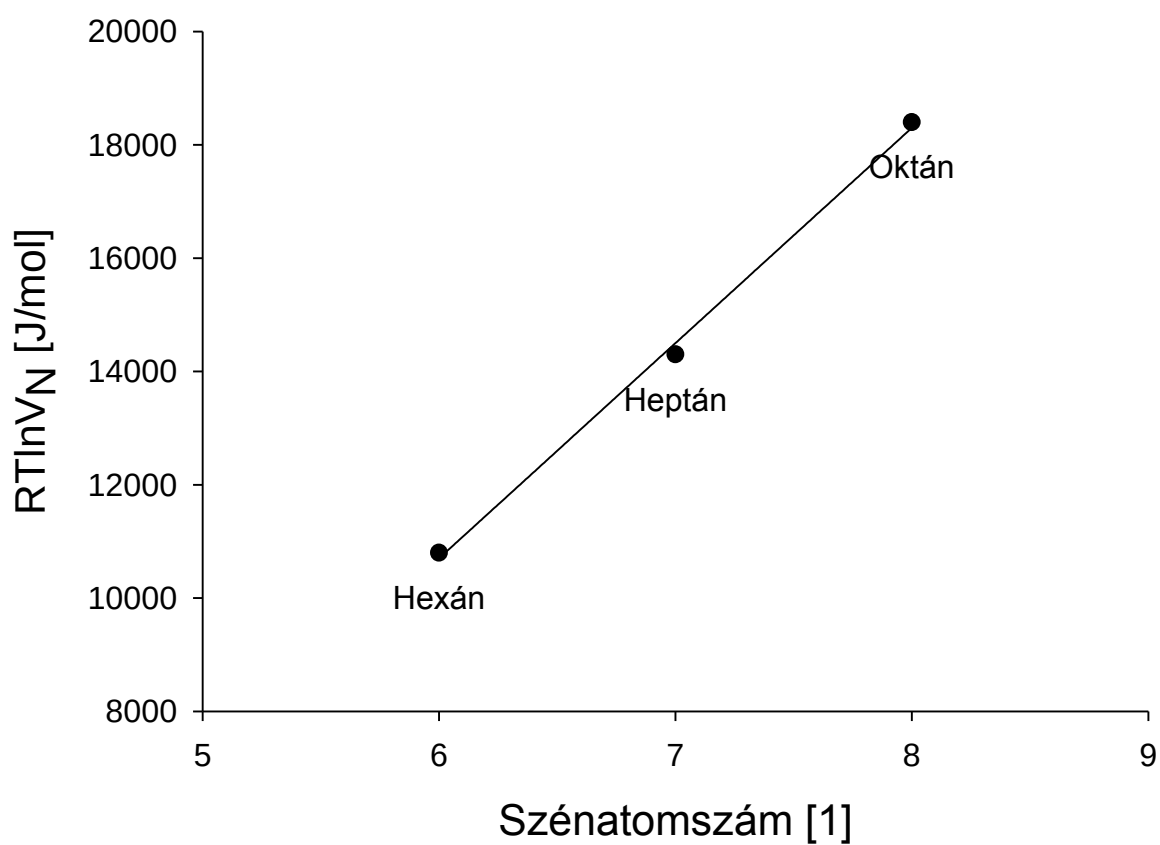
8. ábra Az *n*-oktán kromatogramja a kezeletlen montmorillonit minta esetén 90 °C hőmérsékleten

Következő lépésként a felületi energia diszperziós komponensét számoltam először Schultz, majd Dorris-Gray módszerrel. Schultz módszer esetén az elinjektált alkán-sor korrigált nettó retenciós térfogataiból számolt $RT\ln V_N$ értékeket ábrázoltam a $a_l(\gamma_l^d)^{0.5}$ függvényében, ahol γ_l^d az adszorbeálódó anyag diszperziós felületi energiája és a_l pedig a helyigénye, ez a függvény látható a **9. ábrán** 90 °C mérési hőmérséklet esetén. A **10. egyenlet** alapján számolható az adott hőmérsékleten a felületi energia diszperziós komponense.



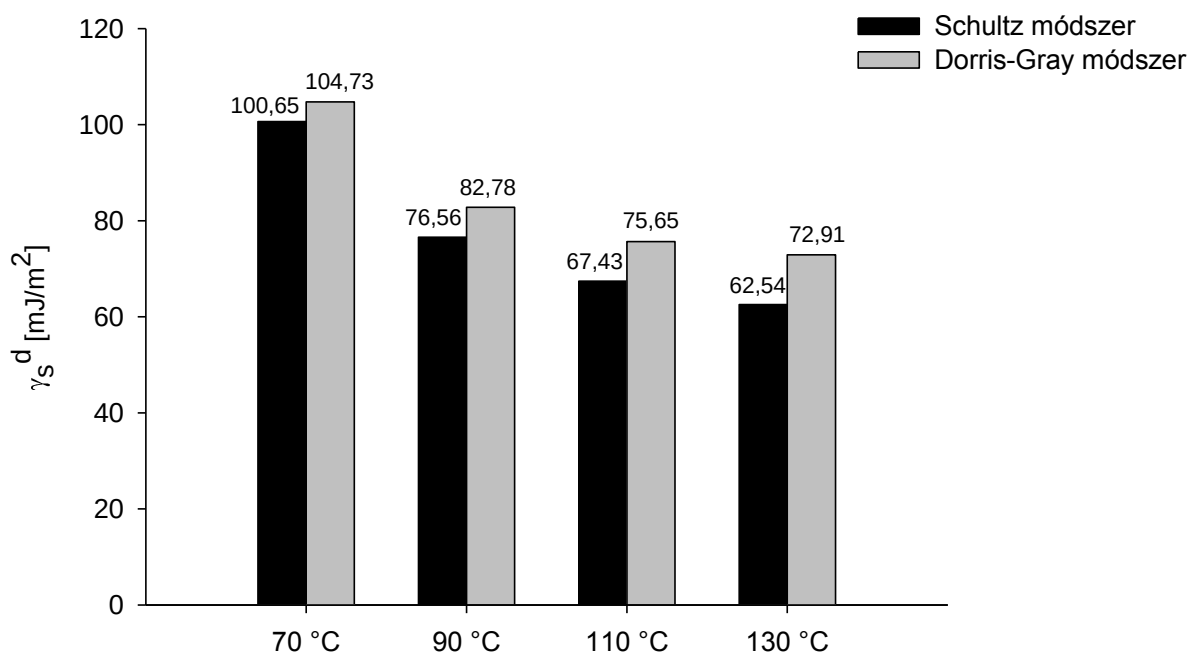
9. ábra A Schultz módszer bemutatása a kezeletlen minta adataival.

A Dorris-Gray módszer esetén az elinjektált alkán-sor korrigált nettó retenciós térfogataiból számolt $RT\ln V_N$ értékeket ábrázoltam a szénatomszám függvényében (**10. ábra**), majd ennek segítségével meghatároztam a metilén csoport szabadentalpia-változását, majd a **16. egyenlet** segítségével a felületi energia diszperziós komponensét.



10. ábra A Dorris-Gray módszer bemutatása a kezeletlen minta adataival.

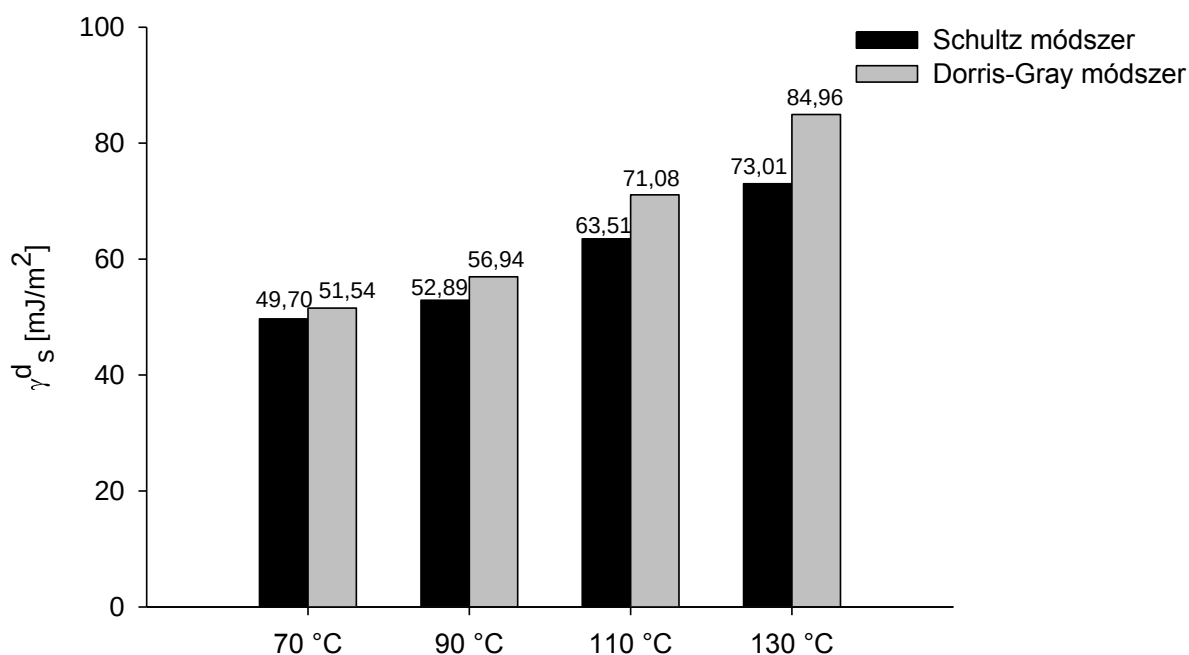
A **11. ábra** a kezeletlen minta felületi energiájának diszperziós komponens értékeit mutatja be a hőmérséklet függvényében.



11. ábra Kezeletlen minta felületi energiájának diszperziós komponense a hőmérséklet függvényében.

A kezeletlen minta esetén a **11. ábra** diagramja alapján jól látható, hogy a hőmérséklet növekedésével csökken a felületi energia diszperziós komponense, akár a Schultz, akár a Dorris-Gray módszerrel végezzük el a számolást. Az alapján, hogy a Dorris-Gray módszer figyelembe veszi a hőmérséklet függést, sokkal pontosabban számolható vele a γ_s^d , valamint értéke nagyobb, mint a Schultz módszer esetén.

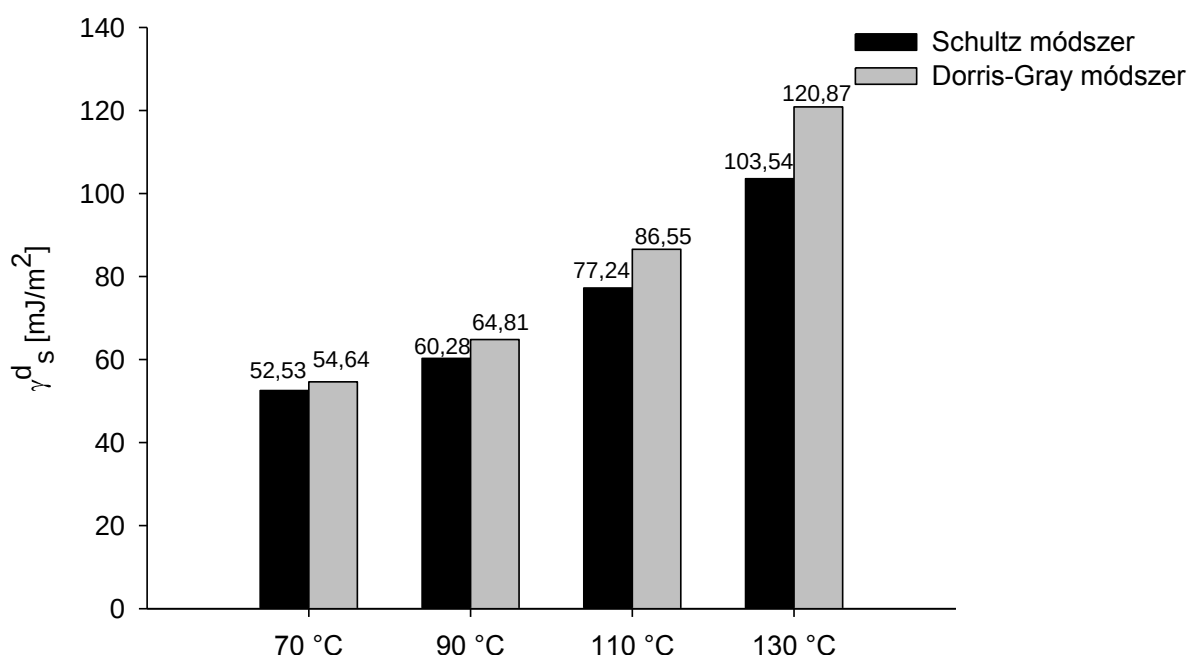
A **12. ábra** a 1.0 CEC HDTMA nevű minta felületi energiájának diszperziós komponens értékeit mutatja be a hőmérséklet függvényében.



12. ábra 1.0 CEC HDTMA minta felületi energiájának diszperziós komponense a hőmérséklet függvényében

A kezelés hatására az 1.0 CEC HDTMA nevű minta esetén a felületi energia diszperziós komponense a kezeletlen mintához képest jelentősen, 50%-kal csökkent, ami arra utal, hogy a kezelés jelentősen megváltoztatta a montmorillonit felületének viselkedését. A hőmérséklet növelésével a HDTMA alkil-láncának felületborító hatása csökken, ami a felületi energia diszperziós részének növekedésében nyilvánul meg.

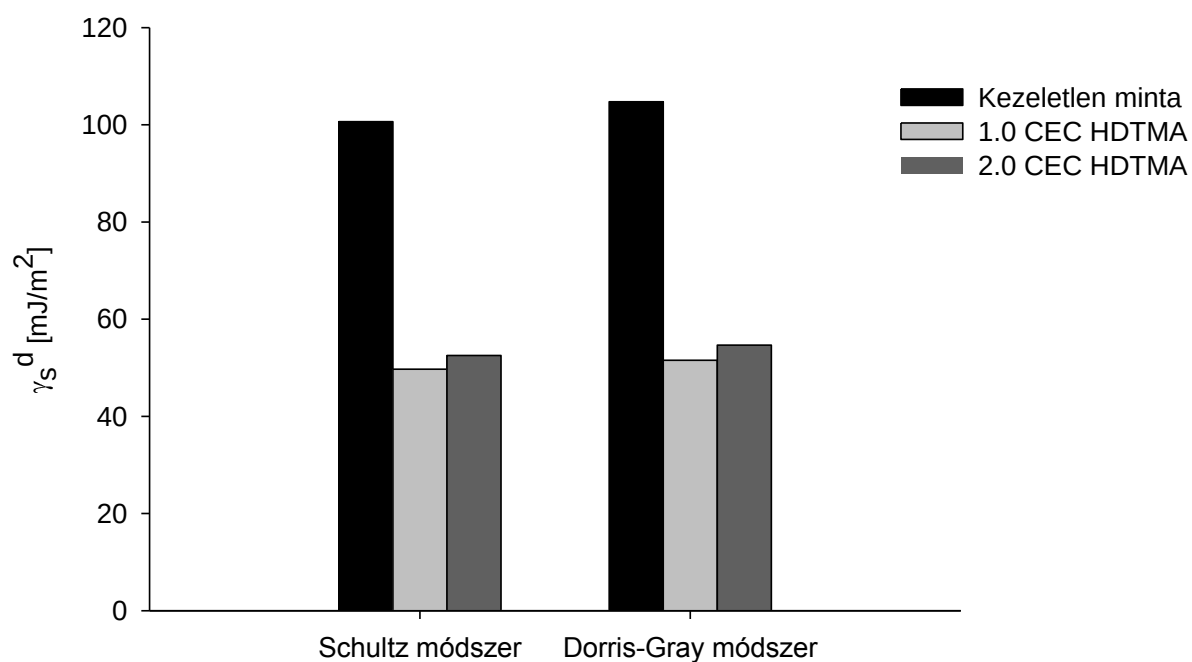
A **13. ábra** a 2.0 CEC HDTMA nevű minta felületi energiájának diszperziós komponens értékeit mutatja be a hőmérséklet függvényében.



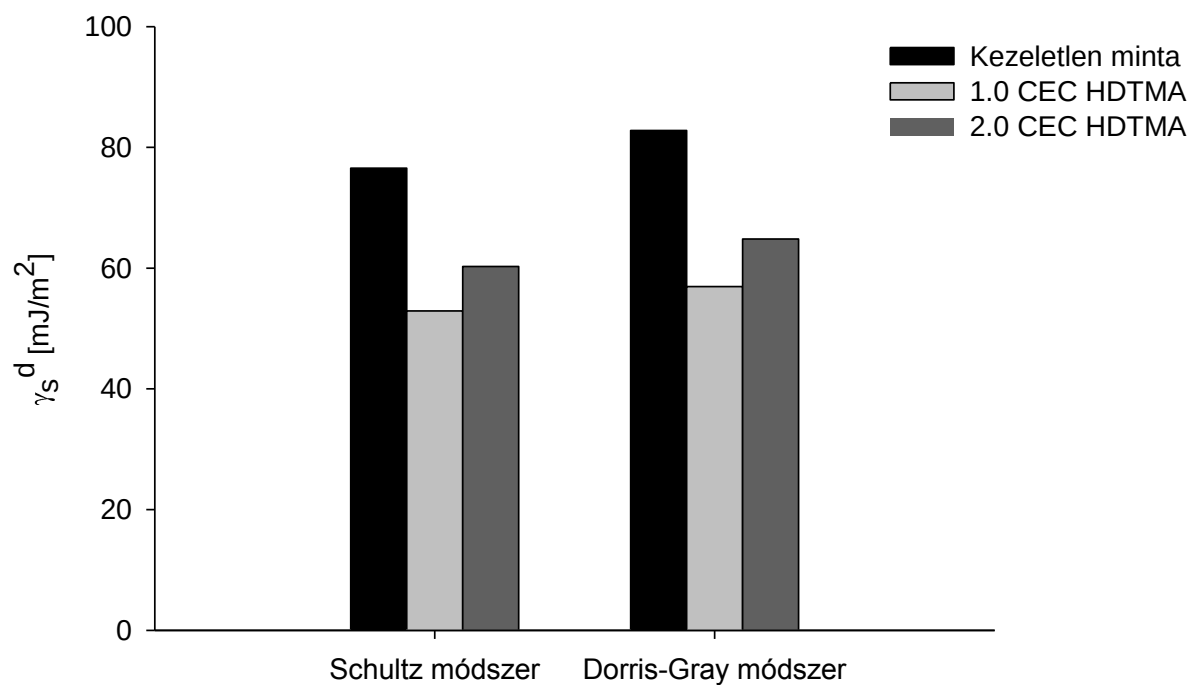
13. ábra 2.0 CEC HDTMA minta felületi energiájának diszperziós komponense a hőmérséklet függvényében

A 2.0 CEC HDTMA nevű minta esetén a kezelés hatására szintén közel felére csökkent montmorillonit minta felületi energiájának diszperziós komponensértéke. Az 1.0 CEC HDTMA mintához hasonlóan itt is a hőmérséklet növelésével nő a felületi energia diszperziós komponensének értéke az alkil-láncok fedő hatásának csökkenése következtében. A növekedés nagyobb mértékű, mint az 1.0 CEC HDTMA minta esetén, ennek oka az lehet, hogy a kezelés során több Na^+ -ion cserélődött ki szerves ionra, ami nagyobb mértékű változást idézett elő a felületen, és a felülethez kapcsolódó organo-kationok hosszú alkil-lánca megnöveli az adszorbens-felület diszperziós kölcsönhatás-kialakító képességét.

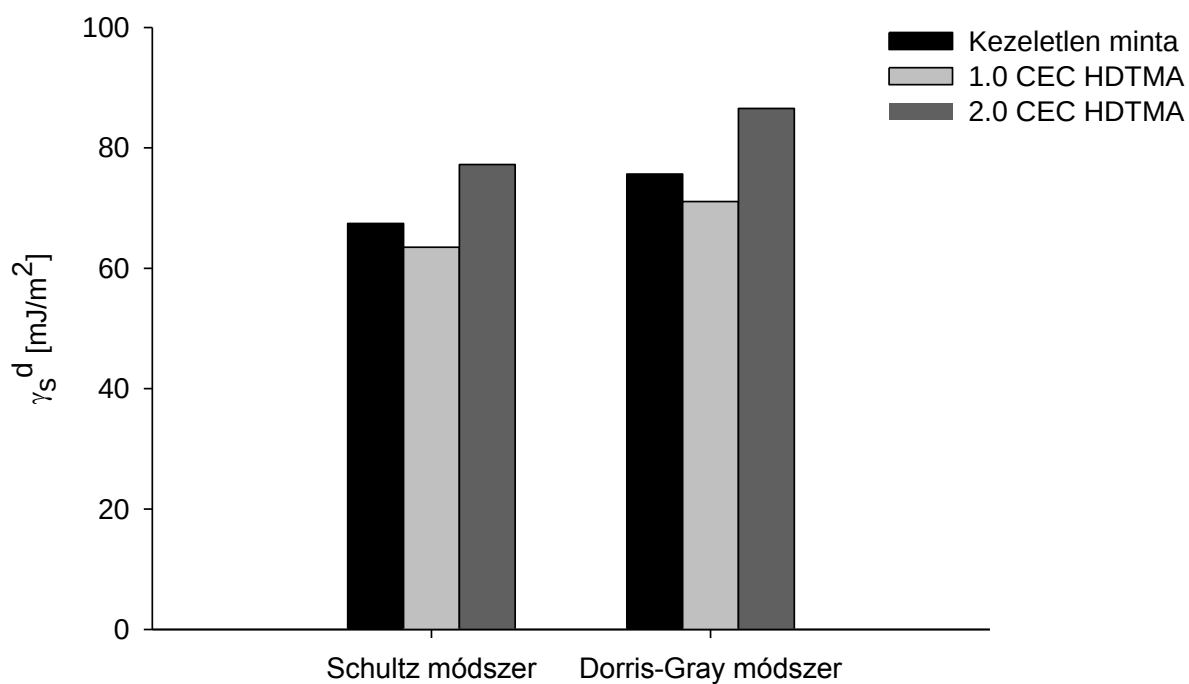
A **14-17. ábrák** az adott hőmérsékleten (70, 90, 110 és 130 °C) hasonlítják össze a három minta esetén meghatározott felületi energia diszperziós komponensek értékeit.



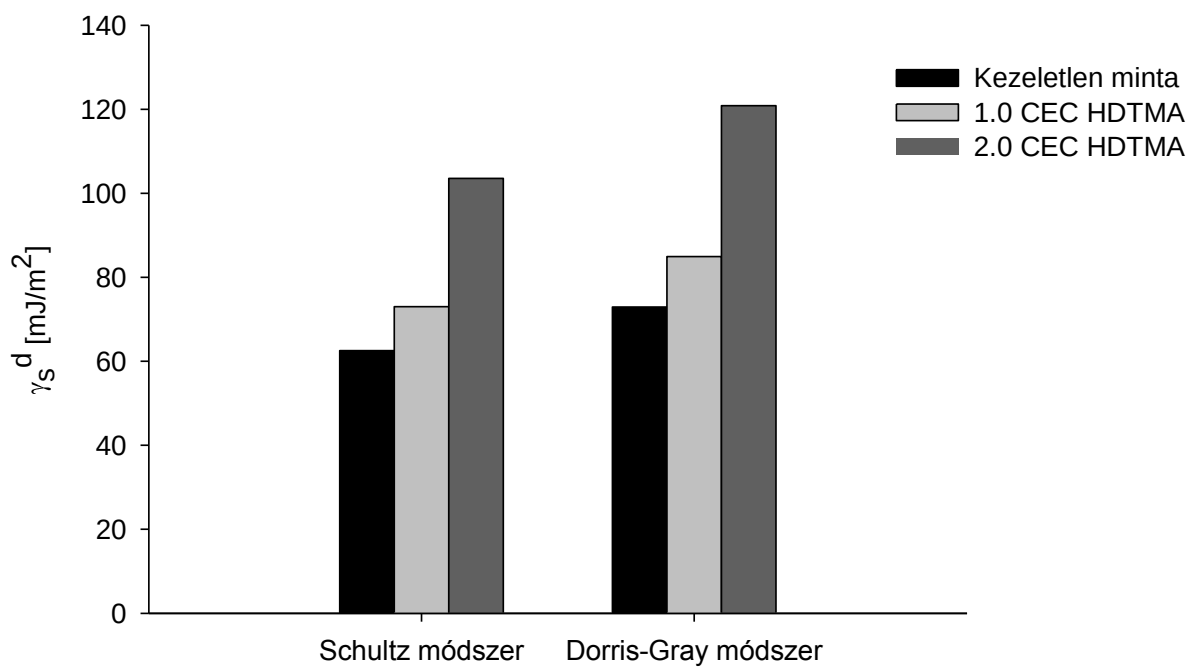
14. ábra 70 °C hőmérsékleten meghatározott felületi energia diszperziós komponense az egyes minták esetén.



15. ábra 90 °C hőmérsékleten meghatározott felületi energia diszperziós komponense az egyes minták esetén.



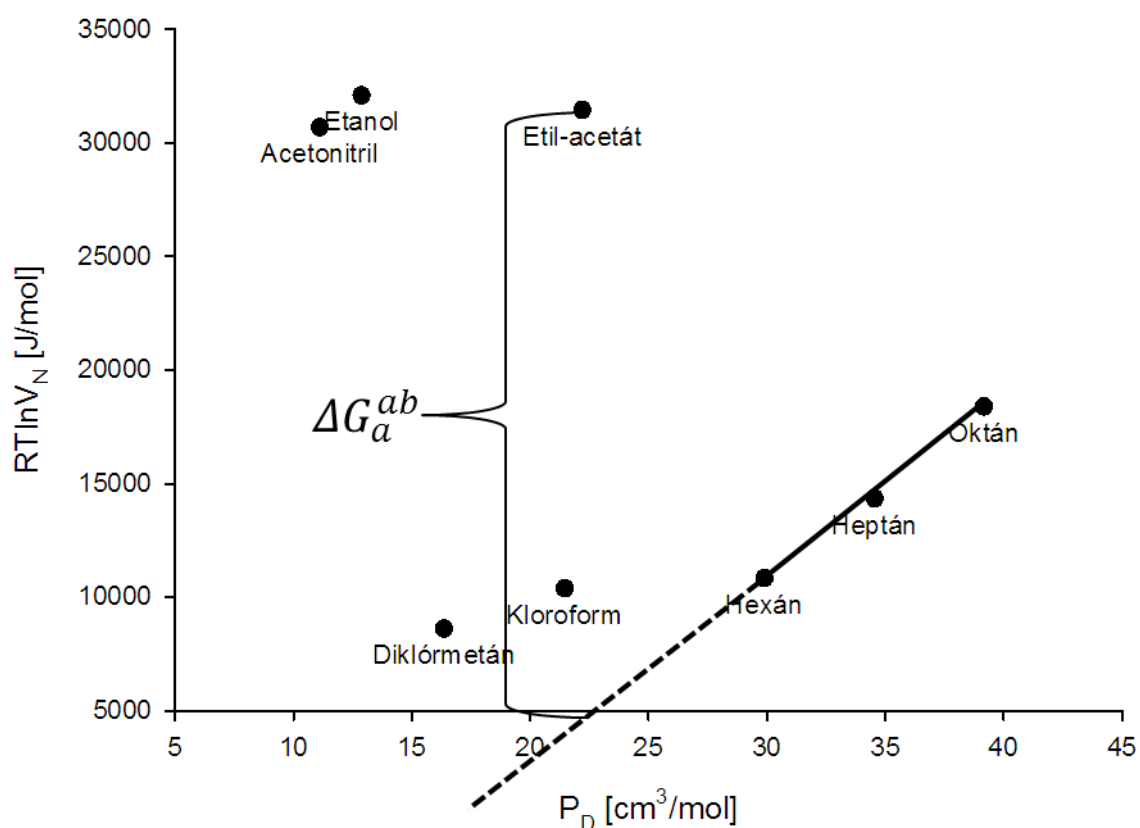
16. ábra 110 °C hőmérsékleten meghatározott felületi energia diszperziós komponense az egyes minták esetén.



17. ábra 130 °C hőmérsékleten meghatározott felületi energia diszperziós komponense az egyes minták esetén.

A **14-17. ábrák** diagramjai alapján elmondható, hogy a 70 és 90 °C hőmérsékleteken a kezeletlen minta esetén a legnagyobb a felületi energia diszperziós komponensértéke, míg a két kezelt minta esetén pedig közel azonos értékűek. Mind a két számolási módszernél ugyanaz a tendencia figyelhető meg, a kettő közötti eltérés, hogy a Dorris-Gray módszer esetén nagyobbak az értékek, de nem jelentős mértékben, vagyis a módszerek esetén a hőmérsékletfüggés nem számottevő. 110 °C az a hőmérséklet, ahol a kezelés hatása elhanyagolható, a három minta esetén közel azonos a felületi energia diszperziós komponensének értéke. 130 °C hőmérsékleten mért eredményekből egyértelműen látszik, hogy ezen a hőmérsékleten a legnagyobb a 2.0 CEC HDTMA minta felületi energiájának diszperziós komponens értéke.

A felületi energia diszperziós komponensének meghatározása után a retenciós térfogatokból a specifikus adszorpció szabadentalpia- és entalpia-változásának (ΔG_a^{ab} , ΔH_a^{ab}) segítségével a Lewis féle sav-bázis állandókat számoltam ki. Az adszorbeálódó tesztanyag és a minta sav-bázis kölcsönhatásához rendelhető szabadentalpia-változást kétféle módszerrel határoztam meg, Schultz, illetve a polarizáció módszerével. A Schultz módszer alkalmazása során a poláris és a nem poláris anyagok (n-alkánok) retenciós idejéből számított $RT \ln V_N$ értékeket ábrázoltam a diszperziós kölcsönhatási potenciálok és a helyigény szorzatának a függvényében. A n-alkánok mérési pontjaira egy egyenest illesztettem, hogy a ΔG_a^{ab} értékét az adott poláris anyag $RT \ln V_N$ értékének az egyenestől mérhető ordináta-távolsága által meghatározzam. A polarizációs módszer esetén az $RT \ln V_N$ értékét a P_D , vagyis a moláris polarizáció függvényében ábrázoltam és a Schultz módszerhez megegyezően számoltam tovább ahhoz, hogy megkapjam a ΔG_a^{ab} értékét, ezt szemlélteti a **18. ábra** a kezeletlen montmorillonit minta és az etil-acetát példáján 90 °C hőmérsékleten.



18. ábra Az adszorpciós szabadentalpia-változás sav-bázis komponensének számítása az etil-acetát teszt-anyag és a kezeletlen montmorillonit minta példáján 90 °C hőmérsékleten.

Az **1-2. táblázatok** tartalmazzák a három montmorillonit minta adszorpciós szabadentalpia-változása specifikus komponensének értékeit 70, 90, 110 és 130 °C hőmérsékleteken. A táblázatokban feltüntettem mind a Schultz módszerrel, mind a polarizációs módszerrel számított ΔG_a^{ab} értékeket a vizsgált öt különböző poláris tesztanyag esetén.

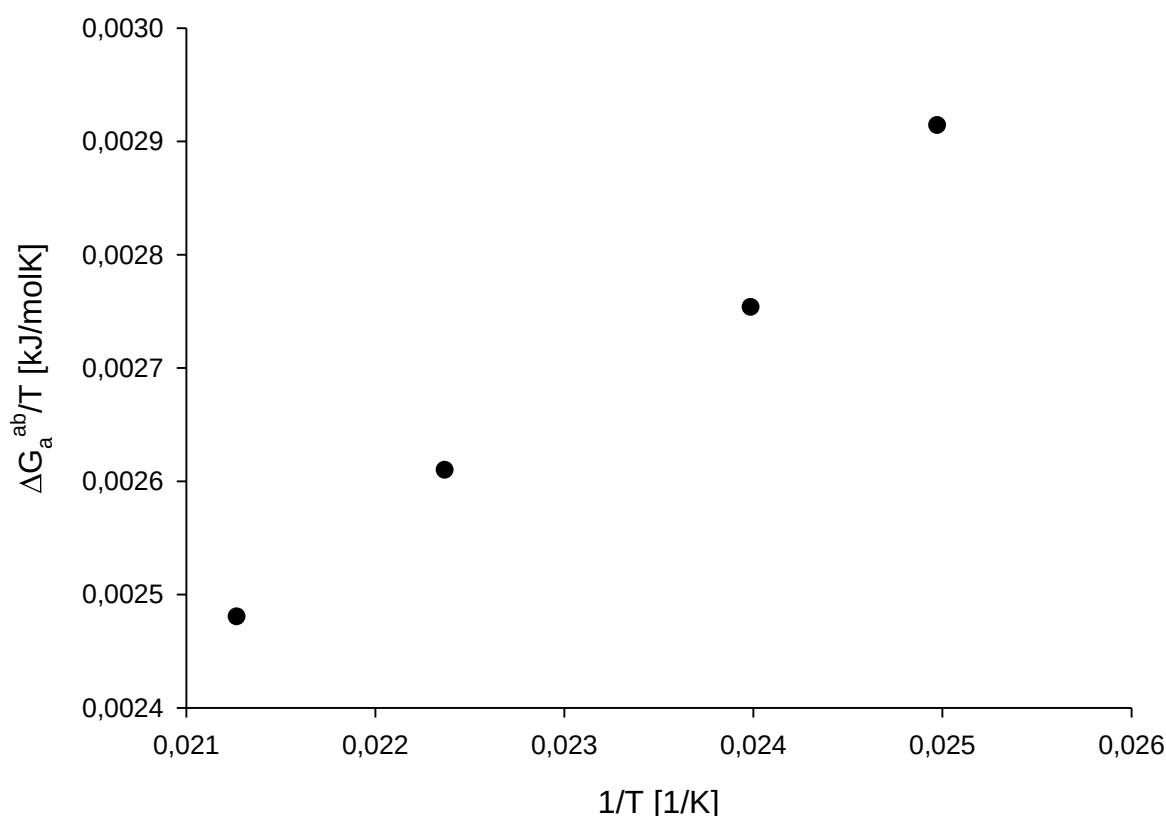
1. táblázat. A polarizáció módszerével meghatározott adszorpciós szabadentalpia-változások specifikus komponensei (ΔG_a^{ab}) különböző poláris anyagok esetén 70, 90, 110 és 130 °C hőmérsékleteken

Minta	Tesztanyag	70 °C [kJ/mol]	90 °C [kJ/mol]	110 °C [kJ/mol]	130 °C [kJ/mol]
Kezeletlen minta	Etanol	35,65	33,83	34,63	35,57
	Acetonitril	35,29	34,65	35,83	36,57
	Etil-acetát	28,59	29,63	30,32	31,95
	Diklórmétán	9,53	8,88	8,76	8,65
	Kloroform	6,64	6,49	6,21	6,04
1.0 CEC HDTMA	Etanol	24,08	24,33	24,28	24,21
	Acetonitril	33,18	33,75	33,53	33,70
	Etil-acetát	16,70	16,51	15,55	15,78
	Diklórmétán	17,28	18,12	17,45	17,16
	Kloroform	11,56	11,62	11,68	11,56
2.0 CEC HDTMA	Etanol	21,89	21,89	22,10	22,07
	Acetonitril	29,03	28,36	28,87	29,14
	Etil-acetát	14,83	14,92	14,74	14,70
	Diklórmétán	14,79	14,84	14,85	14,88
	Kloroform	11,41	11,42	11,15	11,42

2. táblázat. Schultz módszerével meghatározott adszorpciós szabadentalpia-változások specifikus komponensei (ΔG_a^{ab}) különböző poláris anyagok esetén 70, 90, 110 és 130 °C hőmérsékleteken

Minta	Tesztanyag	70 °C [kJ/mol]	90 °C [kJ/mol]	110 °C [kJ/mol]	130 °C [kJ/mol]
Kezeletlen minta	Etanol	27,31	26,55	27,79	28,99
	Acetonitril	31,38	31,22	32,62	33,48
	Etil-acetát	30,70	31,45	32,03	33,61
	Diklórmétán	9,31	8,67	8,57	8,47
	Kloroform	0,85	0,05	0,07	0,12
1.0 CEC HDTMA	Etanol	18,24	18,30	17,66	17,12
	Acetonitril	30,46	30,93	30,44	30,38
	Etil-acetát	18,19	18,04	17,22	17,58
	Diklórmétán	17,14	17,97	17,28	16,97
	Kloroform	6,31	6,20	5,74	5,19
2.0 CEC HDTMA	Etanol	15,87	15,46	14,79	13,59
	Acetonitril	26,21	25,36	25,45	25,15
	Etil-acetát	16,35	16,56	16,58	16,82
	Diklórmétán	14,63	14,69	14,65	14,63
	Kloroform	5,99	5,63	4,58	3,80

A moláris adszorpciós entalpia-változás specifikus komponensének értékét az egyes tesztanyagokra különböző hőmérsékleteken meghatározott specifikus adszorpciós szabadentalpia-változás értékekből számoltam a **19. egyenlet** alapján, amely annak az egyenesnek a meredekségét adja, amit úgy kaptam, hogy a $\Delta G_a^{ab}/T$ -t az $1/T$ függvényében ábrázoltam. Ezt szemlélteti a **19. ábra** a kezeletlen mintán 90 °C hőmérsékleten megkötődött diklórmétán tesztanyag példáján.



19. ábra A diklórmétán specifikus adszorpciós entalpia-változásának meghatározása kezeletlen montmorillonit mintán

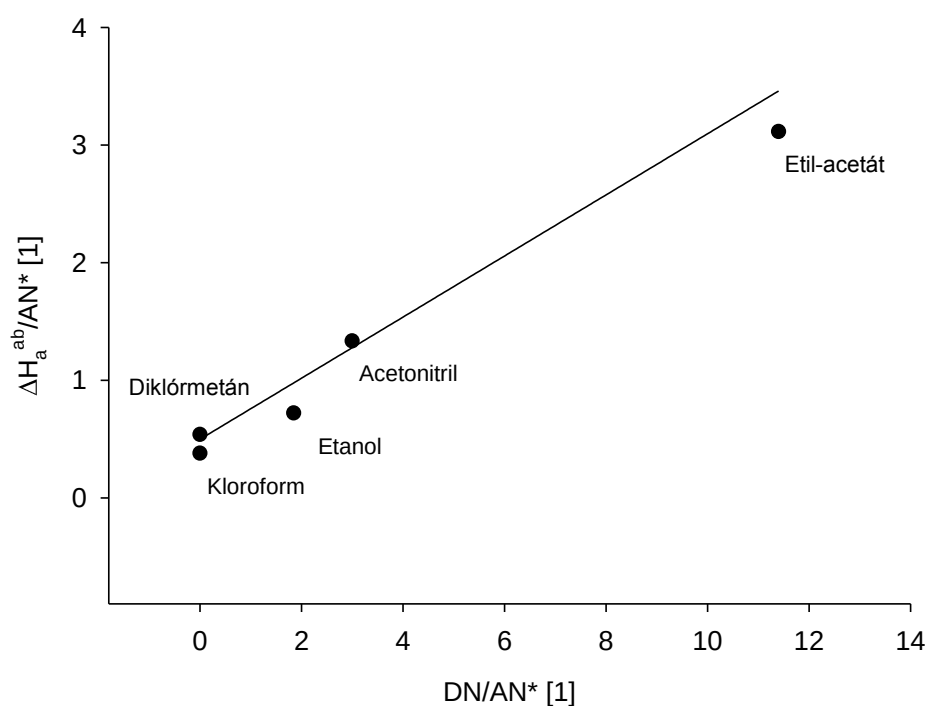
A három montmorillonit minta esetén mind az öt tesztanyagra meghatároztam a moláris entalpia-változás specifikus komponensének értékeit a Schultz módszerrel kapott ΔG_a^{ab} értékekből, illetve a polarizációs módszerrel meghatározott ΔG_a^{ab} értékekből. Az egyes tesztanyagok moláris adszorpciós entalpiaváltozás értékei az illesztett egyenesek regressziós koefficiens négyzeteinek értékei alapján megfelelőek. A **4. táblázatban** összefoglaltam a két módszerrel számított eredményeket a különböző tesztanyagok esetén. Megfigyelhető, hogy az 1.0 CEC HDTMA mintánál a két módszerrel közel azonos eredményt kaptam. Ezzel szemben a 2.0 CEC HDTMA minta esetén már két tesztanyag esetén is jelentősebb eltérés figyelhető

meg (etanol, kloroform). A két módszer között az eltéréseket az okozza, hogy az egyes módszerek más-más fizikai mennyiséget használnak a referencia állapot meghatározására. A sav-bázis állandókat mind a két módszerrel kiszámoltam.

3. táblázat. A Schultz és polarizációs módszer alapján számolt specifikus adszorpció entalpiaváltozások a különböző minták esetén.

	ΔH_a^{ab} [kJ/mol]					
	Schultz módszer	Polarizációs módszer	Schultz módszer	Polarizációs módszer	Schultz módszer	Polarizációs módszer
	Kezeletlen minta		1.0 CEC HDTMA		2.0 CEC HDTMA	
Etanol	16,78	35,03	25,06	23,43	28,58	20,55
Acetonitril	18,25	26,78	31,69	30,86	31,57	27,70
Etil-acetát	14,88	10,24	22,91	23,21	13,93	15,82
Diklórmétán	13,88	14,35	19,12	18,97	14,71	14,35
Kloroform	4,69	10,25	12,82	11,39	19,06	11,89

A sav-bázis állandók értékeit a Gutmann egyenlet segítségével számoltam (**20. egyenlet**), ehhez ábrázolnom kellett a $\Delta H_a^{ab}/AN^*$ -t a DN/AN^* függvényében, eredményül egy egyenest kaptam, amelynek meredekségéből és tengelymetszetéből a K_A, K_B értékeket meghatároztam. Erre mutat példát a **20. ábra** a kezeletlen minta esetén. A vizsgált anyagokra vonatkozó K_A, K_B értékeket, illetve az illesztett egyenesek regressziós koefficiens négyzetét a **4. táblázat** tartalmazza, amely alapján jól látható, hogy a két módszer esetén a Gutmann-egyenes illeszkedése a mérési pontokra közel azonos. A kezeletlen minta esetén a polarizációs módszerrel meghatározott R^2 érték a legrosszabb, ennek ellenére a két módszer alapján meghatározott értékek tendenciája azonos, amely a K_A és K_B értékek elfogadható pontosságú meghatározására utal.

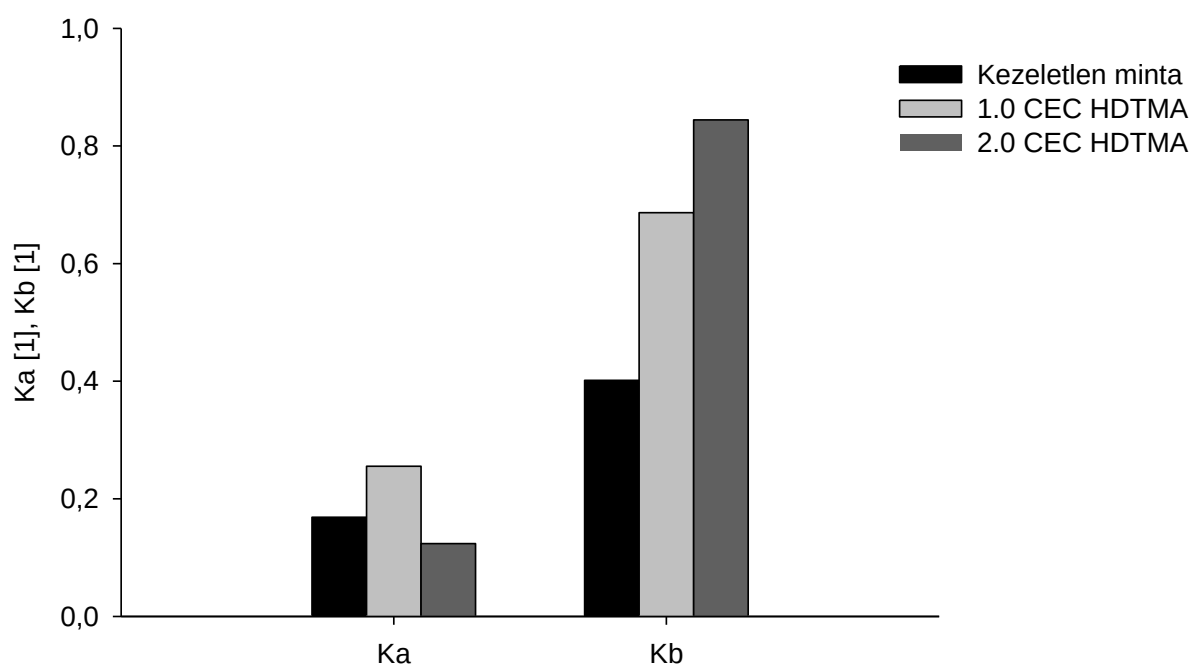


20. ábra A kezeletlen minta sav-bázis állandóinak meghatározása polarizációs módszer esetén.

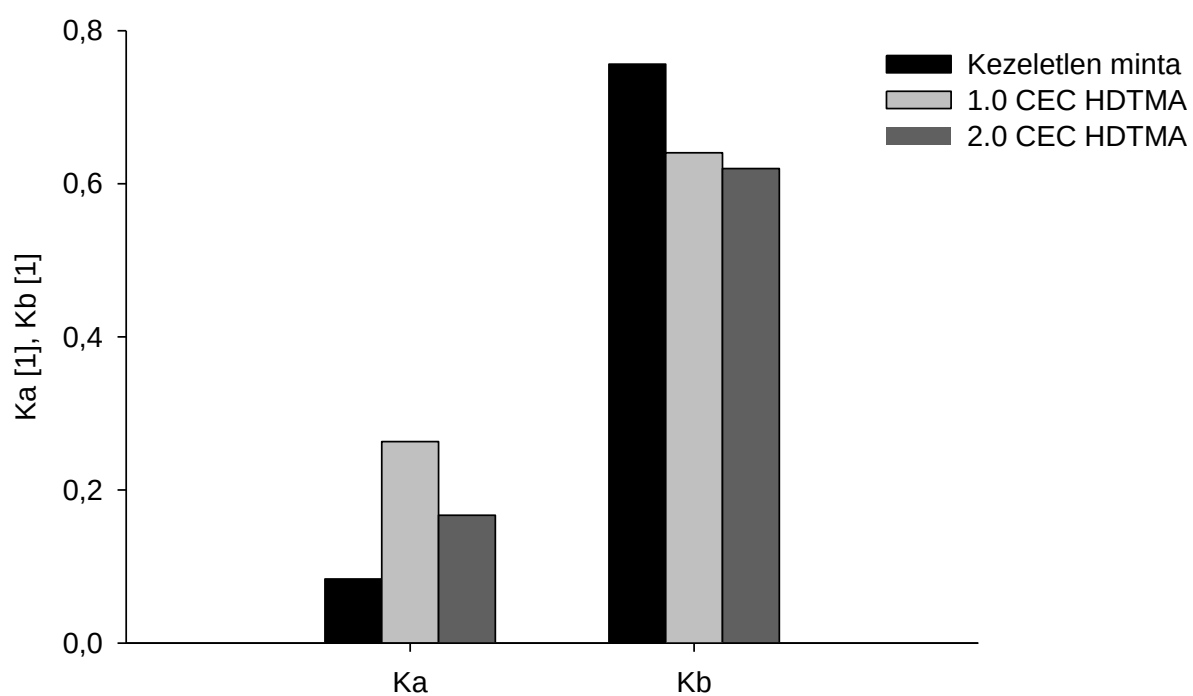
4. táblázat. A montmorillonit minták sav-bázis állandóinak Schultz és polarizációs módszerrel meghatározott K_a K_b értékei.

	Schultz módszer			Polarizációs módszer		
	K_a [1]	K_b [1]	R^2	K_a [1]	K_b [1]	R^2
KEZELETLEN	0,17	0,40	0,88	0,08	0,76	0,72
1.0 CEC HDTMA	0,26	0,69	0,91	0,26	0,64	0,91
2.0 CEC HDTMA	0,12	0,84	0,81	0,17	0,62	0,87

A **21-22. ábra** jól szemlélteti a Schultz, illetve a polarizációs módszerek segítségével meghatározott K_A és K_B értékeket a vizsgált minták esetén. Ez alapján mindhárom montmorillonit minta felülete gyengén bázikus karakterű, vagyis a kezelés nem változtatta meg az eredeti minta sav-bázis jellegét, sőt a Schultz módszer alapján erősítette azt.



21. ábra A kezelt és kezeletlen minták K_a , K_b értékeinek összehasonlítása (Schultz módszer).



22. ábra A kezelt és kezeletlen minták K_a , K_b értékeinek összehasonlítása (polarizációs módszer).

4. Összefoglalás

A munkám során meghatároztam Na-montmorillonit minták felületi energiájának diszperziós komponensét, a felületükön megkötődött poláris vegyületek adszorpciós szabadentalpia-változása specifikus komponensét, amely segítségével kiszámoltam az adszorpciós entalpia-változás specifikus komponensét, majd a Gutmann egyenlet alapján a sav- bázis állandójukat.

A felületi energia diszperziós komponensének hőmérsékletfüggését vizsgálva megállapítottam, hogy a kezeletlen minta esetén csökken az felületi energia diszperziós komponensének értéke a hőmérséklet növelésével, a hexadecil-trimetil-ammónium-bromiddal kezelt 1.0 CEC HDTMA nevű mintánál, illetve a 2.0 CEC HDTMA nevű mintánál növekedés tapasztalható. Kvantitatív módon igazoltam, hogy a HDTMA kezelés hatására módosult a montmorillonit minták felületi energetikai tulajdonsága. A két kezelt mintát összehasonlítva kimutattam, hogy a felületi energia diszperziós komponensének értékei minden hőmérsékleten a nagyobb koncentrációban kezelt minta esetén a nagyobbak, a két számítási módszer (Dorris-Gray, Schultz) eredményei azonos tendenciát mutattak.

Két független módszerrel, mind Schultz, mind a polarizációs módszerrel is igazoltam, hogy a montmorillonit minták felületének sav-bázis jellege a kezelés ellenére hasonló maradt. A kezeletlen minta bázikus tulajdonságát nem veszítette el a kezelés során, az 1.0 CEC HDTMA és a 2.0 CEC HDTMA nevű minta is bázikus karakterisztikájú maradt. Ez azt jelenti, hogy a hexadeciltrimetil-ammónium-bromiddal történő ioncsere nem változtatta meg az anyag felületének sav-bázis jellegét.

Irodalomjegyzék

- [1] **Yuri Park, Godwin A. Ayoko, Erzsebet Horvath, Robert Kurdi, Janos Kristof, Ray L. Frost:** *Structural characterisation and environmental application of organoclays for the removal of phenolic compounds*, Journal of Colloid and Interface Science Volume 393 pp. 319–334, **2013**
- [2] **Burger Kálmán:** *Az analitikai kémia alapjai. Kémiai és műszeres elemzés*, Semmelweis Kiadó és Multimédia Stúdió, **2002**
- [3] Szegedi Tudomány Egyetem, Labor segédlet, Gázkromatográfia
- [4] **ELTE Elválasztástechnikai Kutatási-Oktatási Laboratórium (EKOL),** *A gázkromatográfia alapjai*, **2014**
- [5] Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Kar Energia és Minőségügyi Intézet Tüzeléstani és Hőenergia Intézeti Tanszék, jegyzetek és segédletek, **2014**
- [6] *Műszeres analitika gyakorlatok* - Gyakorlati jegyzet BSc hallgatók számára, Pécsi Egyetem, **2010**
- [7] **Matjaz Kunaver, Jernej Zadnik, Odon Planinsek, Stane Srcic:** *Inverse gas chromatography a different approach to characterization of solids and liquids*, Acta Chim. Slov. volume 51, pp. 373-394, **2004**
- [8] <http://www.spectralabsci.com/Products/Default.aspx?productId=126>, **2014**
- [9] **Frank Thielmann, Carl Levoguer:** *IGC – A new instrument for characterising the physicochemical properties of polymers*, **2013**
- [10] <http://www.particulatesystems.com/Products/Surface-Measurement-Systems-Surface-Energy-Analyzer-SEA.aspx>, **2014**
- [11] **Bhushan B. Hole, D. Steven Keller, William M. Burry, James A. Schwarz:** *Surface energetics of bone mineral and synthetic hydroxyapatite using inverse gas chromatography*, Journal of Chromatography B, Volume 879, Issue 21, Pages 1847–1850, **2011**
- [12] **N. Cordeiro, J. Silva, C. Gomes, F. Rocha:** *Bentonite from Porto Santo Island, Madeira archipelago: surface properties studied by inverse gas chromatography* Clay Minerals, Volume 45, pp.77–86, **2010**
- [13] **Yuri Park, Godwin A. Ayoko, Ray L. Frost** *Characterisation of organoclays and adsorption of p-nitrophenol: Environmental application*, Journal of Colloid and Interface Science Volume 360 pp.440–456, **2011**
- [14] **Halász Katalin:** *Montmorillonit nanolemez, valamint cellulóz mikro- és nanokristály erősítőanyagok hatása a politejsav-mátrix tulajdonságaira*, doktori (PhD) értekezés, Sopron, **2014**
- [15] **Stephen A. Nelson:** *Weathering and Clay Minerals*, Tulane University, **2011**
- [16] **Yuri Park, Godwin A. Ayoko, Robert Kurdi, Erzsebet Horvath, Janos Kristof, Ray L. Frost:** *Adsorption of phenolic compounds by organoclays: Implications for the removal of organic pollutants from aqueous media*, Journal of Colloid and Interface Science volume 406 pp. 196–208, **2013**
- [17] **dr. Rácz Ilona, Vadász Sándor:** *PLS nanokompozitok fejlesztése: új eljárás montmorillonit módosítására*, Műanyag és Gumi, 43. évfolyam, 12. szám, **2006**

- [18] <http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1285&target=Montmorillonite>, **1998**
- [19] **dr. Fekete Erika, Móczó János, dr. Puránszky Béla:** *Kalcium karbonát felületi tulajdonságainak vizsgálata inverz gázkromatográfiával*, Műanyag és Gumi, 40. évfolyam, 6. szám, **2004**
- [20] **John F. Gamble, Michael Leane, Dolapo Olusanmi, Michael Toba, Enes Supuk, Jiyi Khoo, Majid Naderi:** *Surface energy analysis as a tool to probe the surface energy characteristics of micronized materials—A comparison with inverse gas chromatography*, International Journal of Pharmaceutics, volume 422 pp. 238–244, **2012**
- [21] **Baoli Shi, Yue Wang, Lina Jia:** *Comparison of Dorris-Gray and Schultz methods for the calculation of surface dispersive free energy by inverse gas chromatography*, Journal of Chromatography, **2011**
- [22] **Frank Thielmann, Majid Naderi Daniel Burnett:** *The Determination of Acid Base Parameters by Inverse Gas Chromatography (IGC)*
- [23] **Yucheng Peng, Douglas J. Gardner, Yousoo Han, Zhiyong Cai, Mandla A. Tshabalala:** *Influence of drying method on the surface energy of cellulose nanofibrils determined by inverse gas chromatography*, Journal of Colloid and Interface Science, **2013**
- [24] **Matthew Klee:** *GC Solutions 11: The Flame Ionization Detector*, Separation Science, **2012**
- [25] **Surface Measurement Systems:** *SEA Brochure*, London, **2010**

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dallos Andrásnak dolgozatom elkészítésében nyújtott segítségért, illetve hogy lehetőséget adott arra, hogy bekapcsolódhassak a Fizikai Kémiai Intézeti Tanszék életébe, munkájába. Szeretném megköszönni Járvás Zsuzsának a rengeteg segítséget, az elméleti, és baráti támogatást. Szeretném továbbá megköszönni Capári Dánielnek, Fóty Nikolettnek, Gerencsér Fruzsínának, Kontos Jánosnak munkámban nyújtott segítségét.

A munka a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0071 projekt keretében.