



BIULETYN WAT
VOL. LV, NR 2, 2006

Badanie metodą chromatograficzną fizykochemicznych właściwości niemodyfikowanych i modyfikowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych

JERZY CHOMA, HENRYK GRAJEK

Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii, 00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. Metodą inwersyjnej chromatografii gazowej badano właściwości powierzchniowe uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych z rodziny MCM-41. Posłużono się niemodyfikowanym materiałem, zawierającym na swej powierzchni grupy silanolowe oraz materiałem modyfikowanym z grupami merkaptopropylowymi. Do badania niejednorodności powierzchniowej tych materiałów zastosowano następujące adsorbaty: n-pentan, n-heksan, n-heptan, n-oktan, metanol, etanol, benzen, cykloheksan, tetrahydrofuran, octan etylu, eter dietylowy i acetonitryl. Niejednorodność powierzchni krzemionkowej charakteryzowano za pomocą funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego.

Stwierdzono istotny wpływ chemicznej budowy i rozkładu ładunku na poszczególnych atomach w cząsteczce adsorbentu na jej oddziaływanie z powierzchnią krzemionkową. Oddziaływanie to jest tym silniejsze, im adsorbat jest bardziej polarny. Istotne znaczenie mają również grupy funkcyjne znajdujące się na powierzchni krzemionkowej oraz stopień pokrycia nimi tej powierzchni. Poza nielicznymi wyjątkami, wydaje się, że adsorbat znacznie silniej oddziałuje z grupami merkaptopropylowymi niż z grupami silanolowymi, znajdującymi się na powierzchni krzemionkowej.

Słowa kluczowe: inwersyjna chromatografia gazowa, materiały krzemionkowe MCM-41, niejednorodność powierzchniowa

Symbole UKD: 543.544

1. Wstęp

Badania porowatych ciał stałych za pomocą metod chromatograficznych, zaliczanych do metod dynamicznych, należą, obok metod statycznych, do najważniejszych technik badania właściwości fizykochemicznych porowatych ma-

teriałów [1]. Inwersyjna chromatografia gazowa (IGC), jako jedna z technik chromatograficznych, jest ostatnio bardzo często stosowana do badania porowatych materiałów. W technice tej kolumnę chromatograficzną napełnia się porowatym materiałem będącym obiektem badań (adsorbentem) i za pomocą adsorbatów (o różnej budowie cząsteczkowej) przepływających przez tę warstwę bada się właściwości powierzchniowe adsorbentu. Chociaż możliwe są także badania techniką inwersyjnej chromatografii cieczowej (ILC), to jednak zdecydowanie częściej wykorzystuje się technikę IGC [2].

W niniejszej pracy inwersyjną chromatografię gazową wykorzystano do badania uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych z rodziny MCM-41. Badano dwa rodzaje tych materiałów: MCM-41 C16 z powierzchniowymi grupami silanolowymi (Si-OH) oraz materiał MCM-41 C16-SH zawierający na swej powierzchni grupy merkaptopropylowe ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$). Nanoporowate materiały krzemionkowe (z regularnie uporządkowanymi porami o średnicy od ok. 2 do ok. 50 nm) są obecnie uważane za jedne z najbardziej perspektywicznych materiałów możliwych do wykorzystania w procesach separacji, chromatografii czy katalizy [3]. Pomiar chromatograficzny na granicy faz: uporządkowany nanoporowaty materiał krzemionkowy — gaz wydają się bardzo atrakcyjne do badania niejednorodności powierzchni krzemionkowej tych materiałów. Dane retencji mogą być bowiem uzyskiwane dla par różnych substancji, w różnych temperaturach i dla różnych stężeń adsorbentu [1].

2. Część doświadczalna

W niniejszej pracy badano dwa uporządkowane materiały krzemionkowe z rodziny MCM-41: niemodyfikowany MCM-41 C16 z powierzchniowymi grupami silanolowymi (Si-OH), otrzymany przy użyciu bromku cetylotrimetyloamonioowego (wzorca) o 16-węglowym łańcuchu alkilowym oraz modyfikowany materiał MCM-41 C16-SH, otrzymany także przy użyciu bromku cetylotrimetyloamonioowego (wzorca) o 16-węglowym łańcuchu alkilowym oraz dodatkowo substancji modyfikującej 3-merkaptopropylotrietoksylanu ($\text{HS-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$). Materiał modyfikowany zawierał na swej powierzchni grupy merkaptopropylowe ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$).

Materiał MCM-41 C16 otrzymywano w następujący sposób: 7,667 g (0,021 mol) bromku cetylotrimetyloamonioowego ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$) wsypano do kolbki Erlenmayera i dodano 36,5 cm³ wody destylowanej. Następnie dodano 1,80 cm³ 5 M roztworu wodorotlenku sodu i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego w ciągu 0,5 godziny. Następnie dodano po kropli 6,7 cm³ (0,03 mol) tetraetoksylanu (TEOS) ($\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$) jako źródła krzemionki i mieszanie kontynuowano przez kolejną godzinę. Te etapy syntezy prowadzono w temperaturze pokojowej. Obróbkę hydrotermiczną mieszaniny reakcyjnej przepro-

wadzono w szczelnie zamkniętym metalowym pojemniku w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 373 K w ciągu 5 dni. Zsyntezowany materiał przesączono na sączku Büchnera i przeniesiono do kwarcowej łożki, którą umieszczono w piecu RT921 (firmy PIE, Warszawa), w którym materiał kalcynowano w atmosferze przepływającego azotu ($20 \text{ dm}^3/\text{h}$). W procesie kalcynacji próbkę ogrzano od temperatury pokojowej do temperatury 823 K z szybkością ogrzewania 1,8 K/min, a następnie w temperaturze 823 K — przez jedną godzinę. Po ochłodzeniu, następnego dnia, kalcynację przeprowadzano w temperaturze przepływającego powietrza ($20 \text{ dm}^3/\text{h}$), ogrzewając próbkę od temperatury pokojowej do temperatury 823 K (1,8 K/min), a następnie w temperaturze 823 K jeszcze przez 5 godzin. Otrzymany w ten sposób materiał krzemionkowy w ilości ok. 1,5 g przechowywano w eksykatorze [4].

Materiał MCM-41 C16-SH otrzymywano w następujący sposób: 7,667 g (0,21 mol) bromku cetylotrimetyloamoniowego rozpuszczono w $36,5 \text{ cm}^3$ wody destylowanej. Następnie dodano $1,8 \text{ cm}^3$ 5 M roztworu wodorotlenku sodu i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego. Po 0,5 godzinie mieszania dodano po kropli $6,7 \text{ cm}^3$ (0,03 mol) tetraetoksylanu (TEOS) jako źródła krzemionki i kontynuowano mieszanie przez 0,5 godziny. Następnie dodano po kropli $0,77 \text{ cm}^3$ (0,003 mol) 3-merkaptopropylotrietoksylanu ($\text{HS-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$) i kontynuowano mieszanie przez kolejne 0,5 godziny. W następnym etapie mieszanie przeniesiono do metalowego, szczelnie zamkniętego pojemnika i poddano obróbce hydrotermicznej w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 373 K w ciągu 5 dni. Zsyntezowany materiał sączono na sączku Büchnera i wielokrotnie przemywano wodą destylowaną. Substancję powierzchniowo czynną (bromek cetylotrimetyloamoniowy) usuwano z wnętrza utworzonych mezoporów, nie za pomocą kalcynacji, jak w przypadku MCM-41 C16, lecz w procesie ekstrakcji za pomocą roztworu zawierającego 15 g stężonego (36% kwasu solnego) i 450 cm^3 etanolu w temperaturze 323 K w ciągu 6 godzin. Po ekstrakcji otrzymany materiał krzemionkowy sączono i suszono w temperaturze 333 K w ciągu 10 godzin. W ten sposób uzyskano materiał MCM-41 C16-SH, zawierający grupy merkaptopropylowe $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$ [4].

Do badań chromatograficznych wykorzystano 12 adsorbatów o różnicowanej budowie cząsteczkowej, a tym samym i różnicowanej polarności. Budowę cząsteczki według modelu sferycznego oraz rozkład ładunków na poszczególnych atomach w cząsteczkach uzyskano za pomocą modelowania komputerowego z wykorzystaniem programu HyperChem v. 7 [5]. Do określenia rozkładu ładunków wykorzystano półempiryczną metodę CNDO [5].

Pomiary chromatograficzne właściwych objętości retencji n-pentanu, n-heksanu, n-heptanu, n-oktanu, metanolu, etanolu, benzenu, cykloheksanu, tetrahydrofuranu, octanu etylu, eteru dietylowego i acetonitrylu na obu uporządkowanych materiałach krzemionkowych wykonywano za pomocą chromatografu ga-

zowego Unicam 610 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym, wyposażonego w przetwornik analogowo-cyfrowy i system rejestracji danych — Unicam 4880 Chromatography Data Handling System, który był uruchamiany w chwili zadozowania próbki adsorbentu. Piki elucyjne adsorbatów o mało zniekształconej części dyfuzyjnej były rejestrowane w czasie do 720 min., przy częstotliwości zapisu danych 10 Hz. W czasie zapisu linie schodzenia pików osiągały linię bazową. Adsorbent umieszczano w kolumnach szklanych o wymiarach 65×0,4 cm. Długość złoża adsorbentu wynosiła ok. 8 cm. Część kolumny niezapełnioną przez adsorbent wypełniano kulkami szklanymi o wymiarach 80 mesh. Pomiarów wykonywano przy objętościowym przepływie helu, jako gazu nośnego, wynoszącym $20 \pm 0,1 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Dla badanych układów adsorpcyjnych otrzymano asymetryczne piki elucji adsorbatów, których czasy retencji zależały od ilości dozowanego do kolumny adsorbentu. Temperatura kolumny dla wszystkich badanych adsorbatów wynosiła 373 K. Czas retencji t_R określano jako pierwszy moment statystyczny — m_1 (środek ciężkości pików):

$$t_R = m_1 = \frac{\int_0^{\infty} t c(t) dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt}, \quad (1)$$

gdzie t jest czasem elucji adsorbentu; $c(t)$ — funkcją stężenia adsorbentu od czasu elucji.

Następnie obliczano czas retencji adsorbentu odpowiadający nieskończonej małej (zerowemu) pokryciu powierzchni MCM-41 adsorbentem [6]:

$$t_R^0 = \lim_{V \rightarrow 0} t_R, \quad (2)$$

gdzie V jest objętością zadozowanego adsorbentu.

Korzystając z tego czasu retencji t_R^0 , obliczono właściwą objętość retencji V_g według następującej zależności:

$$V_g = (t_R^0 - t_M) \frac{3 \left(\frac{p_i}{p_o} \right)^2 - 1}{2 \left(\frac{p_i}{p_o} \right)^3 - 1} \frac{p_o - p_w}{p_o} \frac{273,15 F_c}{m}, \quad (3)$$

gdzie: t_M jest czasem retencji substancji niezatrzymywanej; p_i — ciśnieniem na wejściu do kolumny chromatograficznej; p_o — ciśnieniem zewnętrznym (otoczenia); p_w — ciśnieniem pary wodnej; F_c — objętościową prędkością przepływu gazu nośnego w kolumnie chromatograficznej; m — masą adsorbentu w kolumnie chromatograficznej.

Równowagowe ciśnienie adsorbentu p jest związane z wysokością pików chromatograficznych h następującą zależnością:

$$p = \frac{n_a h R T}{F_c S_{pik}}, \quad (4)$$

gdzie: n_a jest liczbą moli adsorbentu wprowadzanego do kolumny; R — uniwersalną stałą gazową; T — temperaturą kolumny; S_{pik} — powierzchnią pików chromatograficznych.

Wielkość adsorpcji a jest związana z właściwą objętością retencji następującą zależnością:

$$a = \frac{1}{m R T_0} \int_0^{\infty} V_g dp. \quad (5)$$

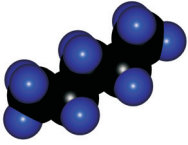
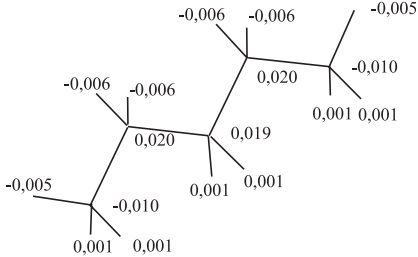
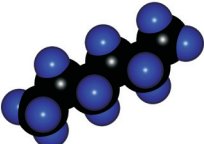
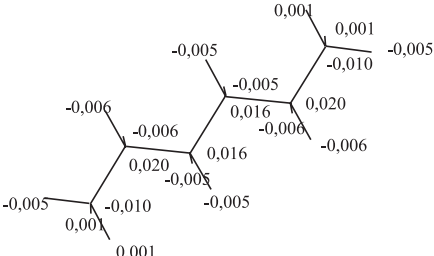
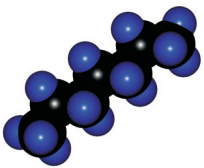
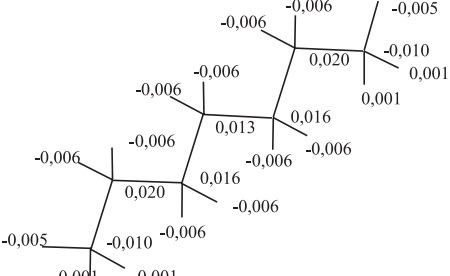
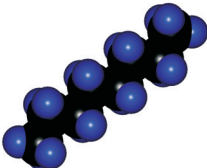
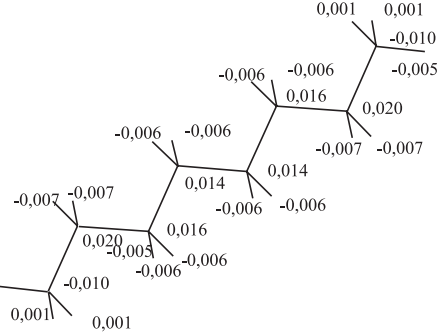
Ostatecznym rezultatem badań chromatograficznych wykonywanych w ramach niniejszej pracy były więc izotermi adsorpcji $a = f(p)$ badanych adsorbentów na niemodyfikowanych nanoporowatych materiałach krzemionkowych MCM-41 C16 i MCM-41 C16-SH.

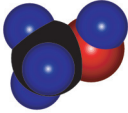
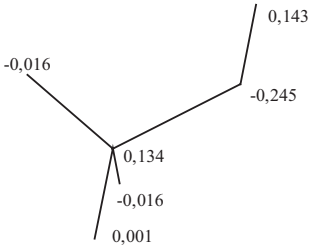
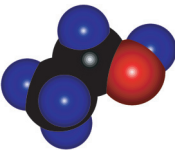
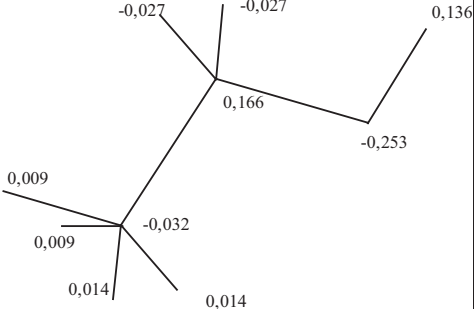
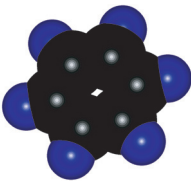
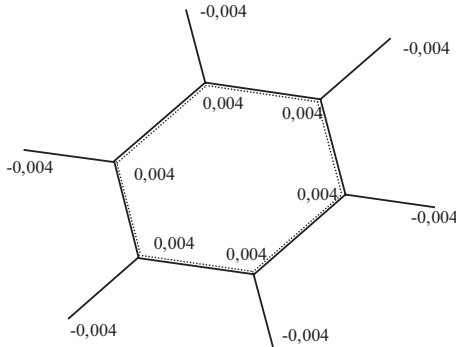
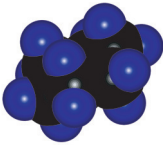
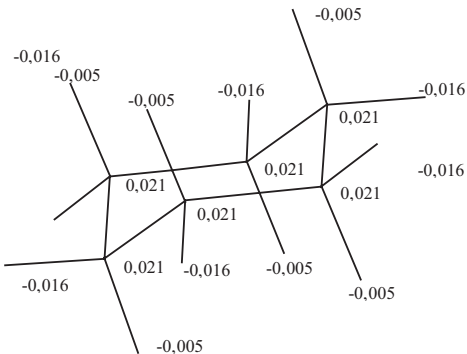
3. Omówienie wyników i wnioski

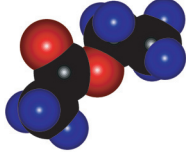
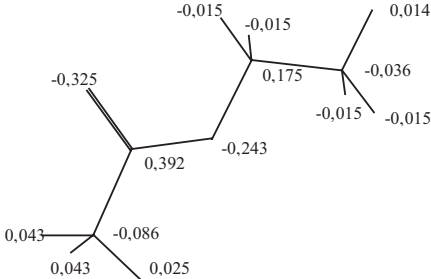
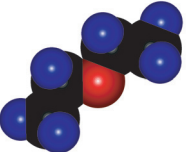
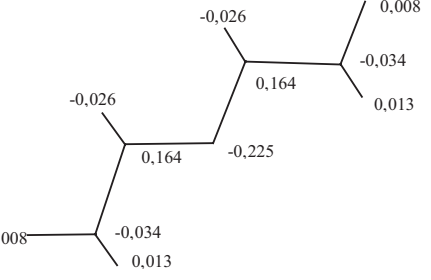
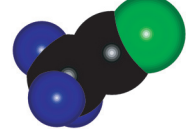
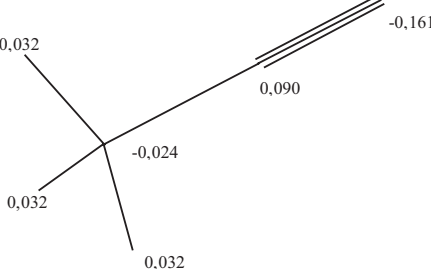
Do badania właściwości powierzchniowych nanoporowatych materiałów krzemionkowych metodą inwersyjnej chromatografii gazowej wykorzystano następujące adsorbenty: n-pentan, n-heksan, n-heptan, n-oktan, metanol, etanol, benzen, cykloheksan, tetrahydrofuran, octan etylu, eter dietylowy i acetonitryl. Nazwa związku, jego wzór sumaryczny, budowa cząsteczki oraz rozkład ładunków na poszczególnych atomach w cząsteczce zostały przedstawione w tabeli 1. Modelowe cząsteczki tych związków uzyskano za pomocą programu HyperChem. Tego typu działanie pozwoliło podzielić badane substancje na niepolarne (n-pentan, n-heksan, n-heptan, n-oktan, benzen, cykloheksan) i polarne (metanol, etanol, tetrahydrofuran, octan etylu, acetonitryl). W cząsteczkach związków niepolarnych różnicowanie poszczególnych atomów pod względem występującego na nich ładunku jest zupełnie minimalne. Natomiast w cząsteczkach związków polarnych różnicowanie poszczególnych atomów z uwzględnieniem występującego na nich ładunku jest znaczne. Zaobserwowano silną ujemną polaryzację

TABELA 1

Właściwości strukturalne cząsteczek badanych adsorbatów

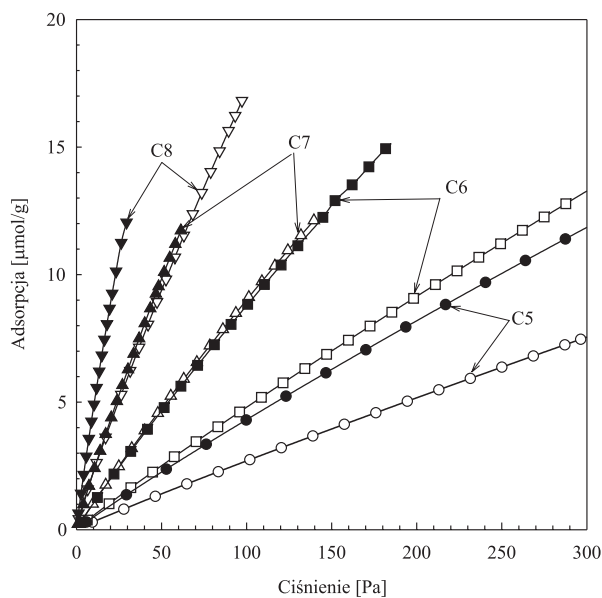
| Nazwa związku i wzór sumaryczny | Budowa cząsteczki | Rozkład ładunków w cząsteczce |
|---------------------------------|---|--|
| n-pentan C_5H_{12} |  |  |
| n-heksan C_6H_{14} |  |  |
| n-heptan C_7H_{16} |  |  |
| n-oktan C_8H_{18} |  |  |

| | | |
|---|---|--|
| metanol CH_3OH |  |  |
| etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ |  |  |
| benzen C_6H_6 |  |  |
| cykloheksan C_6H_{12} |  |  |

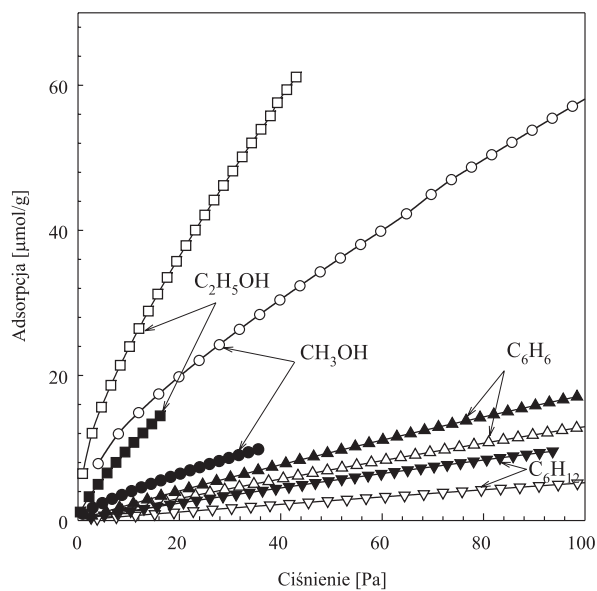
| | | |
|---|---|--|
| octan etylu $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ |  |  |
| eter dietylowy $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ |  |  |
| acetonitryl CH_3CN |  |  |

atomu tlenu (w metanolu, etanolu, tetrahydrofuranie, octanie etylu, eterze dietylowym) oraz atomu azotu (w acetonitrylu). Spodziewano się, że tak zróżnicowana pod względem rozkładu ładunku budowa cząsteczek adsorbatów będzie miała wpływ na oddziaływanie, czyli adsorpcję tych cząsteczek z powierzchniowymi grupami funkcyjnymi (silanolowymi bądź merkaptopropylowymi) na powierzchni krzemionkowej odpowiednio materiału MCM-41 C16 i MCM-41 C16-SH.

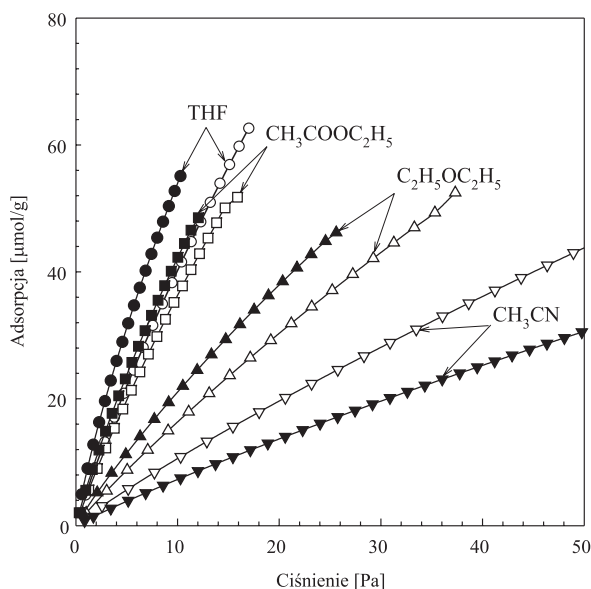
Jak wiadomo z wcześniejszych naszych prac [3, 4], materiały MCM-41 C16 i MCM-41 C16-SH są typowymi przedstawicielami nanoporowatych sit krzemionkowych. Wyznaczone doświadczalnie, metodą inwersyjnej chromatografii gazowej, izotermy adsorpcji (w temp. 373 K) są przedstawione na rysunkach 1-3. Jak wynika z tych rysunków, izotermy adsorpcji wyznaczono metodą chromatograficzną dla niezbyt dużych ciśnień, dość odległych od ciśnienia pary nasyconej



Rys. 1. Doświadczalne izotermy adsorpcji w temp. 373 K n-pentanu, n-heksanu, n-heptanu i n-oktanu wyznaczone metodą IGC dla MCM-41 C16 z grupami silanowymi (białe symbole) i MCM-41 C16-SH z grupami merkaptopropylowymi (czarne symbole)



Rys. 2. Doświadczalne izotermy adsorpcji w temp. 373 K metanolu, etanolu, benzenu i cykloheksanu wyznaczone metodą IGC dla MCM-41 C16 z grupami silanowymi (białe symbole) i MCM-41 C16-SH z grupami merkaptopropylowymi (czarne symbole)



Rys. 3. Doświadczalne izotermy adsorpcji w temp. 373 K tetrahydrofuranu (THF), octanu etylu, eteru dietylowego i acetonitrylu wyznaczone metodą IGC dla MCM-41 C16 z grupami silanolowymi (białe symbole) i MCM-41 C16-SH z grupami merkaptopropylowymi (czarne symbole)

danego adsorbentu w tej temperaturze. Pisząc ogólnie, wartość równowagowego ciśnienia względnego, do jakiego wyznaczano chromatograficzne izotermy adsorpcji dla badanych adsorbatów, nie przekracza 5×10^{-3} . To oczywiście narzuca pewne ograniczenia w interpretacji izoterm adsorpcji uzyskanych tą metodą. Analizując doświadczalne izotermy adsorpcji, należy stwierdzić, że lepiej na materiale krzemionkowym z grupami merkaptopropylowymi MCM-41 C16-SH adsorbują się n-pentan, n-heksan, n-heptan, n-oktan, benzen, cykloheksan, eter dietylowy, czyli związki niepolarne, a spośród związków polarnych — tetrahydrofuran i octan etylu w porównaniu z adsorpcją tych związków na materiale krzemionkowym z grupami silanolowymi MCM-41 C16. Na materiale MCM-41 C16 lepiej adsorbują się zaś takie związki polarne, jak metanol, etanol oraz acetonitryl. Ogólnie można stwierdzić, że silniej z powierzchnią krzemionkową z grupami merkaptopropylowymi ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$) oddziałują związki niepolarne, natomiast z powierzchnią krzemionkową z grupami silanolowymi ($\text{Si}-\text{OH}$) — związki polarne, z wyjątkiem octanu etylu i tetrahydrofuranu.

Inwersyjna chromatografia gazowa może być z powodzeniem wykorzystywana do charakterystyki powierzchniowej niejednorodności najróżniejszych materiałów. Energetyczna niejednorodność powierzchni może być opisywana za pomocą funkcji rozkładu energii adsorpcji lub funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego. Możliwość charakteryzowania energetycznej niejednorodności róż-

nych powierzchni za pomocą chromatografii gazowej pojawiła się w latach siedemdziesiątych dwudziestego wieku. Wiele opisów prób badawczych i uzyskanych wyników znaleźć można w interesujących monografiach Jarońca i Madeya [7] oraz Rudzińskiego i Everetta [8]. Funkcję rozkładu potencjału adsorpcyjnego danego adsorbentu na określonym adsorbencie można łatwo obliczyć na podstawie izotermy adsorpcji wyznaczonej za pomocą IGC [9]. Aby uzyskać funkcję rozkładu potencjału adsorpcyjnego $X(A)$, należy po pierwsze przekształcić równowagowe ciśnienie cząstkowe par adsorbentu p w odpowiadający temu ciśnieniu potencjał adsorpcyjny A zgodnie ze wzorem:

$$A = RT \ln \frac{p_s}{p}, \quad (6)$$

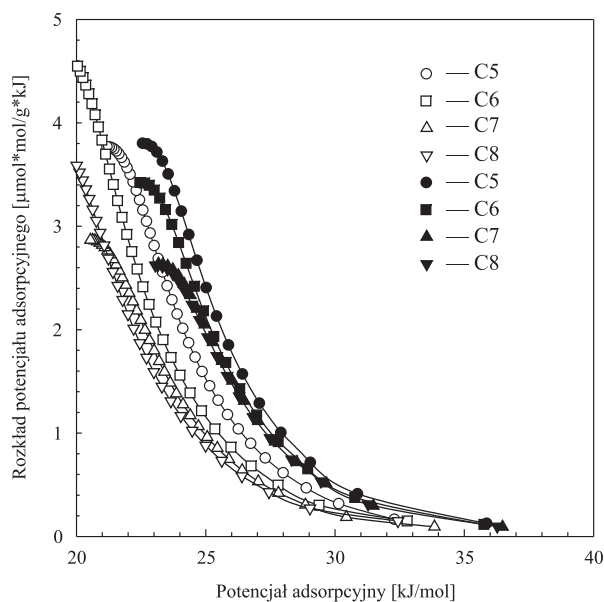
gdzie p_s jest ciśnieniem pary nasyconej adsorbentu oraz po drugie zróżniczkować ilość zaadsorbowanego adsorbentu a względem potencjału adsorpcyjnego A zgodnie z zależnością:

$$X(A) = - \frac{da}{dA}. \quad (7)$$

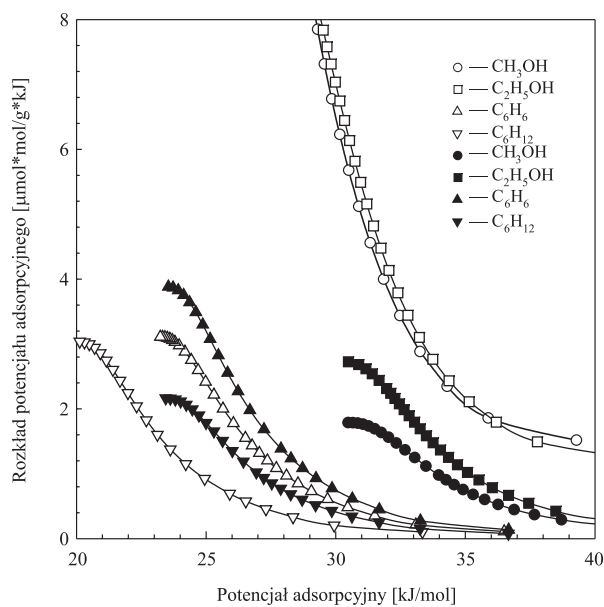
Niekiedy stosuje się również znormalizowaną zależność uzyskaną poprzez podzielenie potencjału adsorpcyjnego $X(A)$ przez pojemność monowarstwy.

Zaprezentowany sposób wyznaczania funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego z wykorzystaniem zależności (6) i (7) zastosowano w niniejszej pracy. Wyznaczanie pierwszej pochodnej adsorpcji po potencjale adsorpcyjnym zrealizowano metodą numeryczną za pomocą własnego programu komputerowego. Wyniki obliczeń w postaci funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego badanych adsorbentów dla uporządkowanego nanoporowatego materiału krzemionkowego z grupami silanolowymi MCM-41 C16 (białe symbole) oraz dla uporządkowanego materiału krzemionkowego z grupami merkaptopropylowymi MCM-41 C16-SH (czarne symbole) są przedstawione na rysunkach 4-6. Krzywe na tych rysunkach ilustrują proces tworzenia monowarstwy przez cząsteczki poszczególnych adsorbentów na obu powierzchniach krzemionkowych. Analiza funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego wskazuje, że najsilniej z powierzchnią krzemionkową, zawierającą grupy silanolowe, oddziałują w kolejności: tetrahydrofuran, eter dietylowy, octan etylu, metanol i etanol. Najsłabiej natomiast — acetonitryl, n-pentan, n-heksan, n-heptan i n-oktan. Jeżeli chodzi o powierzchnię krzemionkową modyfikowaną grupami merkaptopropylowymi, to tu również obserwujemy najsilniejsze oddziaływanie z cząsteczkami tetrahydrofuranu, eteru dietylowego i acetonitrylu, a najsłabsze — z cząsteczkami węglowodorów alifatycznych.

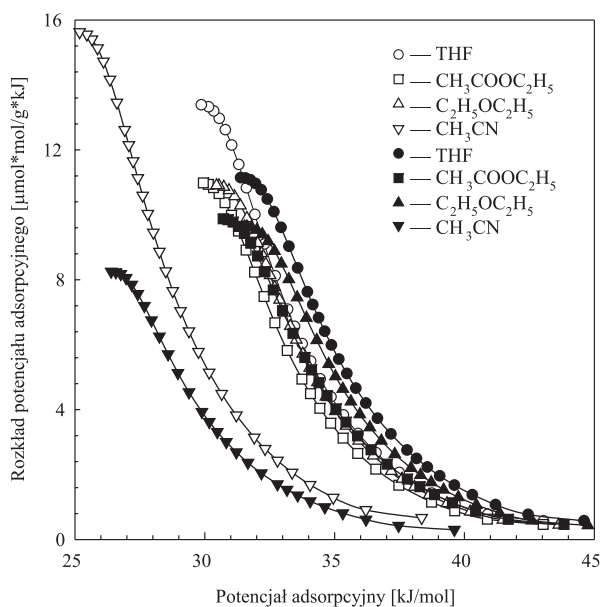
Ogólnie można napisać, że im silniejsze jest oddziaływanie cząsteczek danego adsorbentu z miejscami aktywnymi na powierzchni krzemionkowej, tym szyb-



Rys. 4. Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego n-pentanu, n-heksanu, n-heptanu i n-oktanu dla MCM-41 C16 z grupami silanolowymi (białe symbole) i MCM-41 C16-SH z grupami merkaptopropylowymi (czarne symbole)



Rys. 5. Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego metanolu, etanolu, benzenu i cykloheksanu dla MCM-41 C16 z grupami silanolowymi (białe symbole) i MCM-41 C16-SH z grupami merkaptopropylowymi (czarne symbole)



Rys. 6. Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego tetrahydrofuranu (THF), octanu etylu, eteru dietylowego i acetonitrylu dla MCM-41 C16 z grupami silanolowymi (białe symbole) i MCM-41 C16-SH z grupami merkaptopropylowymi (czarne symbole)

ciem następuje utworzenie monowarstwy na tej powierzchni. Tak więc zarówno dla materiału krzemionkowego MCM-41 C16 (z grupami silanolowymi), jak i materiału krzemionkowego MCM-41 C16-SH (z grupami merkaptopropylowymi) najszybciej monowarstwa ta zostaje utworzona dla THF, eteru dietylowego i octanu dietylu. W stosunku do cząsteczek tych adsorbatów obie powierzchnie są najbardziej niejednorodne, z tym, że uzyskane wyniki wskazują, że silniejsze jest oddziaływanie tych trzech adsorbatów z powierzchnią krzemionkową z grupami merkaptopropylowymi (MCM-41 C16-SH) niż z powierzchnią krzemionkową z grupami silanolowymi (MCM-41 C16). Generalnie, polarne i niepolarne adsorbaty, z nielicznymi wyjątkami, silniej oddziałują z powierzchnią krzemionkową z grupami merkaptopropylowymi (MCM-41 C16-SH). Najprawdopodobniej jest to spowodowane tym, że proces modyfikacji powierzchni krzemionkowej powoduje ogólne zwiększenie ilości tych grup w porównaniu z niemodyfikowaną powierzchnią krzemionkową z grupami silanolowymi. Modyfikowany materiał MCM-41 C16-SH ma zatem więcej grup merkaptopropylowych niż niemodyfikowany materiał MCM-41 C16 grup silanolowych. Jest to wynikiem udziału substancji modyfikującej 3-merkaptopropylotrietoksylanu w tworzeniu struktury porowatej krzemionki, obok zasadniczego źródła krzemionki, jakim jest tetraetoksylan. Więcej grup merkaptopropylowych to więcej niejednorodnych

centrów adsorpcyjnych i silniejsze oddziaływanie z cząsteczkami adsorbentu. Z tej zasady wyraźnie wyłamują się cząsteczki metanolu, etanolu i acetonitrylu. Być może w przypadku tych adsorbatów oddziaływanie ich cząsteczek w grupami silanolowymi jest na tyle silne, że więcej cząsteczek gromadzi się wokół jednego centrum adsorpcyjnego i dlatego adsorpcja tych adsorbatów na adsorbencie niemodyfikowanym (MCM-41 C16) jest większa niż adsorpcja na modyfikowanym adsorbencie (MCM-41 C16-SH).

Podsumowując, należy stwierdzić, że inwersyjna chromatografia gazowa, w której wykorzystuje się adsorbenty o różnej budowie cząsteczkowej, może być przydatna do badań niejednorodności powierzchniowej uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych.

Pracę finansowano ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (grant — 0T00C01824).

Artykuł wpłynął do redakcji 13.01.2006 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w lutym 2006 r.

LITERATURA

- [1] Z. SARBAK, *Adsorpcja i adsorbenty*, WN UAM, Poznań, 2000.
- [2] F. THIELMANN, *Introduction into the characterization of porous materials by inverse gas chromatography*, J. Chromatography, 1037, 2004, 115.
- [3] J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE, *Właściwości adsorpcyjne uporządkowanych mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych*, Biblioteka Wiadomości Chemicznych, 2001, 89.
- [4] J. CHOMA, M. JARONIEC, H. GRAJEK, *Chromatograficzne badania energetycznej niejednorodności uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41*, Biul. WAT, 55, 2, 2006.
- [5] HyperChem Release 7 for Windows, Hypercube Inc., USA 2002.
- [6] H. GRAJEK, Z. WITKIEWICZ, H. JANKOWSKA, *Application of Kováts retention indices for investigation of adsorption properties of activated carbons*, J. Chromatogr. A, 782, 1997, 87.
- [7] M. JARONIEC, R. MADEY, *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*, Elsevier, Amsterdam 1988.
- [8] W. RUDZIŃSKI, D. H. EVERETT, *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*, Academic Press, New York 1991.
- [9] M. JARONIEC, K. P. GADKAREE, J. CHOMA, *Relation between adsorption potential distribution and pore volume distribution for microporous carbons*, Colloids & Surfaces, 118, 1996, 203.

J. CHOMA, H. GRAJEK

Studies of chromatographic method of physicochemical properties of unmodified and modified nanoporous siliceous materials

Abstract. The surface properties of ordered nanoporous silica materials belonging to the MCM41 group have been tested by inverse gas chromatography. Non-modified material with silanol surface groups and modified one with mercaptopropyl surface groups have been employed. N-pentane,

n-hexane, n-heptane, n-octane, methanol, ethanol, benzene, cyclohexane, tetrahydrofurane, ethyl acetate, diethyl oxide and acetonitrile have been employed as adsorbates in testing the surface heterogeneity of the afore-mentioned materials. The surface heterogeneity of the silica materials have been characterized by means of the adsorption potential distribution. A decisive influence of the changes in chemical structure and charge distribution around adsorbate molecule atoms have been observed. Interaction was stronger if the polarity increased. The kind of surface groups and their concentration also influenced the adsorption process. In most cases, the adsorbates interact stronger with propylthiol groups than with silanol ones.

Keywords: inverse gas chromatography, siliceous materials MCM-41, surface heterogeneity

Universal Decimal Classification: 543.544

