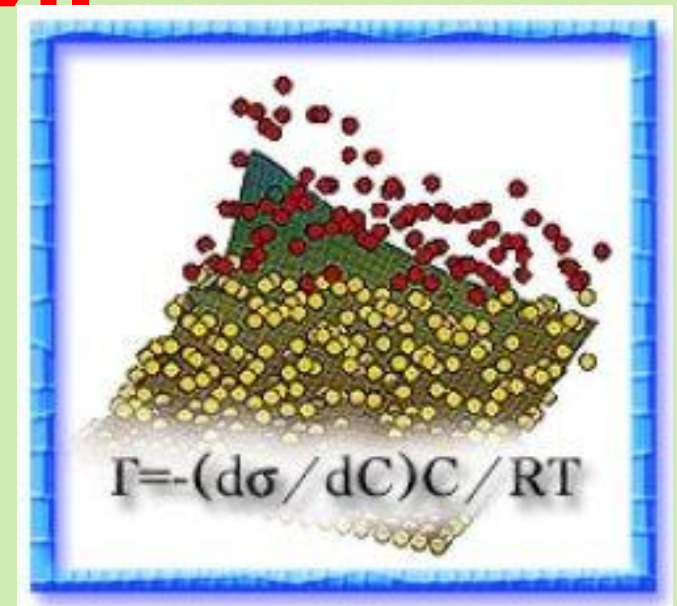


1. Поверхностные явления. Основные понятия.



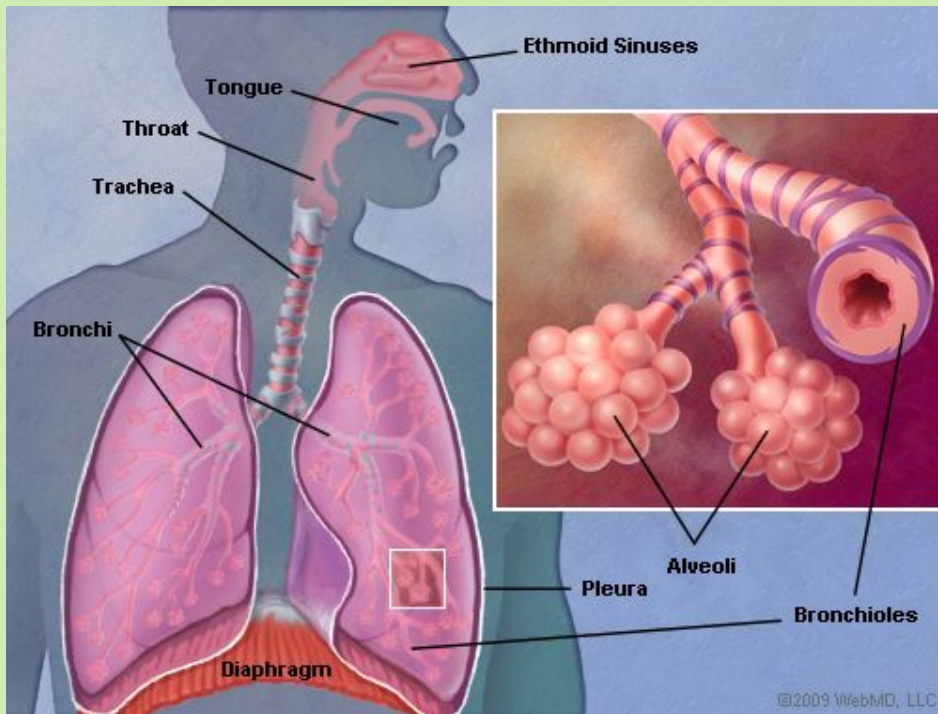
Современная **КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ** представляет собой одну из важнейших и самостоятельных частей физической химии и включает в себя два основных раздела: **физическую химию поверхностных явлений** и **физическую химию дисперсных систем.**

Современная коллоидная химия — это наука на стыке химии, физики, биологии.

Раздел «Поверхностные явления» в курсе коллоидной химии занимает центральное место, в связи с тем, что является основой для понимания свойств дисперсных систем.

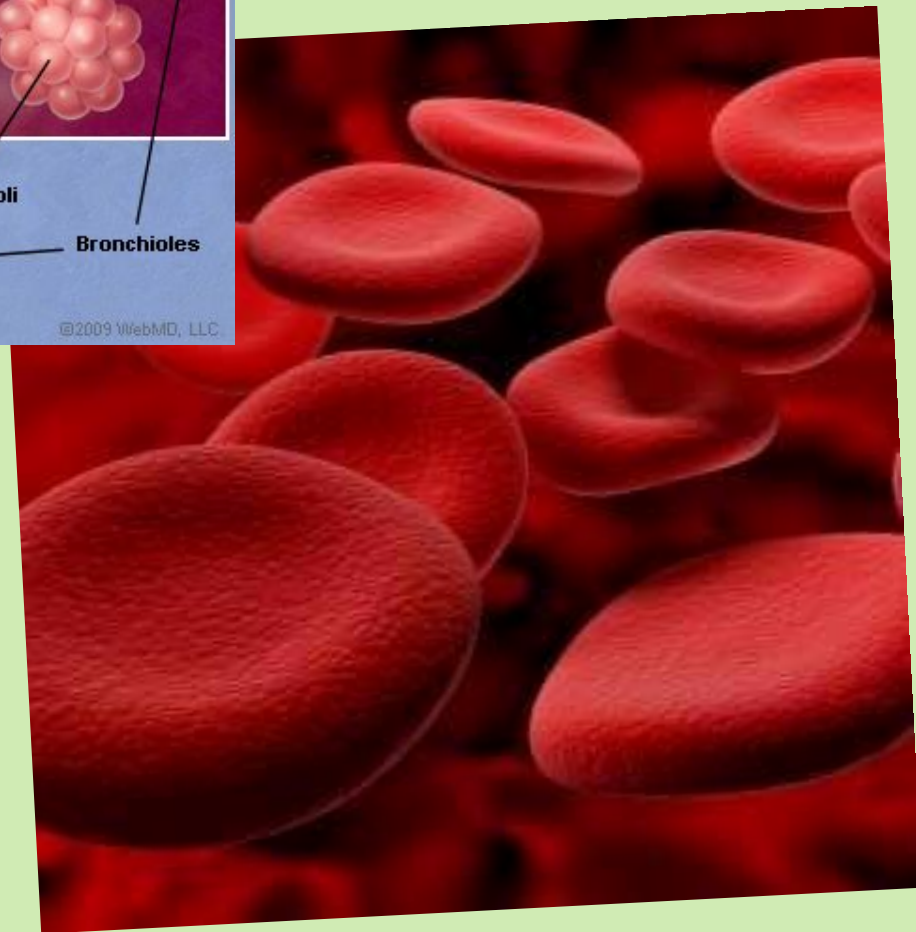
Медико-биологическое значение темы



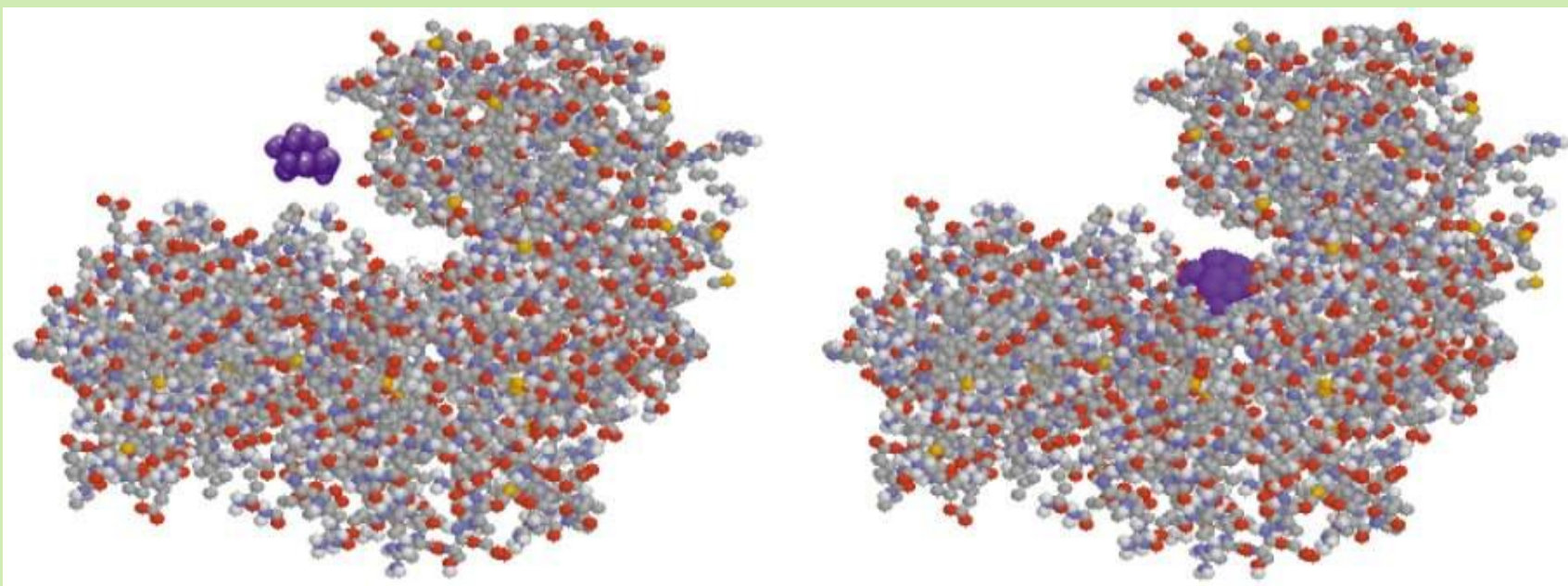
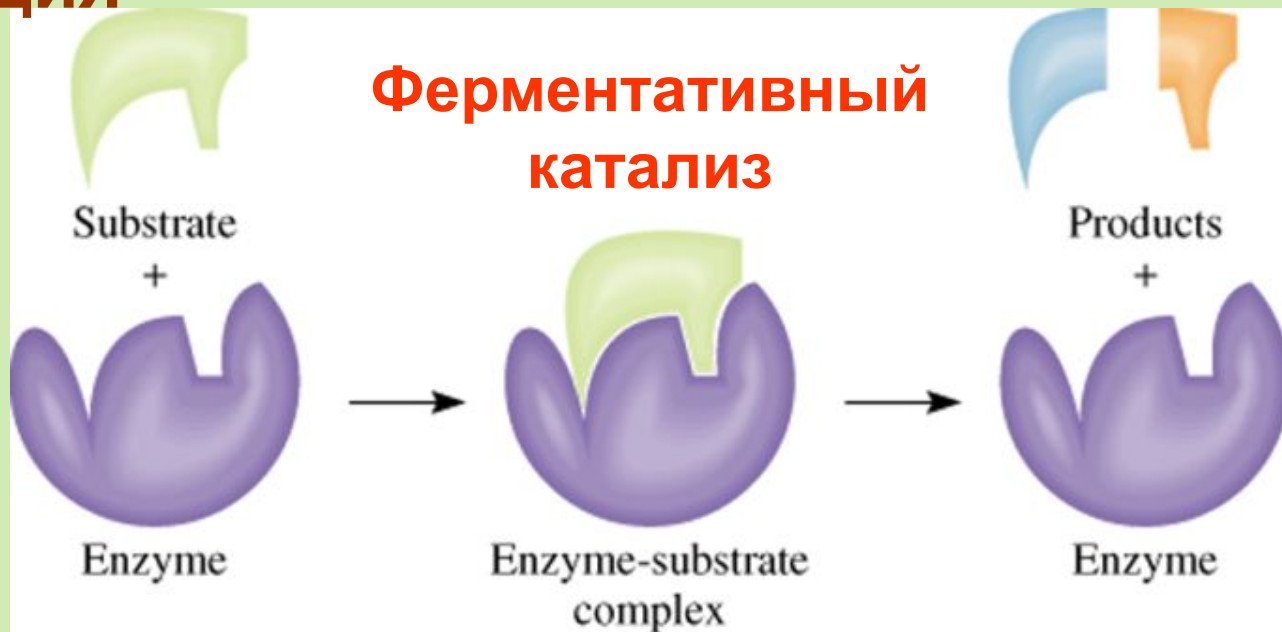


Абсорбция Газовый обмен в лёгких

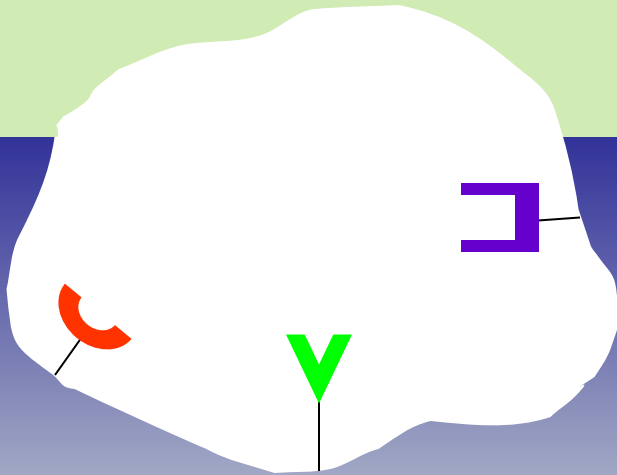
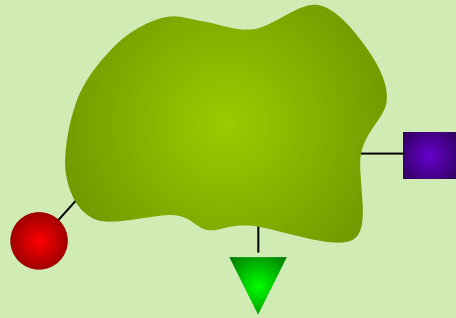
Перенос O_2 и CO_2
из лёгких к тканям



Адсорбция



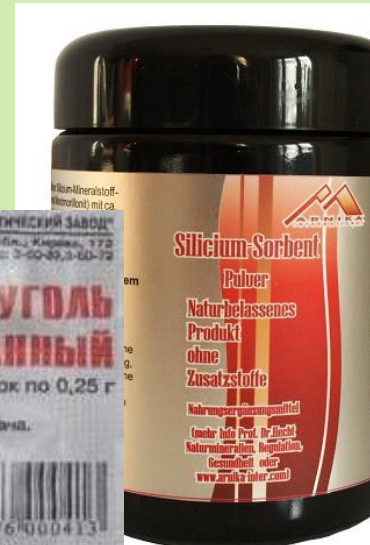
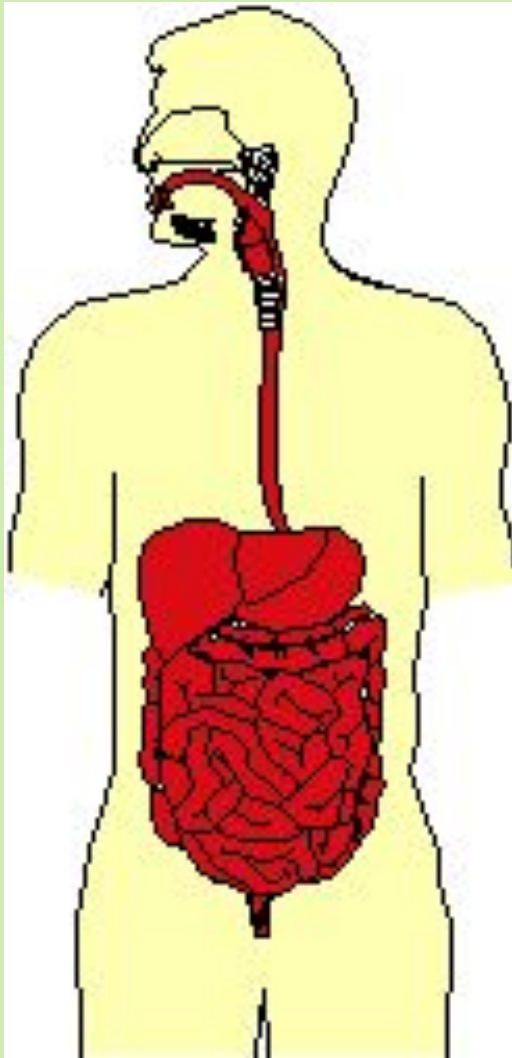
Ферментативный катализ



Субстрат
адсорбируется на
активных центрах
фермента.

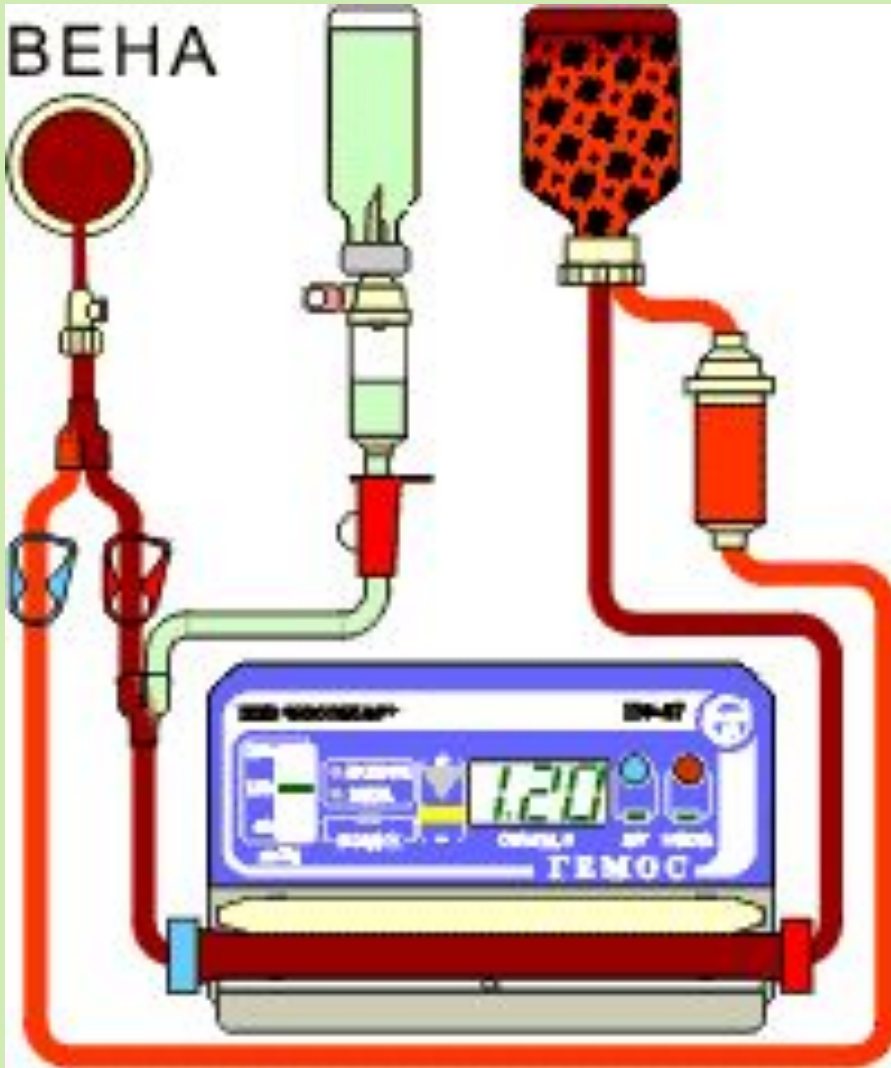
Адсорбция

Поглощение сорбентами
ядовитых веществ в
желудочно-кишечном тракте



Адсорбция

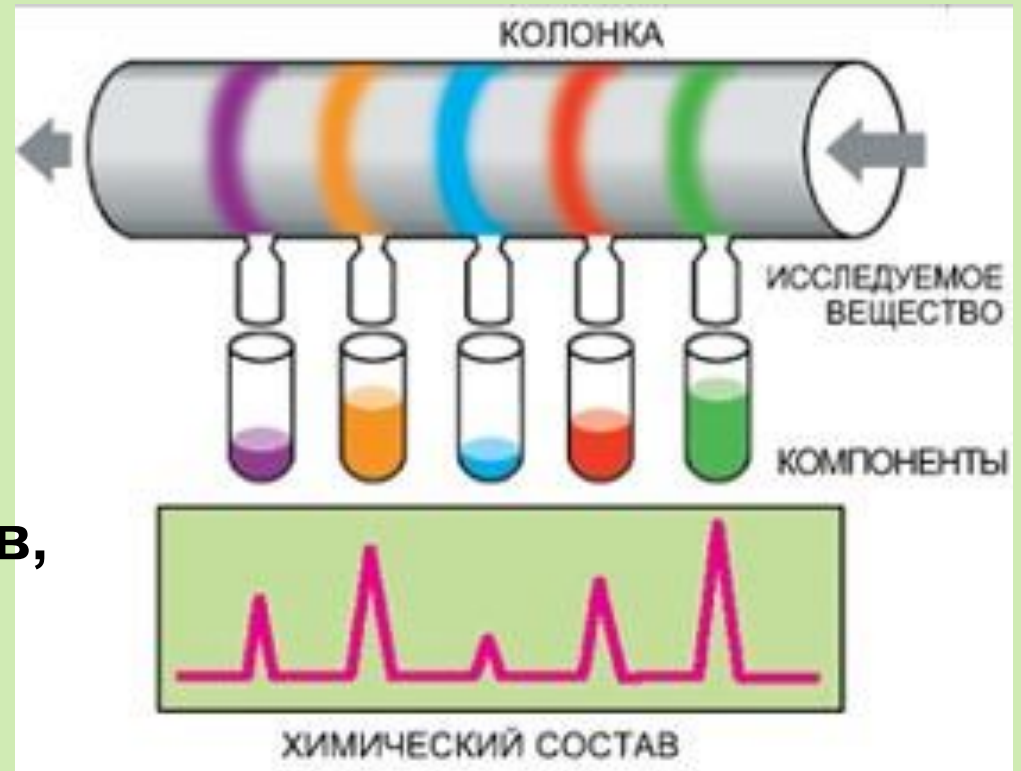
Детоксикация организма:
а) Гемосорбция
б) Лимфосорбция



Адсорбция

Хроматография:

- разделение смесей аминокислот;
- очистка лекарственных препаратов;
- количественное определение витаминов, гормонов;
- диагностика заболеваний



Медико-биологическое значение темы



- Большинство лекарственных форм являются дисперсными системами с большой поверхностью: порошки, таблетки, эмульсии, суспензии, мази.



Медико-биологическое значение темы

- Многие процессы фарм. технологии - испарение, сублимация и конденсация, адсорбция, гетерогенный катализ и химические реакции протекают на границе раздела фаз.



Медико-биологическое значение темы

- *Вопросы рациональной технологии, стабилизации, хранения, повышения эффективности терапевтического действия лекарств неразрывно связаны исследованиями поверхностных явлений.*



Поверхностные явления. Основные понятия

Поверхностные явления – это процессы протекающие на границе раздела фаз, обусловленные особенностями состава и строения поверхностей.



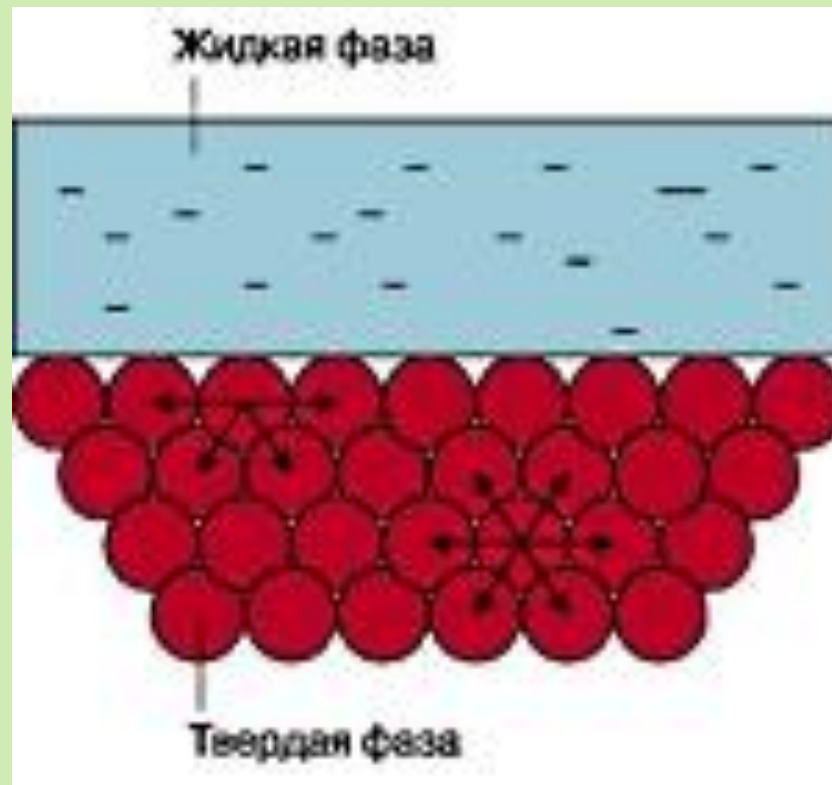
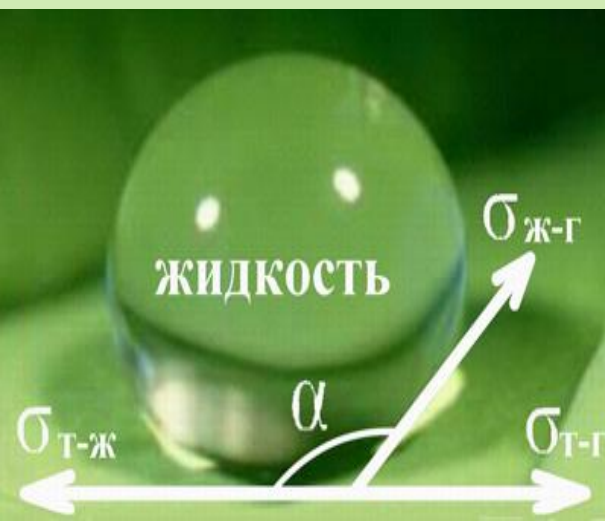
Поверхность раздела фаз - слой от одного до нескольких молекулярных диаметров, возникающий на границе раздела фаз.

Существует **5 типов:**

T-G,

T-Ж,

T-T,



Поверхность раздела фаз характеризуется следующими параметрами:

- 1. Удельная поверхность фазы $S_{уд}$.***
- 2. Свободная поверхностная энергия G_s***
- 3. Поверхностное натяжение σ***

Удельная поверхность фазы $S_{\text{уд}}$ – это величина, равная отношению площади поверхности к её объему или массе.

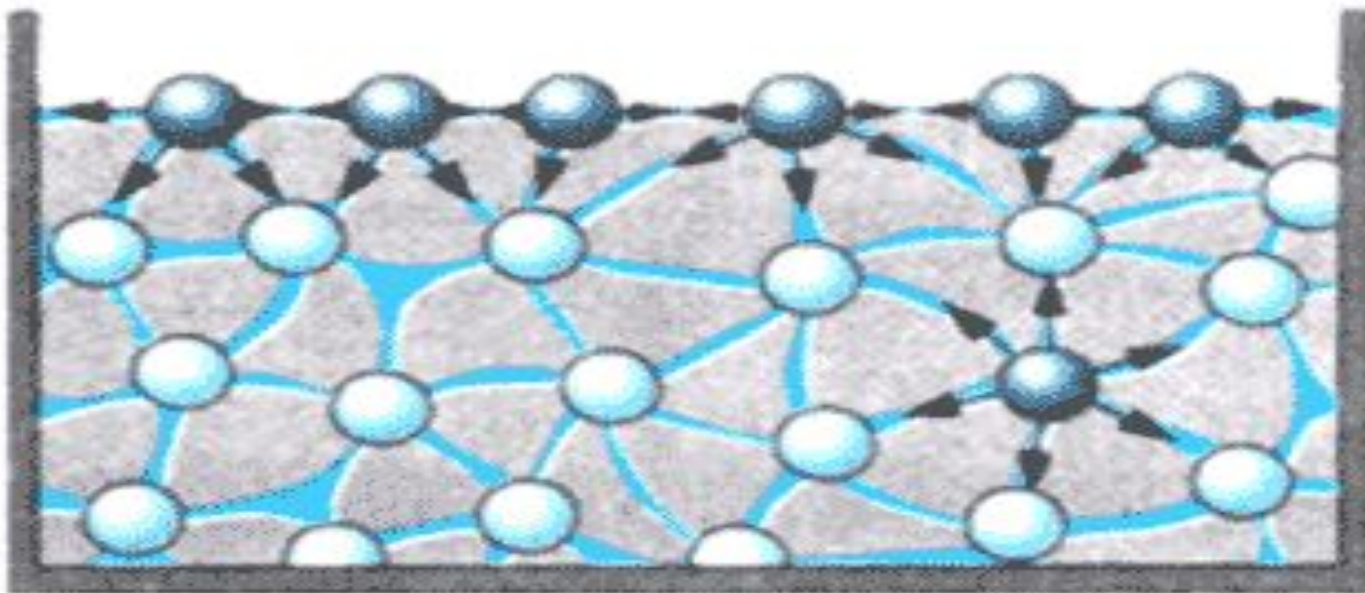
$$S_{\text{уд}} = S / V \quad \text{или} \quad S_{\text{уд}} = S / m$$

$$[m^2/m^3 = 1/m \quad \text{или} \quad m^2/kg]$$

Она зависит от кривизны поверхности дисперсности фаз.

Поверхностная энергия

Всякая поверхность характеризуется запасом так называемой поверхностной энергии (G_s или F). В эту систему превращается работа, затрачиваемая на образование поверхности раздела. Ее создают некомпенсированные силовые поля частиц поверхностного слоя, которые направлены в окружающую среду.



Поверхностная энергия

Поверхностная энергия (G_s) зависит от величины поверхностного натяжения (σ) и площади поверхности (S).

Эта зависимость выражается уравнением:

$$G_s = \sigma S$$

где,

G_s - [Дж (н м)],

σ - [н м⁻¹],

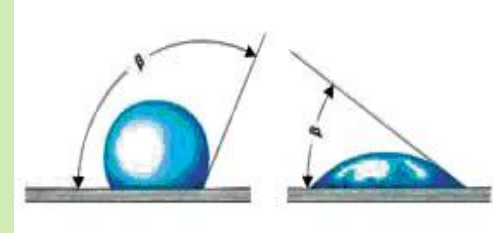
S - [м²].



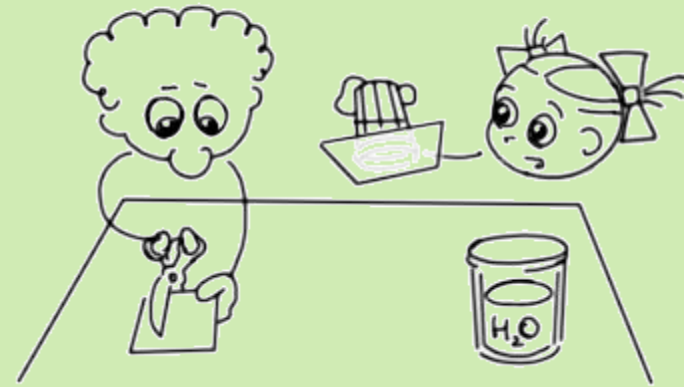
Поверхностное натяжение

В свою очередь, величина поверхностного натяжения определяется изменением энергии Гиббса (ΔG_s), приходящейся на единицу поверхности (ΔS):

$$\sigma = \Delta G_s / \Delta S.$$



Поверхностное натяжение (σ) равно работе, которую нужно совершить для создания единицы поверхности [Дж/м²].



Поверхностное натяжение

Факторы влияющие на поверхностное натяжение:

- 1. природа граничащих фаз**
- 2. температура**
- 3. давление**
- 4. концентрация растворенного вещества**

Зависимость поверхностного натяжения от природы граничащих фаз.

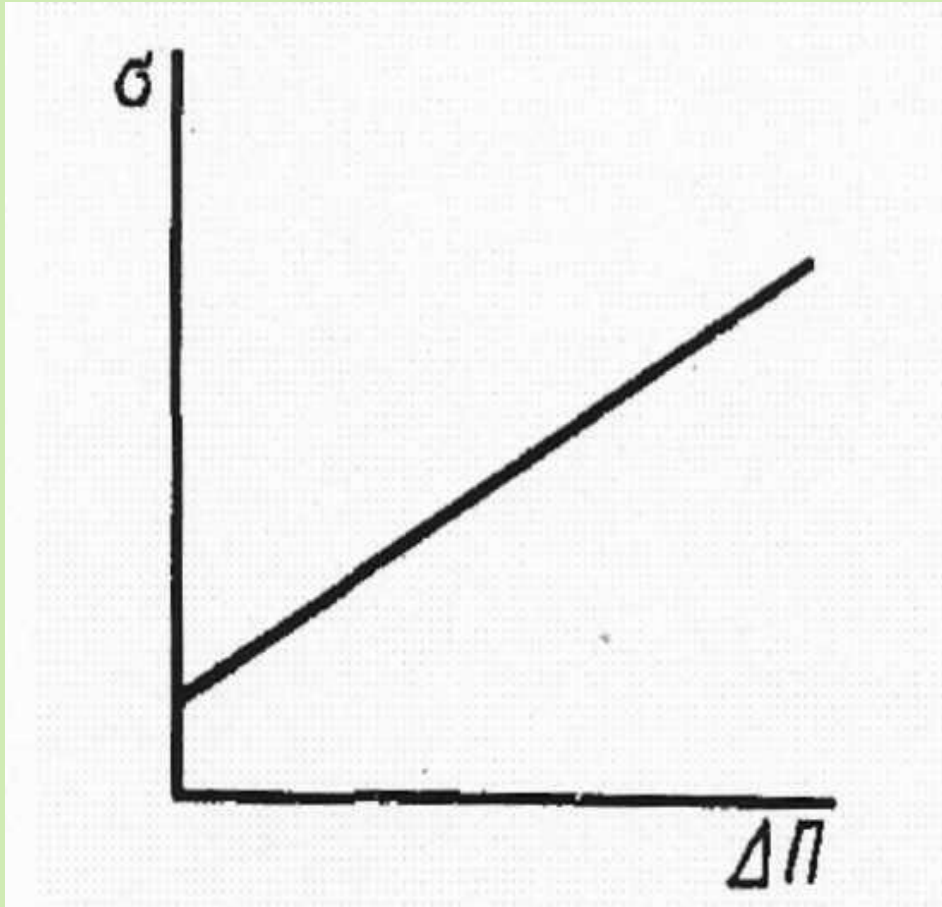


Правило Ребиндера:
Чем больше разность полярностей фаз (ж-ж, ж-г), тем больше поверхностное натяжение на их границе раздела.

$$\sigma(\text{H}_2\text{O})=72,8 \text{ Дж/м}^2;$$

$$\sigma(\text{сыворотки крови})=45,4 \text{ Дж/м}^2).$$

Поверхностное натяжение

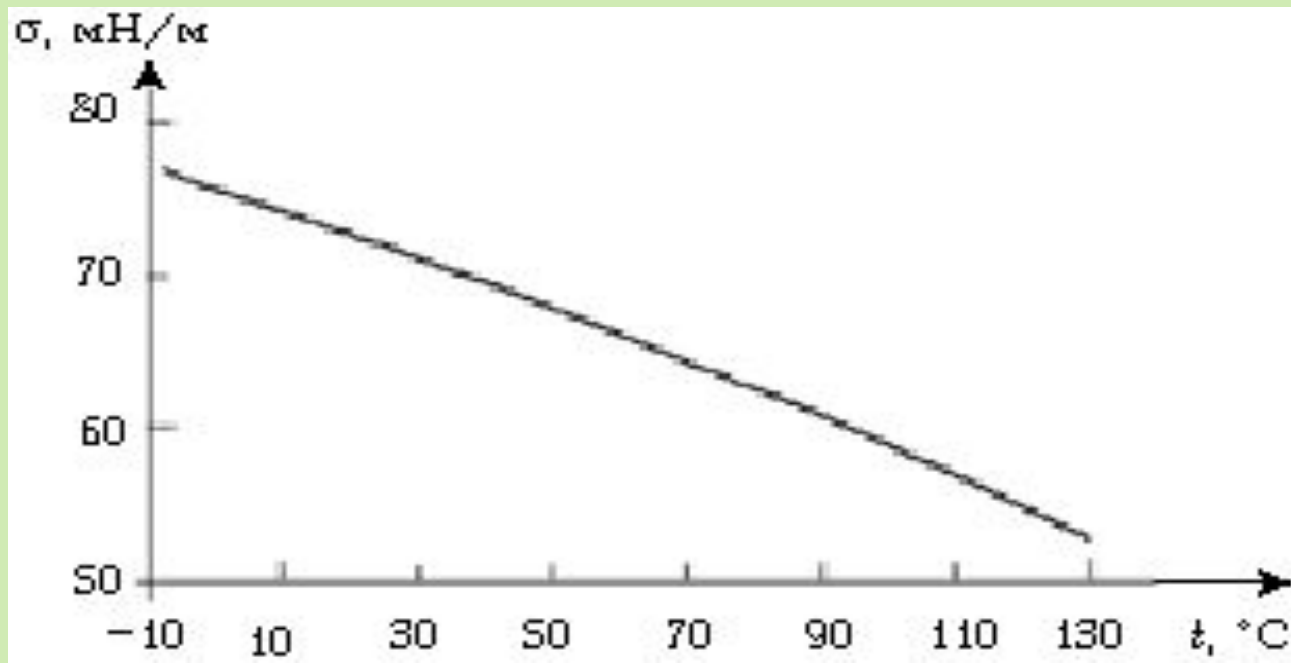


**Зависимость
поверхностного
натяжения от
разности
полярностей фаз в
системе жидкость-
жидкость.**

Влияние температуры на поверхностное натяжение

С повышением температуры поверхностное натяжение уменьшается.

Температура, при которой поверхностное натяжение обращается в ноль, называется критической. При этом исчезает различие между двумя агрегатными состояниями вещества.



Влияние температуры на поверхностное натяжение

При температурах, далеких от критической зависимость близка к линейной:

$$\sigma = \sigma^0 + \beta(T - T_0),$$

где,

σ и σ^0 – поверхностное натяжение при температуре T и T_0 соответственно.

Поверхностная энергия подчиняется основным законам ТД:

Согласно первому закону ТД:

поверхностная энергия может переходить в химическую, электрическую и свободную энергию Гиббса.

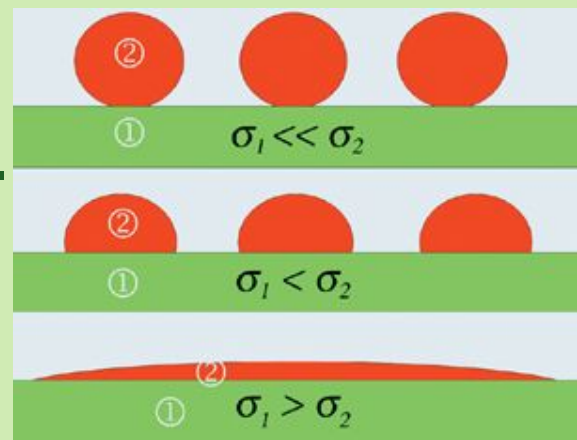
Согласно второму закону ТД:

поверхностная энергия может быть причиной самопроизвольных процессов, определяемых уменьшением энергии Гиббса.

Смачивание

Смачивание - разновидность адгезии, относящаяся к взаимодействию типа Г-Ж.

Адгезией (прилипанием, сцеплением) называют притяжение между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте.

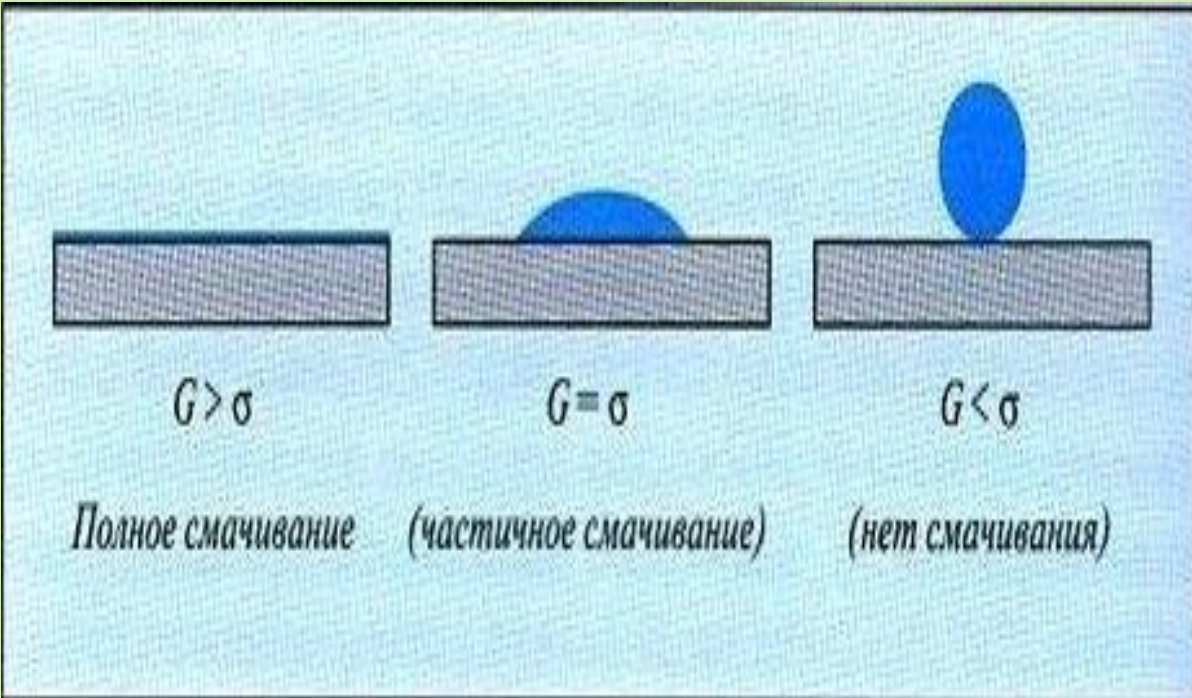


Виды смачивания:

- иммерсионное смачивание, имеющее место при полном погружении твердого тела в жидкость; в таком случае в смачивании участвуют две фазы: жидкость и твердое тело;
- контактное смачивание, протекает с участием трех фаз: твердой, жидкой, газообразной (например, капля жидкости на твердой поверхности).

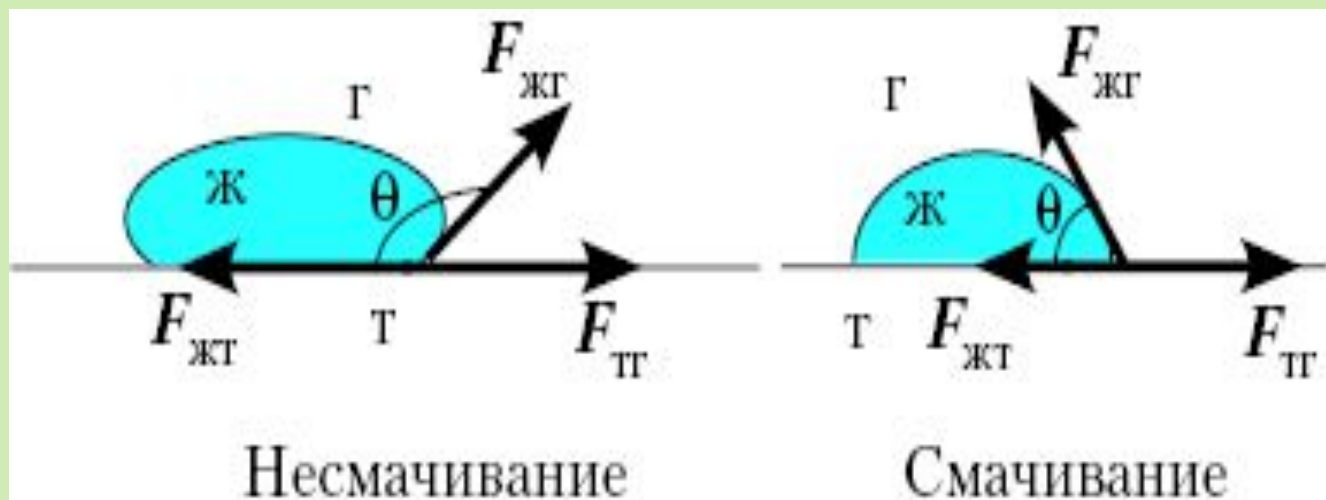
Контактное смачивание

- Каплю жидкости помещают на твердую поверхность. Капля принимает такую форму, при которой по ее контуру устанавливается равновесие сил поверхностного натяжения.



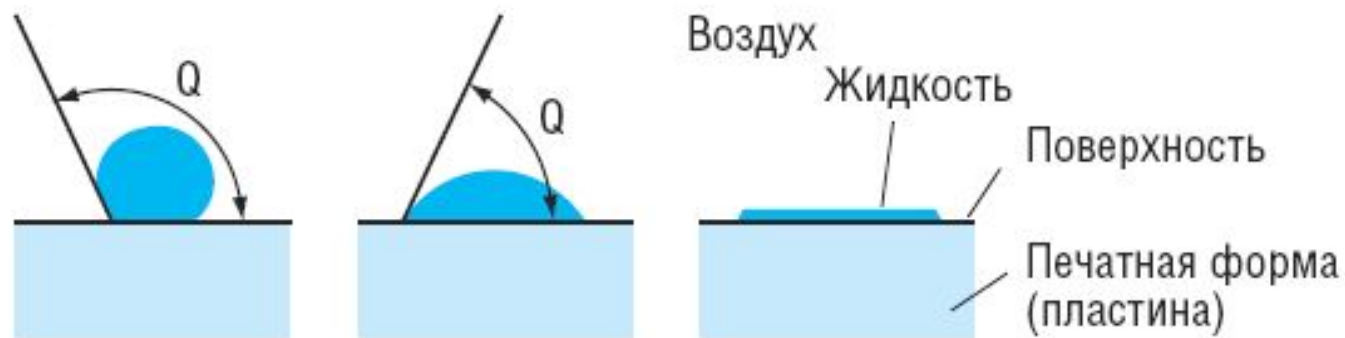
Смачивание

- Количественной мерой процесса смачивания может служить угол, образованный каплей и твердой поверхностью – краевой угол смачивания Θ .



Считается, что жидкость смачивает поверхность, если $\theta < 90^\circ$.





$$Q > 90^\circ$$

$$\sigma_{ТВ} < \sigma_{Ж}$$

Нет смачивания

$$90 > Q > 0^\circ$$

$$\sigma_{ТВ} > \sigma_{Ж}$$

Смачивание

$$Q = 0^\circ$$

$$\sigma_{ТВ} \gg \sigma_{Ж}$$

Растекание

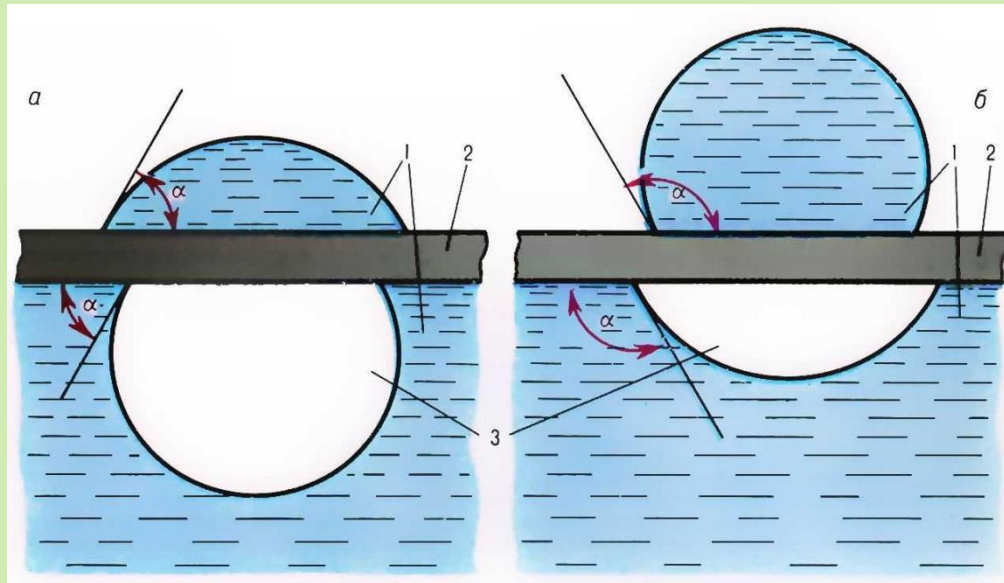
- Q краевой угол
- $\sigma_{ТВ}$ поверхностное натяжение плашки (носителя)
- $\sigma_{Ж}$ поверхностное натяжение жидкости (воды)

Рис. 2.1-2

Смачивание поверхностей и краевой угол

Контактное смачивание

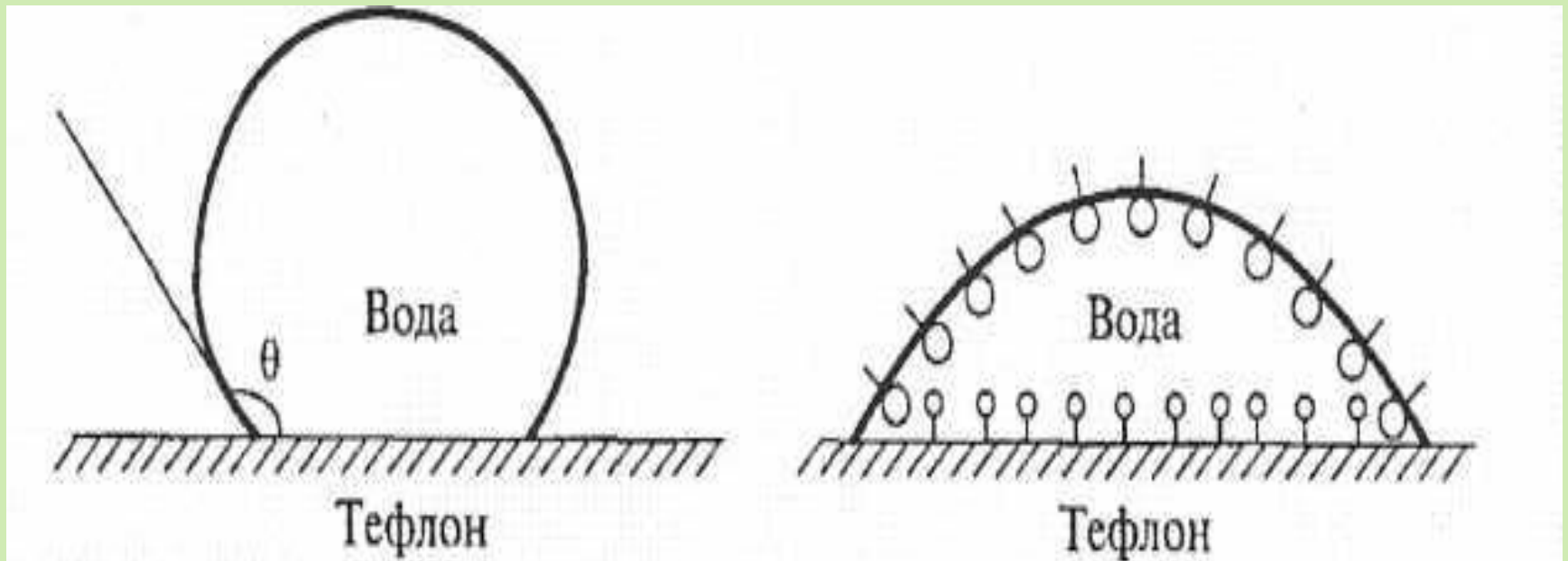
По этому признаку твердые поверхности разделяются на **гидрофильные** - смачиваются водой и другими полярными жидкостями и **гидрофобные** - избирательно смачиваются неполярными жидкостями.



Гидрофильная
поверхность

Гидрофобная
поверхность

Контактное смачивание



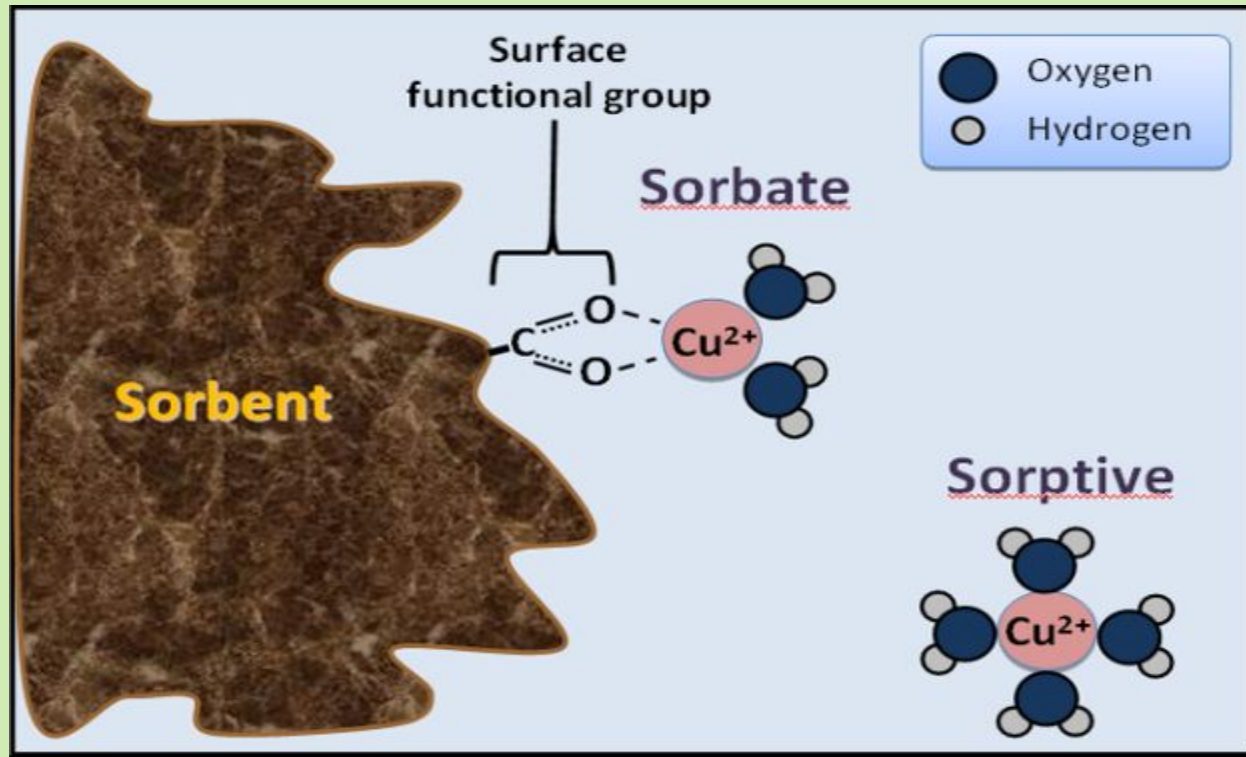
Капля воды на гидрофобной поверхности без ПАВ,
и в его присутствии

2. Адсорбция на жидких адсорбентах. Поверхностно-активные вещества.



Сорбция

Уменьшение свободной поверхностной энергии гетерогенной системы может происходить за счет сорбции (от лат. *Sorbeo* – поглощаю) различных веществ из окружающей среды.



Сорбция. Основные понятия

- **Сорбент – поглотитель**
- **Сорбтив (сорбат) – поглощаемое вещество**
- **Сорбция – процесс поглощения одного вещества другим**



Сорбция. Основные понятия

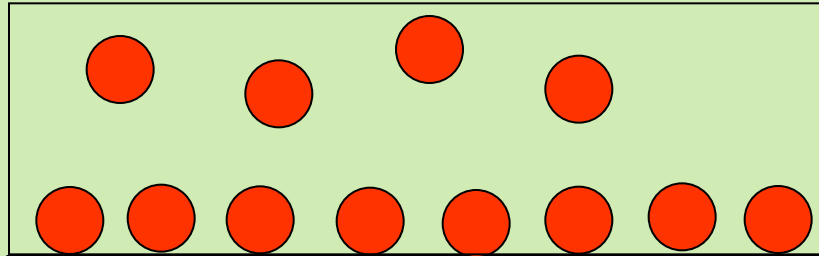
Адсорбция – поглощение поверхностью сорбента.

Абсорбция – поглощение всем сорбентом.



Адсорбция

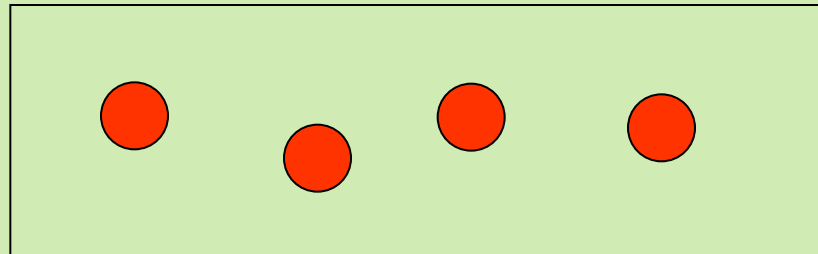
ФАЗА I



ФАЗА 2

Абсорбция

ФАЗА I



ФАЗА 2

Количественные характеристики адсорбционных процессов

Абсолютная адсорбция (A) - это количество вещества сорбата в поверхностном слое адсорбента толщиной h , в расчете на единицу поверхности.

$$A = n/S = hn/V = hC; [A] = \text{моль/м}^2$$

Количественные характеристики адсорбционных процессов

Удельная адсорбция (a) - это количество вещества сорбата в поверхностном слое адсорбента, отнесенное к массе адсорбента.

Она используется в тех случаях, когда затруднительно измерить S поверхности.

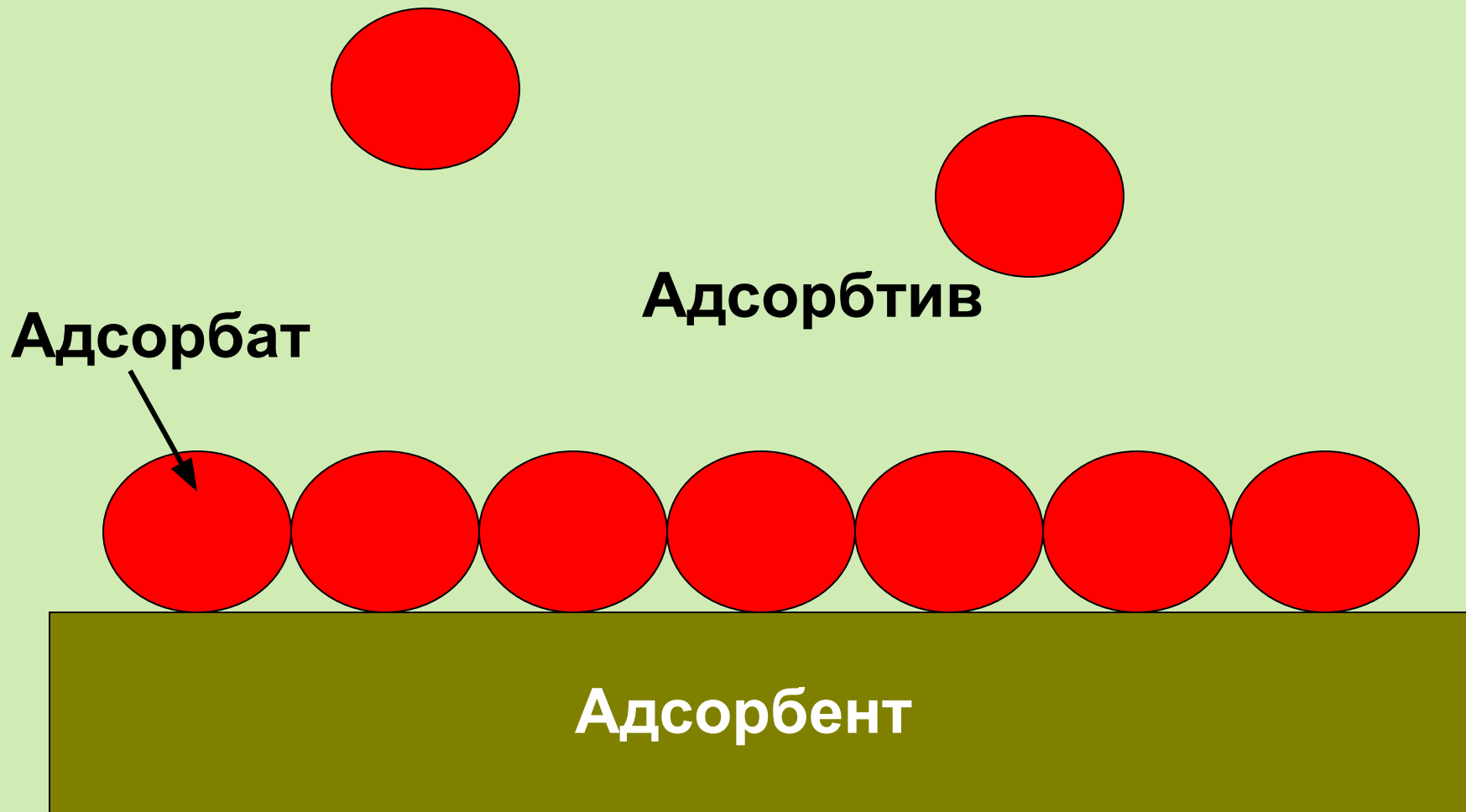
$$a = n/m; [a] = \text{моль/кг}$$

Количественные характеристики адсорбционных процессов

Избыточная адсорбция (Γ) - это избыток сорбата в поверхностном слое, по сравнению с таким же слоем в объемной фазе. $[\Gamma] = \text{моль/м}^2$

$$\Gamma = \frac{\Delta n}{S} = \frac{h\Delta n}{V} = h\Delta C = h(C_n - C_{\text{оф}}) = A - hC_{\text{оф}}$$

Процесс адсорбции



Адсорбция

Адсорбция характеризуется обратимостью и высокой скоростью.

Процесс обратный адсорбции называется десорбцией.

В зависимости от характера взаимодействия частиц сорбента и сорбтива сорбция бывает чисто физическая (за счет сил Ван-дер-Ваальса) и химическая (когда происходит химическое взаимодействие). Химическую сорбцию называют хемосорбцией.

Адсорбция на жидких адсорбентах

Адсорбция на жидких адсорбентах встречается в системах: ж – г, ж – ж, ж – т.

Об адсорбционной способности жидких адсорбентов судят либо по величине поверхностного натяжения, либо по величине адсорбции.



Адсорбция на жидких адсорбентах

$$a = (C_0 - C) V/S,$$

где,

a – величина адсорбции (удельная сорбционная емкость) [ммоль м⁻²];

C_0 – начальная концентрация адсорбата [ммоль дм⁻³];

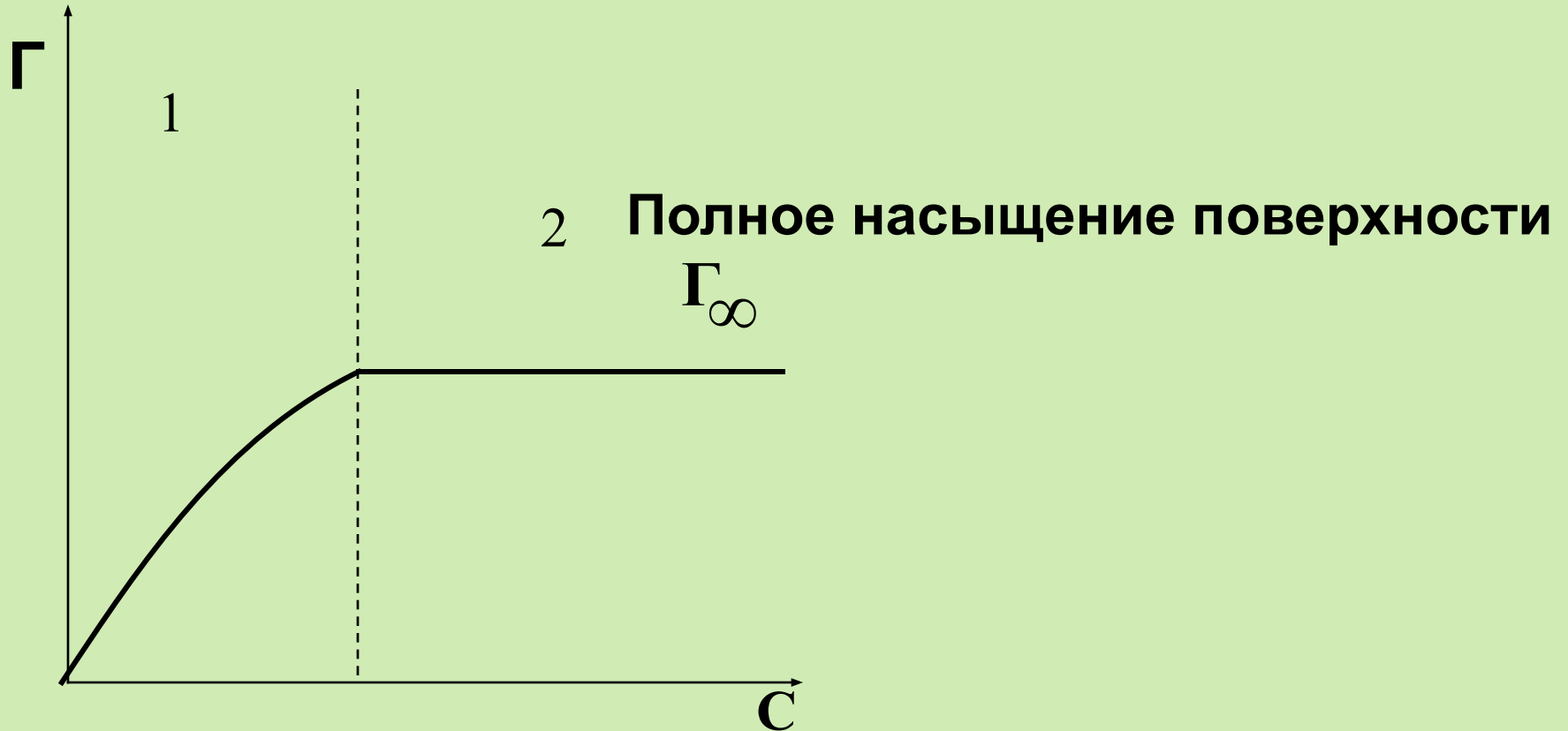
C – равновесная концентрация адсорбата [ммоль дм⁻³];

V – объем жидкой фазы [дм³];

S – площадь поверхности адсорбента [м²].

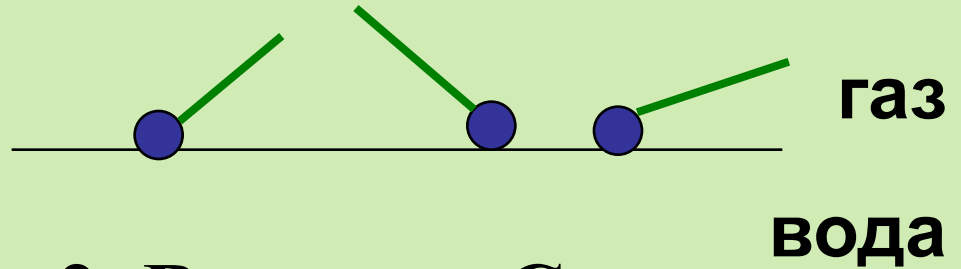
Изотерма избыточной адсорбции Гиббса

Зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбата называют *изотермой адсорбции*.



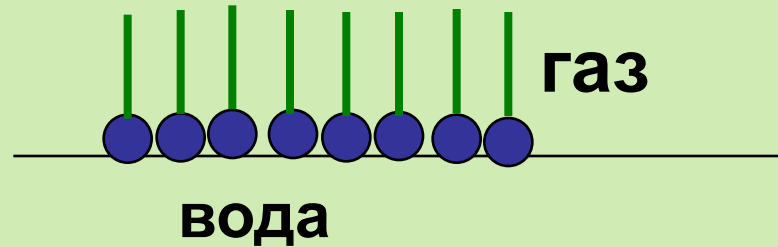
Адсорбция на жидких адсорбентах

С увеличением концентрации адсорбируемого вещества величина адсорбции возрастает и достигает максимального значения при полном насыщении поверхности.



2. Высокие С

«частоток Лэнгмюра»



Уравнение Гиббса

Математически эта взаимосвязь характеризуется **уравнением Гиббса**:

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{dc} \cdot \frac{C}{RT} \quad [\text{ммоль м}^{-2}], \text{ где}$$

Γ - количество адсорбированного вещества
[ммоль/м²],

C – равновесная молярная концентрация адсорбата
[моль/л],

R - универсальная газовая постоянная,

T – абсолютная температура.

Поверхностная активность

$$g = \frac{d\sigma}{dc}$$

• Мера поверхностной активности (g) - способность растворенного вещества изменять поверхностное натяжение.

- По знаку величины g вещества разделяют на поверхностно-активные (ПАВ), поверхностно-инактивные (ПИВ) и поверхностно-неактивные (ПНВ).

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) обладают низким поверхностным натяжением ($\frac{d\sigma}{dc} < 0$). Поэтому из уравнения Гиббса следует, что $a > 0$.

ПАВ вызывают положительную адсорбцию, так как они не растворяются в жидком адсорбенте, а концентрируются в поверхностном слое.

ПАВ: спирты, органические кислоты, сложные эфиры, белки, холестерол, жиры, липиды, мыла.

Строение молекулы ПАВ:

Молекула ПАВ состоит из:

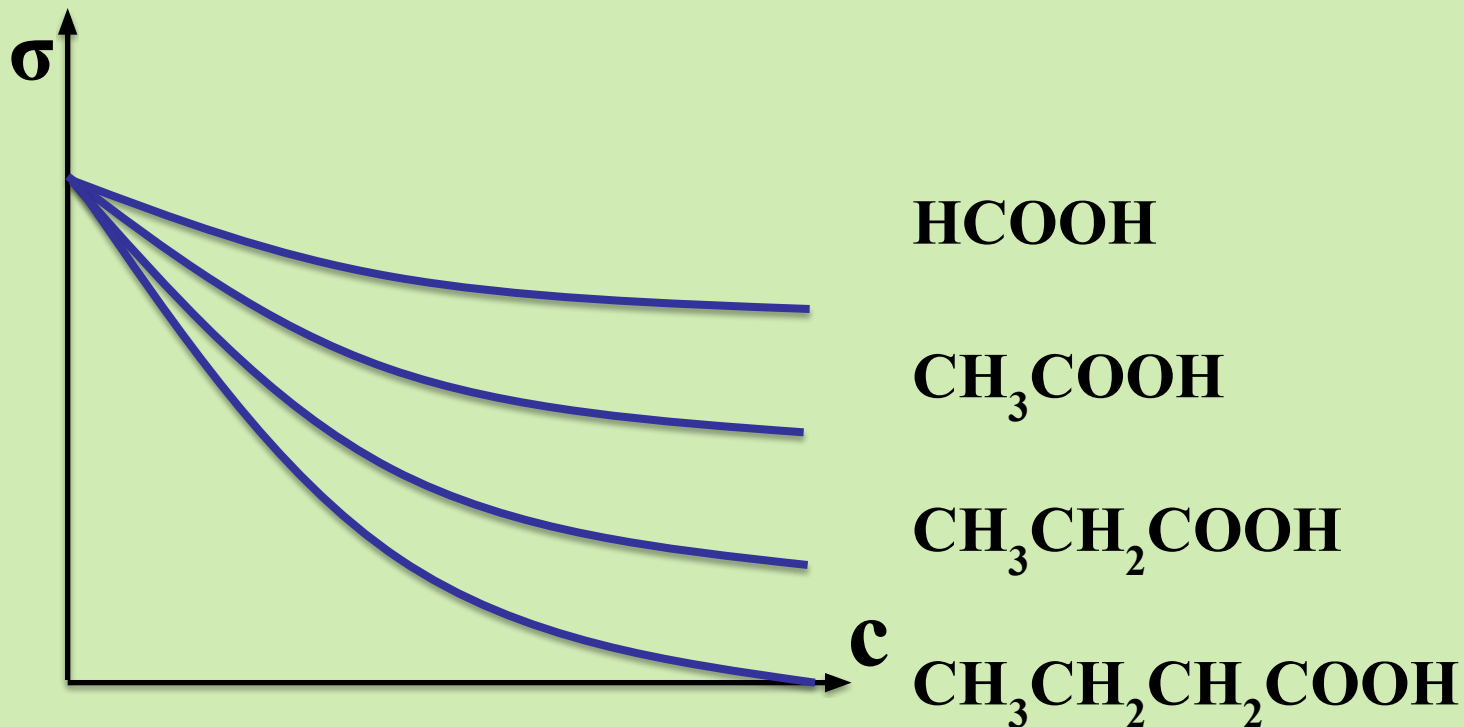
- неполярной гидрофобной углеводородной группы (“хвост”)
- полярной гидрофильной группы (“голова”):
-ОН, -СООН, -С(О)-О, -NH₂; -SO₃H.



“хвост” “голова”

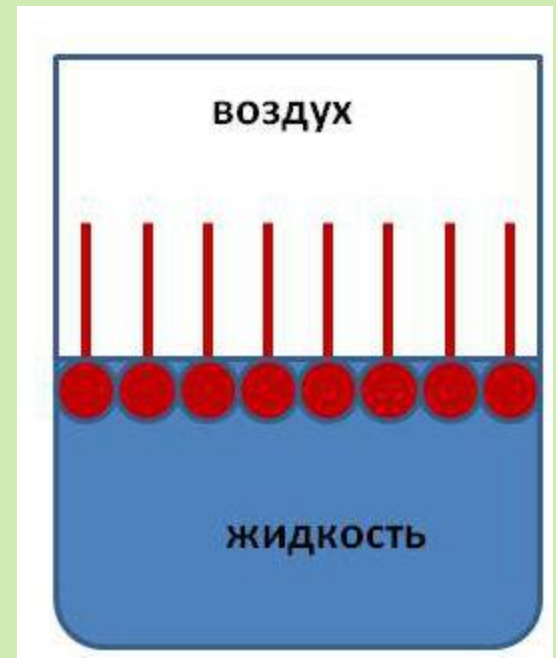
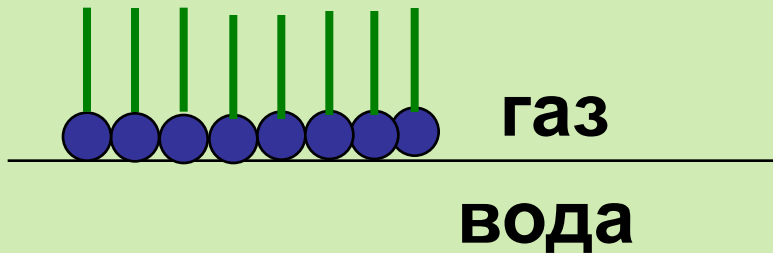
Правило Траубе-Дюкло:

При удлинении цепи на группу $-\text{CH}_2-$ в гомологическом ряду способность к адсорбции возрастает в 3,2 раза.



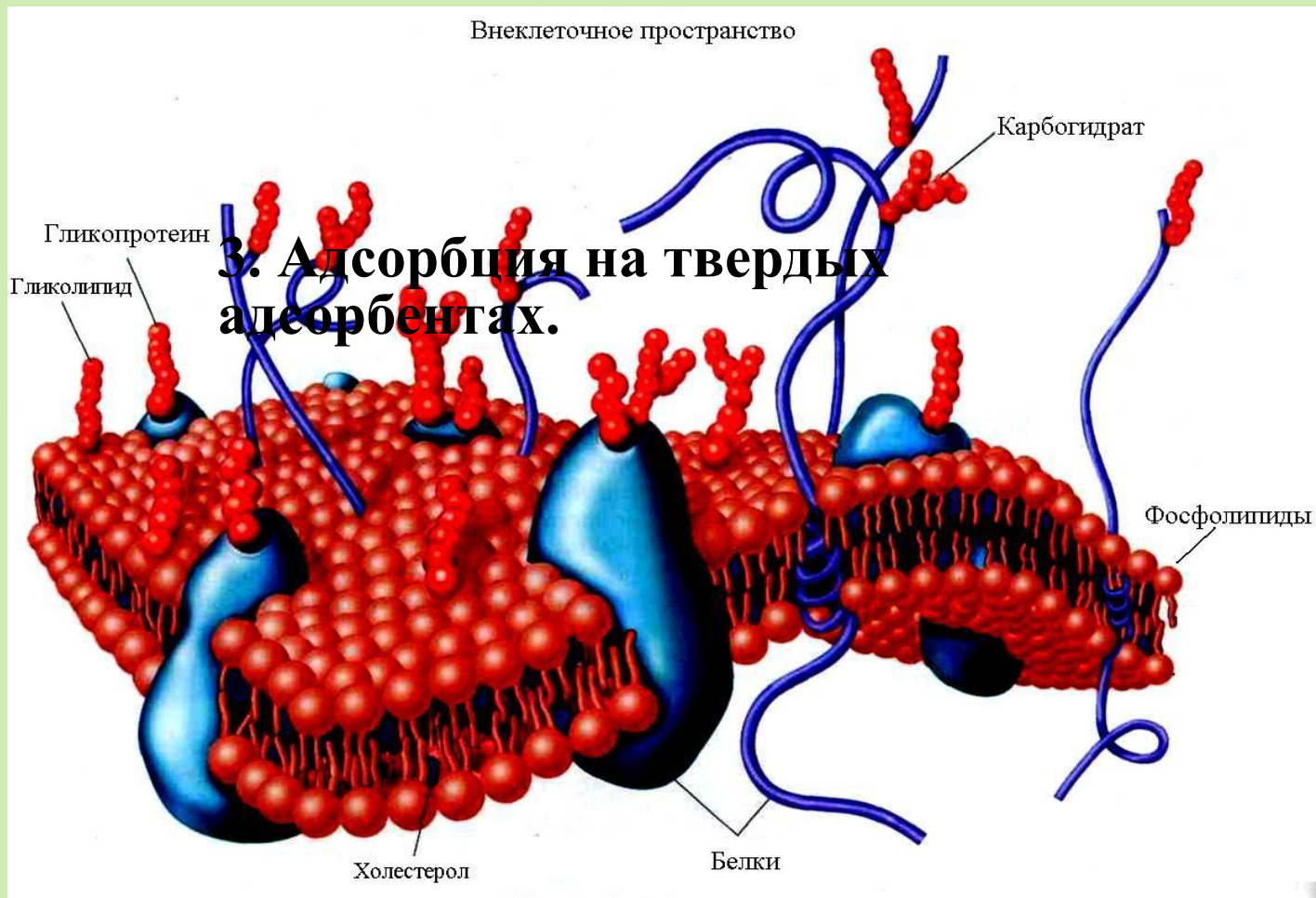
Правило Ребиндера

- В адсорбционном слое молекулы ПАВ располагаются упорядоченно в соответствии с правилом Ребиндера:
- На границе раздела **полярные группы молекул ПАВ ориентируются в сторону более полярной фазы, а углеводородный радикал – в сторону менее полярной фазы.**



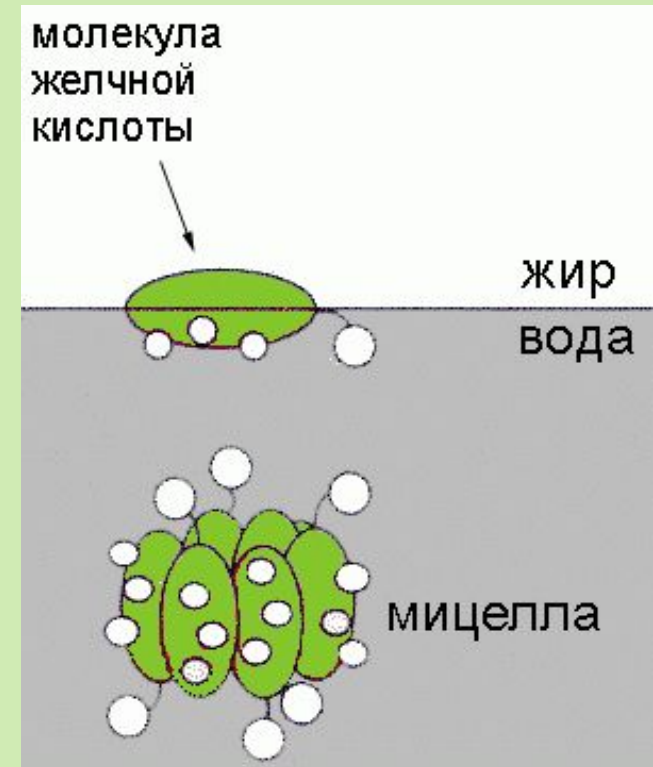
ПАВ

Это свойство молекул ПАВ широко распространено в природе, по этому принципу устроены клеточные мембраны.



ПАВ

Например, на процессы усвоения жиров в организме влияют соли желчных кислот, которые, обладая очень низким поверхностным натяжением, являются прекрасными эмульгаторами жиров (жиры в виде эмульсий лучше усваиваются).



ПАВ

ПАВ широко используются в фармации в качестве основы для приготовления мазей, свечей, эмульсий, а также солюбилизаторов.

- **Солюбилизация – растворение органических веществ в углеводородной части ПАВ.**

Это позволяет перевести в водный раствор жирорастворимые вещества.



Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ)

обладают высоким поверхностным натяжением ($\sigma > 0$). Следовательно, $\frac{d\sigma}{dc} < 0$. ПИВ вызывают отрицательную адсорбцию.

Эти вещества распространяются по всему объему сорбента, а не на его поверхности.

К поверхностно-инактивным веществам относятся все неорганические электролиты (кислоты, щелочи, соли) и некоторые органические вещества (муравьиная кислота).

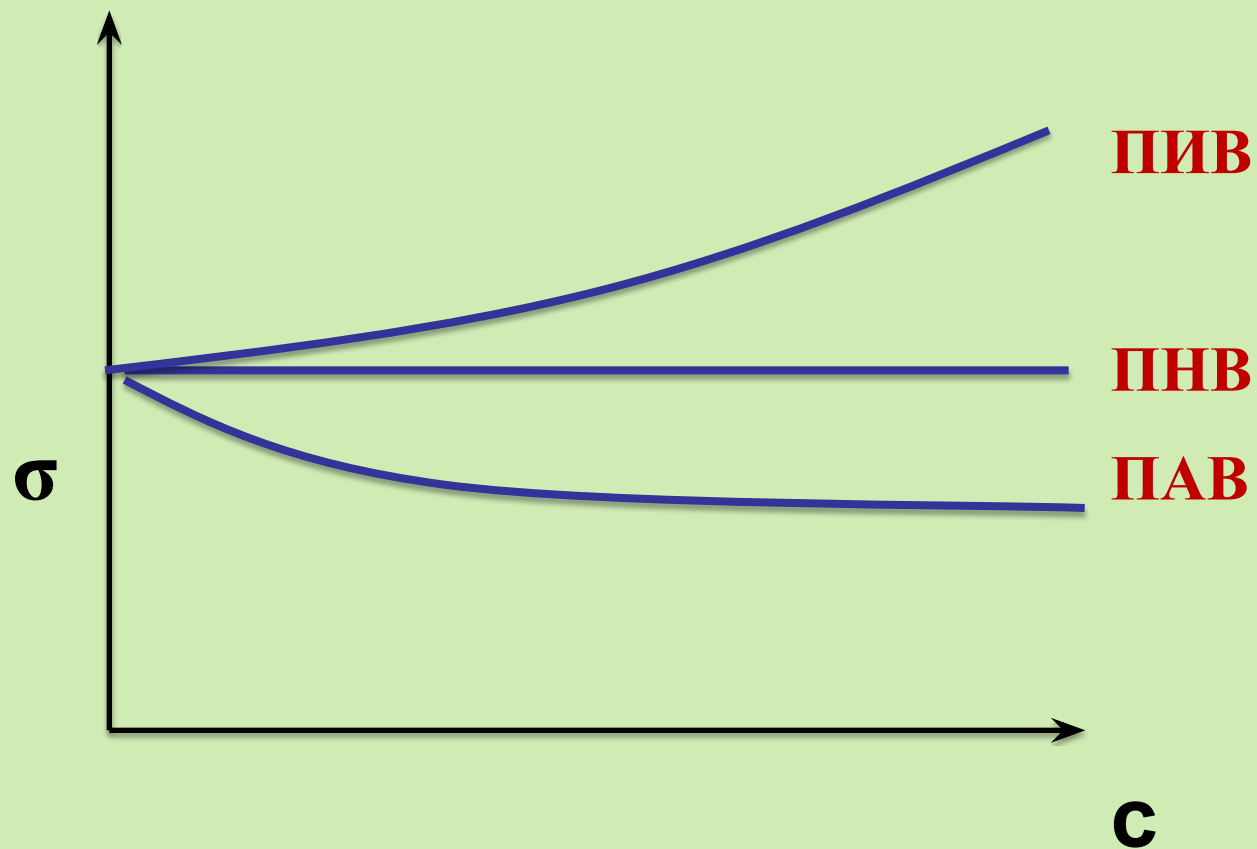
ПАВ, ПИВ, ПНВ

- Поверхностно-неактивные вещества (ПНВ): не изменяют поверхностное натяжение растворителя.

$$\gg \frac{d\sigma}{dc} = 0.$$

- ПНВ: *сахароза.*

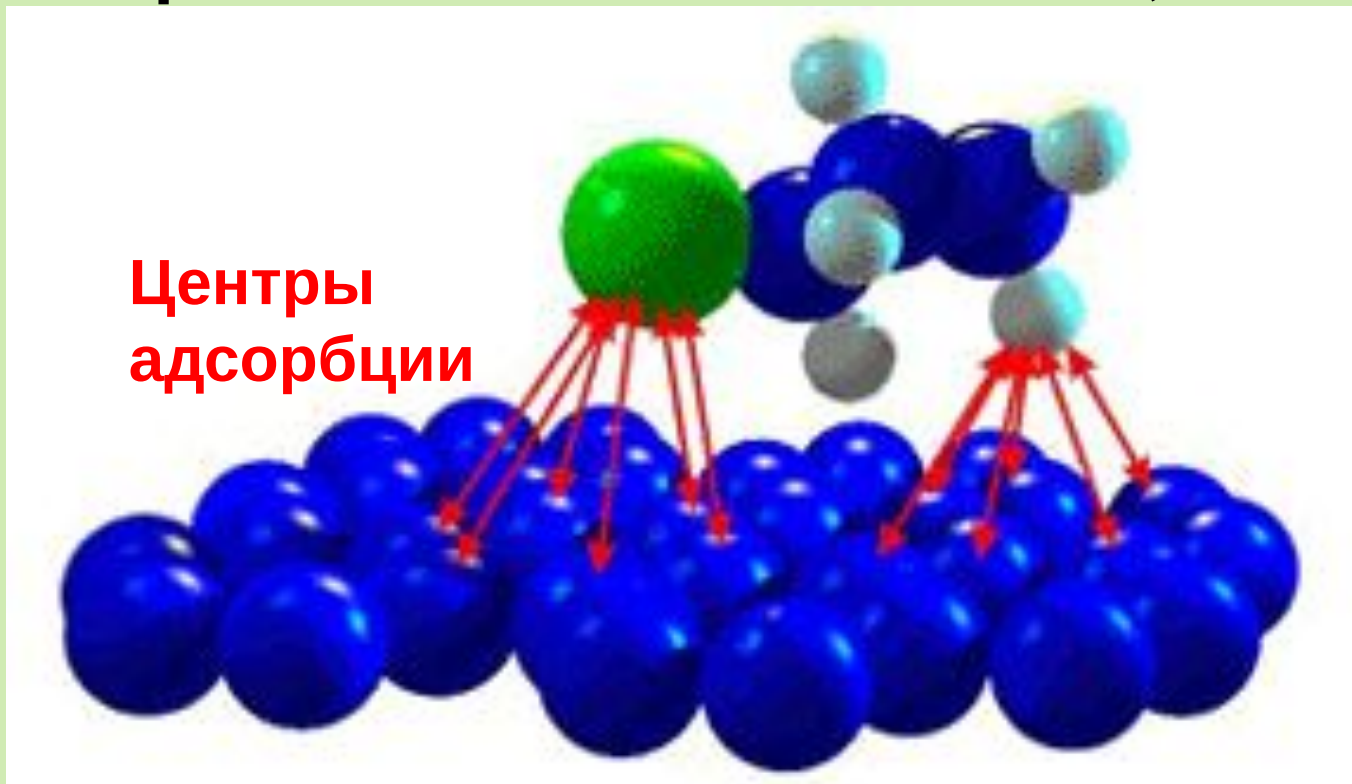
Изотерма поверхностного натяжения



3. Адсорбция на твердых адсорбентах.

Адсорбция на твердых адсорбентах

Адсорбция на твердых адсорбентах встречается в системах: т – г, т – ж.



Адсорбция на твердых адсорбентах

Величина адсорбции для твердых сорбентов рассчитывается по формуле:

$$a = (C_0 - C) V / m, \text{ где}$$

a – величина адсорбции [ммоль кг⁻¹];

C_0 – начальная концентрация адсорбата [ммоль дм⁻³];

C – равновесная концентрация адсорбата [ммоль дм⁻³];

V – объем раствора адсорбата [дм³];

m – масса сорбента [кг].

Адсорбция на твердых адсорбентах

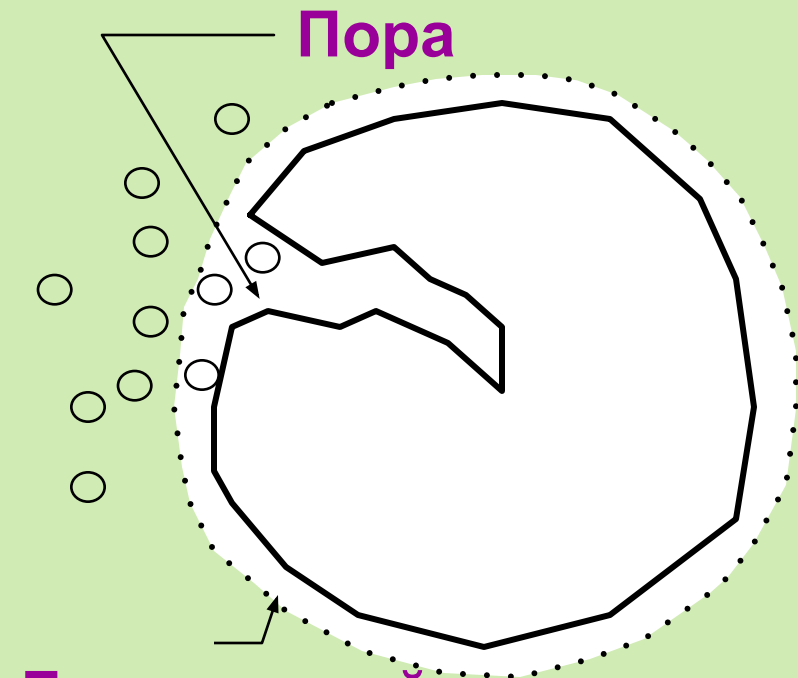
Величина адсорбции зависит от:

- 1. *Размера поверхности адсорбента* ($\uparrow S \uparrow \Gamma$).**
- 2. *Температуры* ($\uparrow t \downarrow \Gamma$).**
- 3. *Типа сорбента, его сродства к растворителю.***
- 4. *Заряда адсорбента и адсорбтива.***
- 5. *Концентрации адсорбтива.***

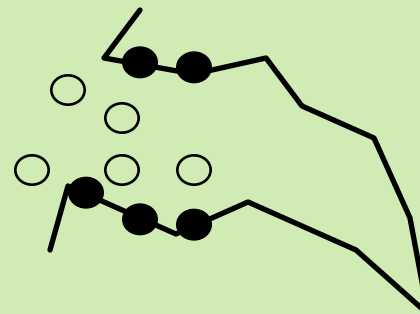
Адсорбция на твердых адсорбентах

- Твердые сорбенты делят на **гидрофильные** (глины, силикагели) и **гидрофобные** (угли, графит, тальк, парафин).
- По принципу подобия на неполярных адсорбентах лучше адсорбируются неполярные вещества, **на полярных – полярные**.
- Наибольшей сорбционной емкостью обладают сорбенты с большой поверхностью. Сорбенты с размерами пор от 2 до 200 нм (например, углеродные) используют для гемосорбции.

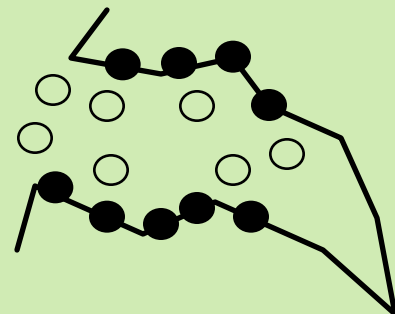
Адсорбционное равновесие на пористых адсорбентах



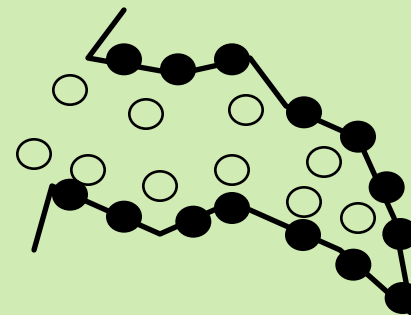
Начало



Позднее



Равновесие



Адсорбция на твердых адсорбентах

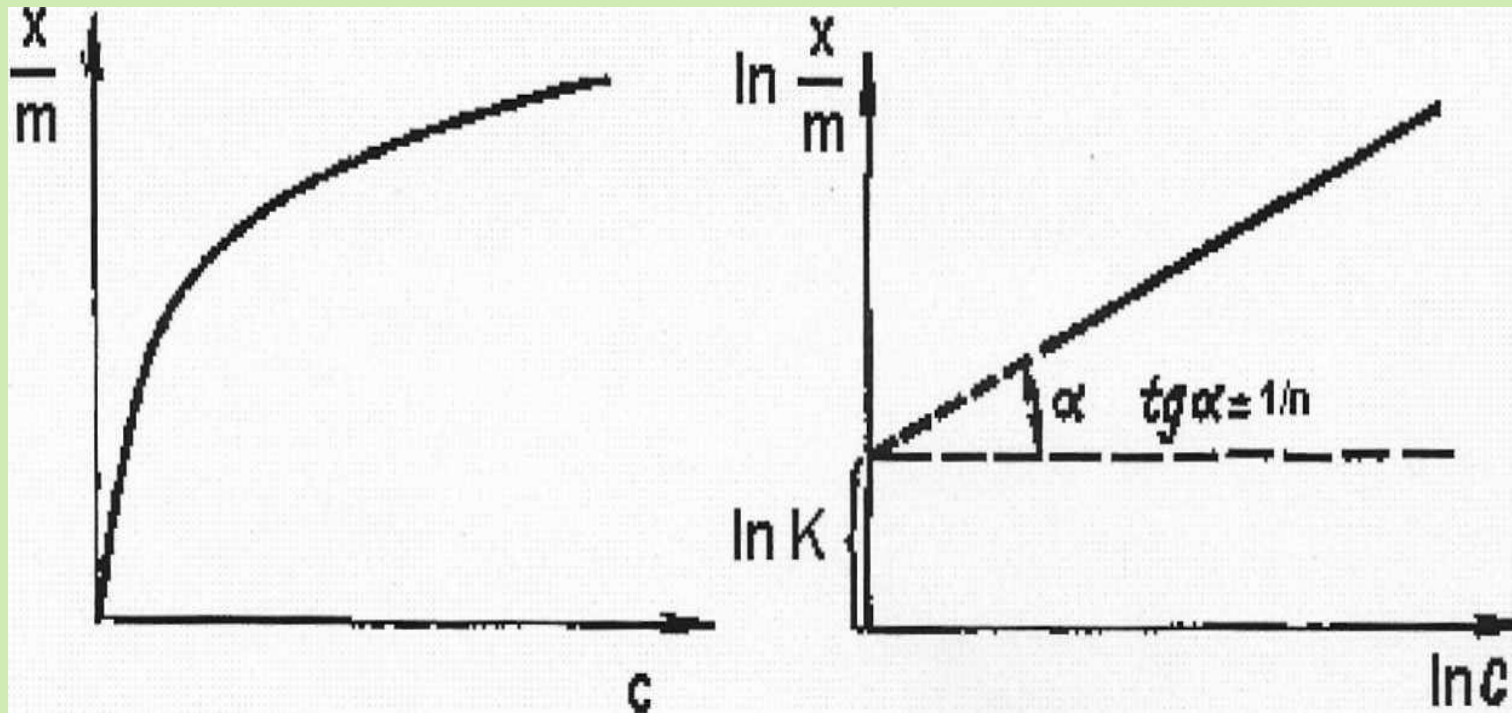
Эмпирическое уравнение Г. Фрейндлиха:

$$a = \frac{x}{m} = K \cdot p^{\frac{1}{n}} \quad a = \frac{x}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

Уравнение Фрейндлиха в линейной форме:

$$\ln \frac{x}{m} = \ln K + \frac{1}{n} \ln C$$

Адсорбция на твердых адсорбентах



Изотерма адсорбции Фрейндлиха

Адсорбция на твердых адсорбентах

Линейная изотерма Фрейндлиха позволяет определить графически константы уравнения K и $1/n$. Отрезок оси ординат, отсекаемый прямой, равен $\ln K$. По наклону прямой можно вычислить константу $1/n$, которая равна тангенсу угла α .

Адсорбция на твердых адсорбентах

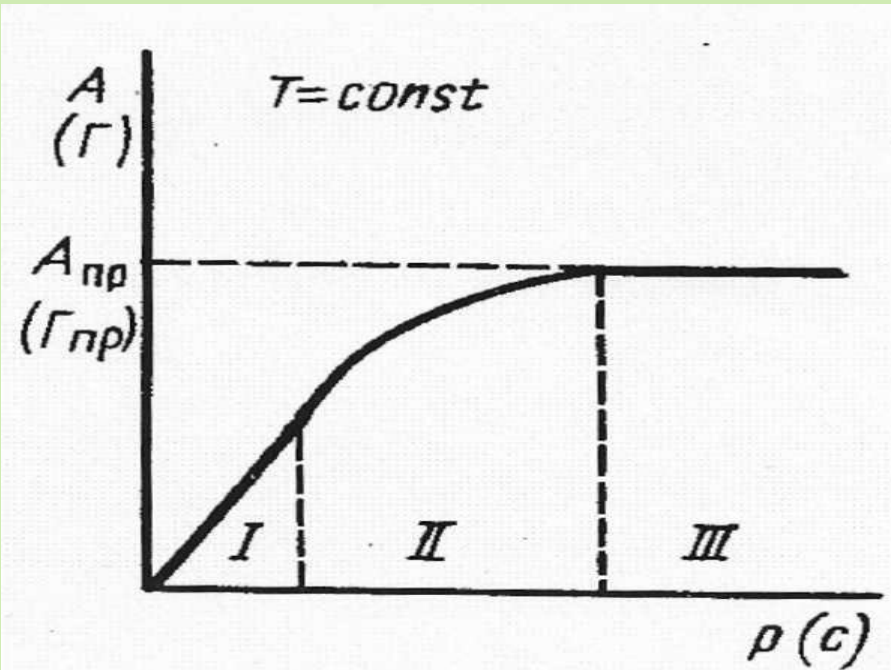
В 1915 г Ленгмюр предложил теорию мономолекулярной адсорбции, которая справедлива для широкого интервала концентраций и для границ раздела, как подвижных (ж - г, ж - ж), так и твердых (т - г, т - ж).

Основные положения теории Ленгмюра:

- Адсорбционные силы подобны «валентным силам» действуют на малых расстояниях.
- Адсорбционной активностью обладает не вся поверхность адсорбента, а лишь определенные активные центры, расположенные на выпуклых участках поверхности.
- Молекулы фиксируются на адсорбционных участках и не взаимодействуют друг с другом.

Адсорбция на твердых адсорбентах

Изотерма адсорбции Ленгмюра: I - начальный линейный участок: при малых концентрациях адсорбция линейно растет, подчиняясь закону Генри; II - параболический участок: описывается уравнением Ленгмюра; III – конечный линейный участок: в области высоких концентраций величина адсорбции не зависит от концентрации.



Адсорбция на твердых адсорбентах

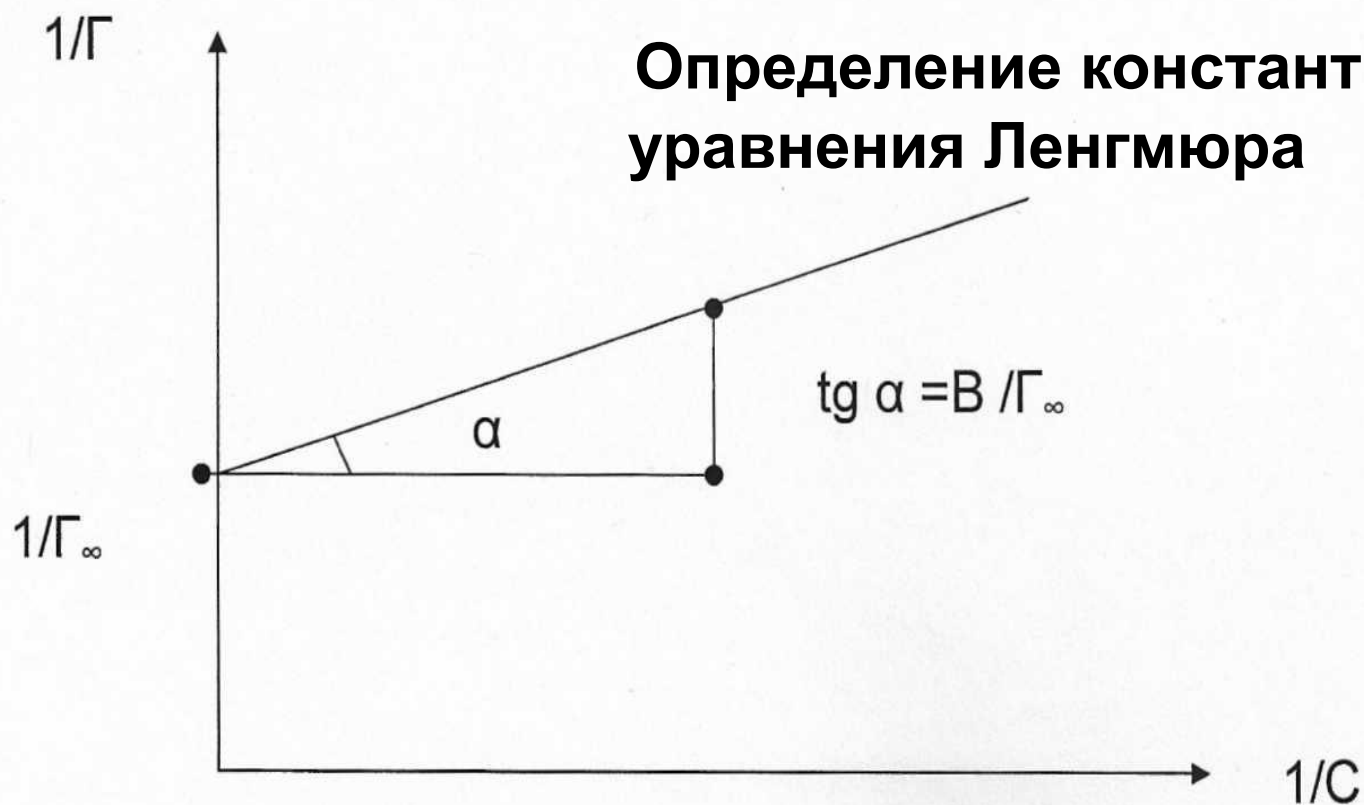
Уравнение Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{B + C} \quad \frac{1}{\Gamma} = \frac{B}{\Gamma_{\infty} C} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}},$$

где B – константа численно равная концентрации, при которой половина поверхности адсорбента занята молекулами; Γ_{∞} - максимальная адсорбция при полном заполнении поверхности мономолекулярным слоем.

Адсорбция на твердых адсорбентах

Определение констант уравнения Ленгмюра



Изотерма адсорбции

Теория полимолекулярной адсорбции

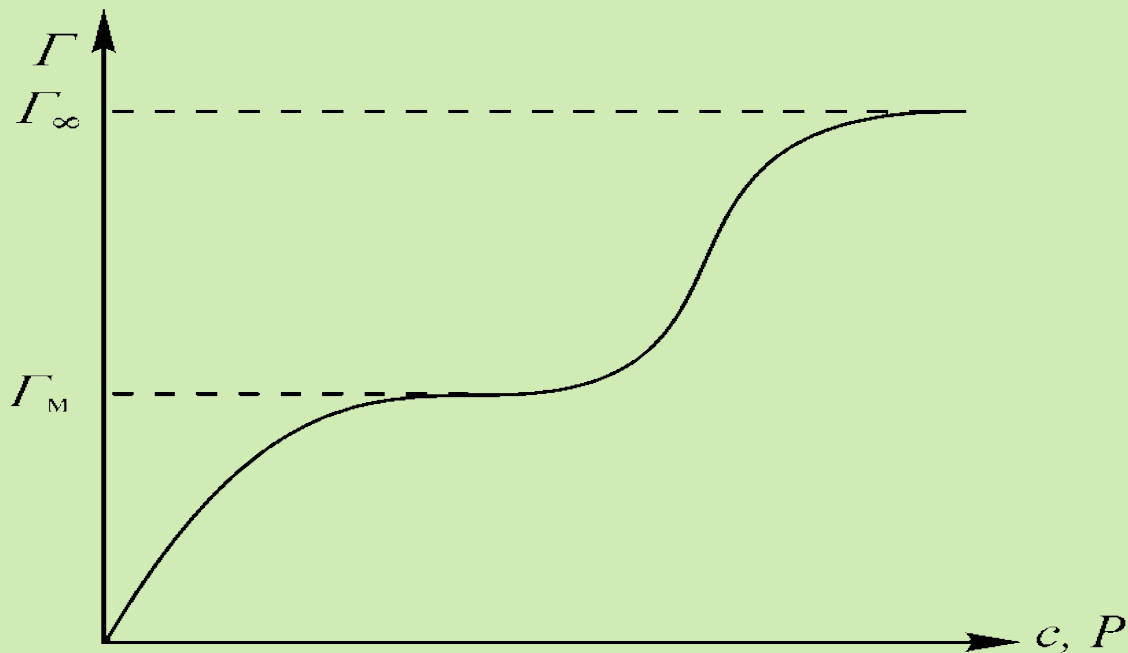
С. Брунауэр, П. Эммет и Е. Теллер (1935-1940гг.) создали наиболее общую теорию полимолекулярной адсорбции (БЭТ), в которой описание процессов адсорбции увязывается с представлениями и методами статистической физики.

Основные положения теории БЭТ:

1. На поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении активных центров, способных удерживать молекулы сорбата.
2. Взаимодействием соседних адсорбционных молекул пренебрегают.
3. Каждая молекула 1-го слоя представляет собой центр для адсорбции и образования 2-го адсорбционного слоя; каждая молекула 2-го слоя является возможным адсорбционным центром 3-го и т.д.

Адсорбция на твердых адсорбентах

Часто процесс адсорбции заканчивается образованием на поверхности адсорбента **не** одного слоя молекул адсорбата, а полимолекулярного адсорбционного слоя.



Изотерма полимолекулярной адсорбции

Уравнение БЭТ

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} \frac{C p_s}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}\right)}$$

p_s - давление насыщенного пара при данной температуре;

$\frac{p}{p_s}$ - относительное давление пара.

Уравнение БЭТ в линейной форме

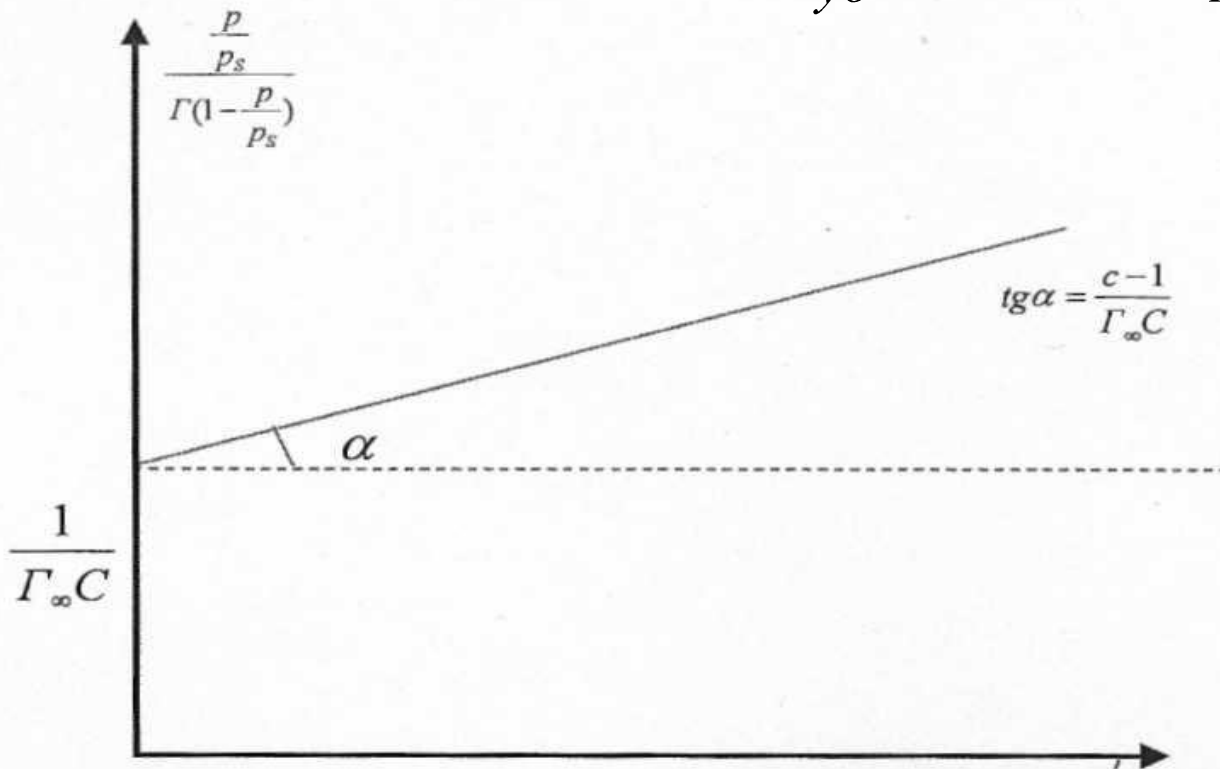
$$\frac{\frac{p}{p_{\infty}}}{\Gamma \left(1 - \frac{p}{p_{\infty}}\right)} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} C} + \frac{c-1}{a_{\infty} C} \cdot \frac{p}{p_s}$$

Используется измерения удельной поверхности адсорбентов, катализаторов, порошков.

Теория БЭТ

Из графика находят Γ_{∞} , а затем рассчитывают удельную поверхность по уравнению:

$$S_{уд} = \Gamma_{\infty} \cdot N_A \cdot S_o$$



4. Капиллярная конденсация.

Капиллярная конденсация



Капиллярная конденсация - сжижение пара в капиллярах, щелях или порах в твердых телах.

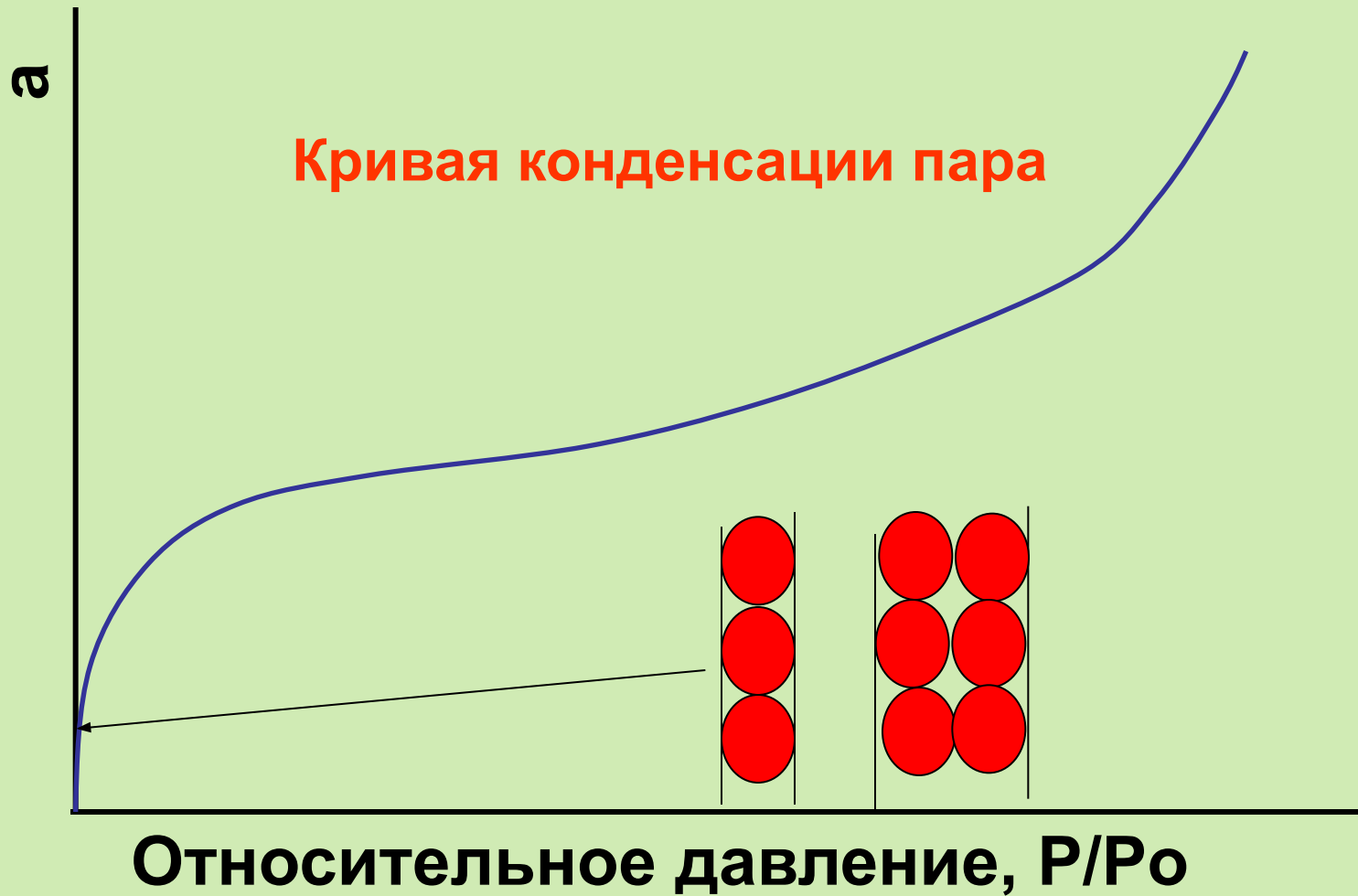
Это явление вторичное, так как происходит после адсорбции.

Капиллярная конденсация

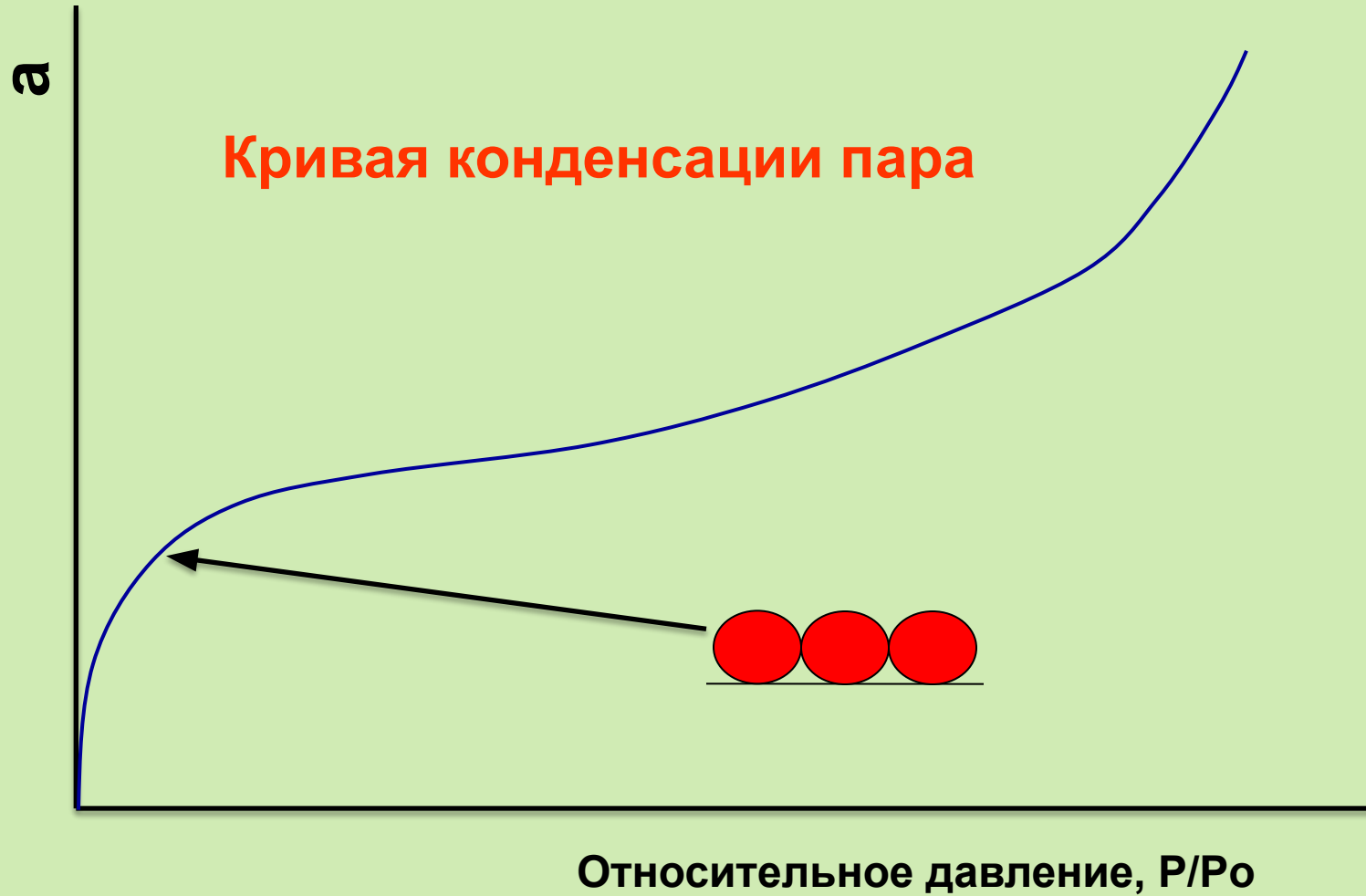
- Капиллярная конденсация обусловлена наличием у адсорбента мелких пор. Пары адсорбента конденсируются в таких порах при давлениях, меньших давления насыщенного пара над плоской поверхностью вследствие образования в капиллярах вогнутых менисков.



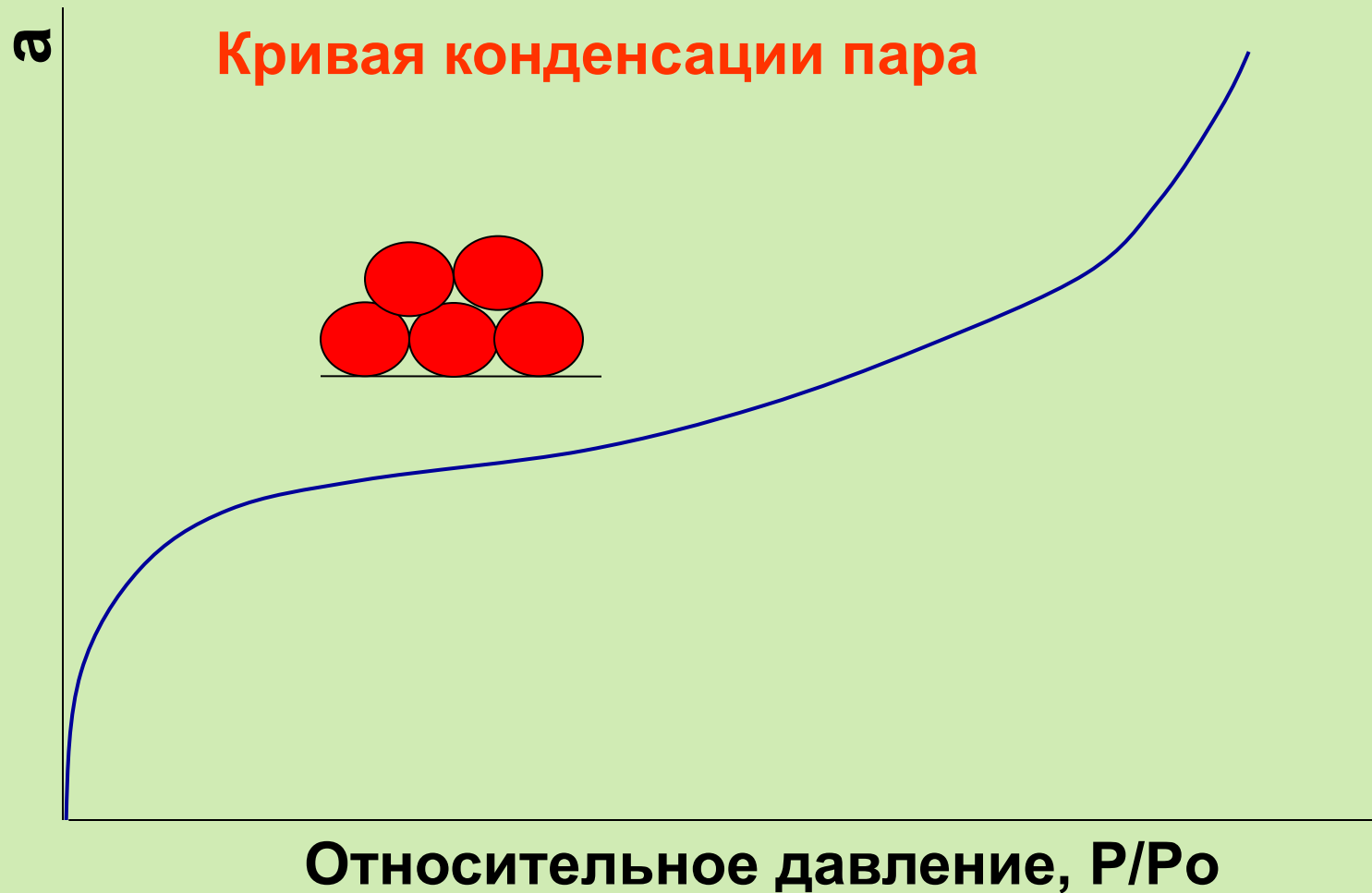
Очень низкое относительное давление (заполнение микропор)



Низкое относительное давление (монослой)



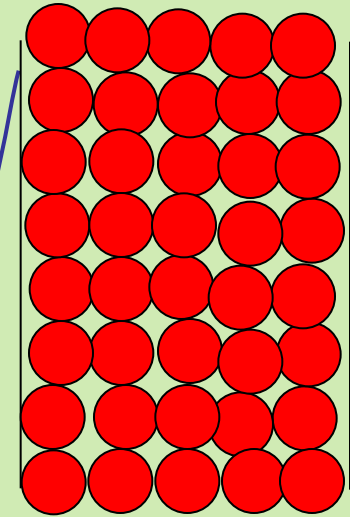
Среднее относительное давление (полислой)



Высокое относительное давление (капиллярная конденсация)

а

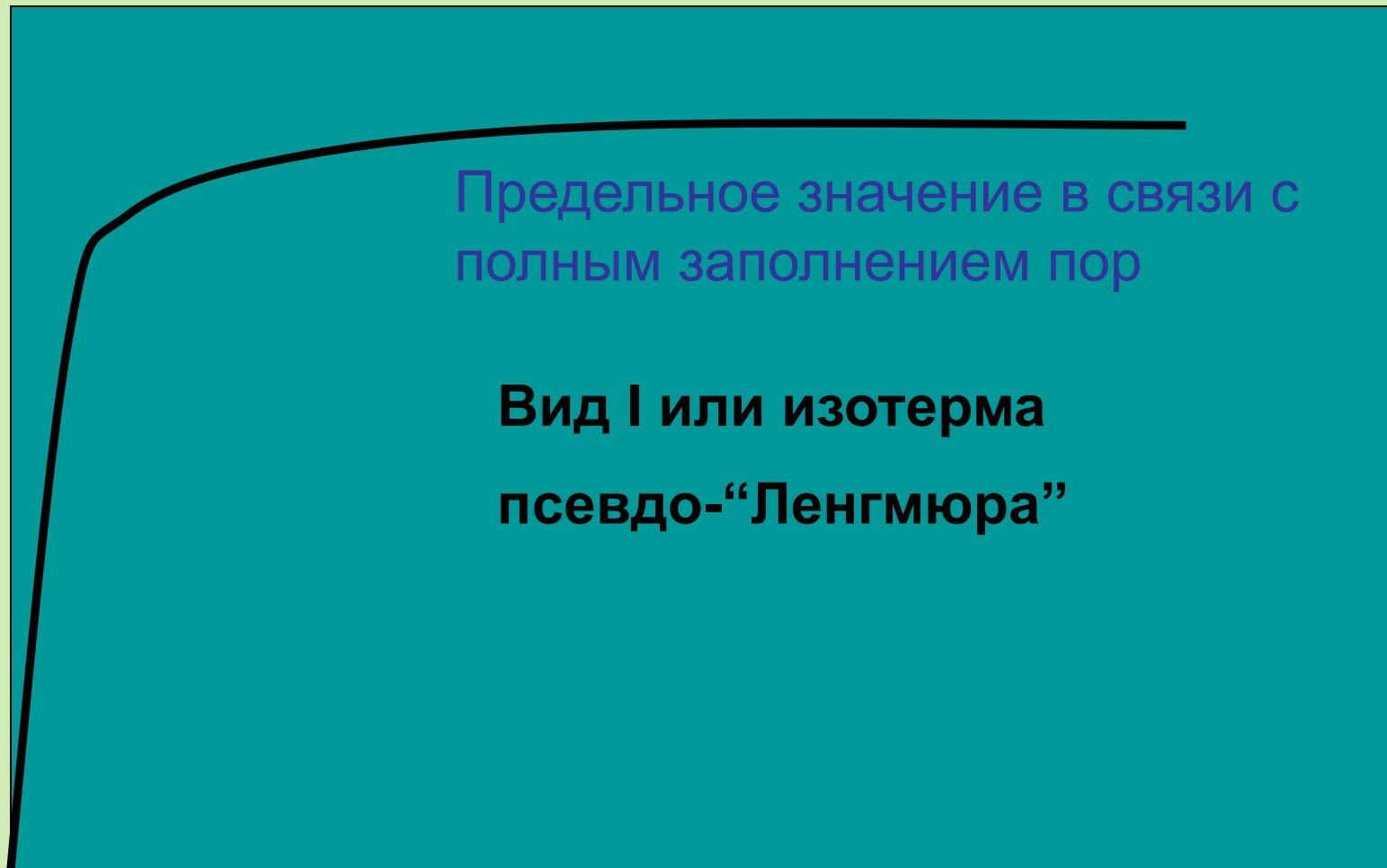
Кривая конденсации пара



Относительное давление, P/P_0

Виды изотерм

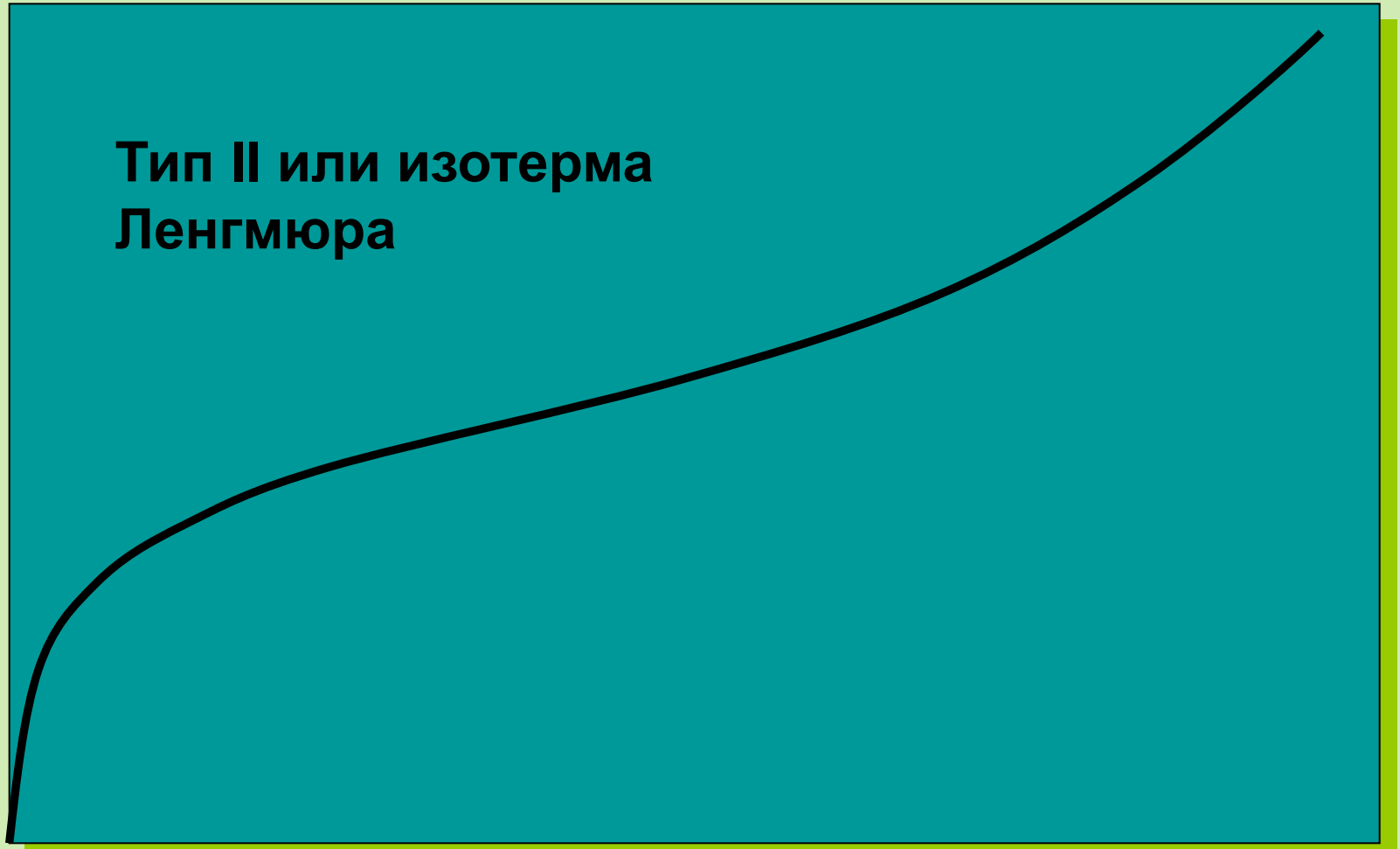
Объем адсорбированного
вещества



Относительное давление, P/P_0

Виды изотерм

Объем адсорбированного
вещества



Тип II или изотерма
Ленгмюра

Относительное давление, P/P_0

5. Электролитная адсорбция.

Электролитная адсорбция



Электролитная (ионная) адсорбция – это избирательная адсорбция ионов (катионов или анионов) из раствора электролита на полярном адсорбенте.

Электролитная адсорбция

Избирательная адсорбция - это процесс фиксации на твердой поверхности ионов одного знака (потенциалообразующий слой ионов) при сохранении подвижности ионов противоположного знака (слой противоионов).

Электролитная адсорбция

Избирательный характер адсорбции описывается следующими правилами:

I. **Правилom Панета-Фаянса:** на поверхности кристалла преимущественно адсорбируются те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки.



Электролитная адсорбция

Адсорбент – AgCl ,
адсорбаты: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} .

Какой ион преимущественно адсорбируется на хлориде серебра?

Ответ: хлорид-анион.

II. Правило изоморфизма:

На полярном адсорбенте из раствора электролита преимущественно адсорбируются ионы, близкие по строению и размерам к одному из ионов кристаллической решетки адсорбента.

Электролитная адсорбция



Адсорбент – AgCl ,
адсорбаты: Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} .

Какой ион преимущественно адсорбируется на хлориде серебра?

Ответ: бромид-анион.

Электролитная адсорбция

III. Если ионы-адсорбаты имеют одинаковые по знаку и разные по величине степени окисления, то в первую очередь адсорбируются ионы с большей степенью окисления:



IV. Если ионы-адсорбаты имеют одинаковые по величине и знаку степени окисления, то в первую очередь адсорбируются менее гидратированные ионы (с большим ионным радиусом).

Лиотропный ряд (ряд Гофмейстера) для катионов: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$;
для анионов: $\text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$.

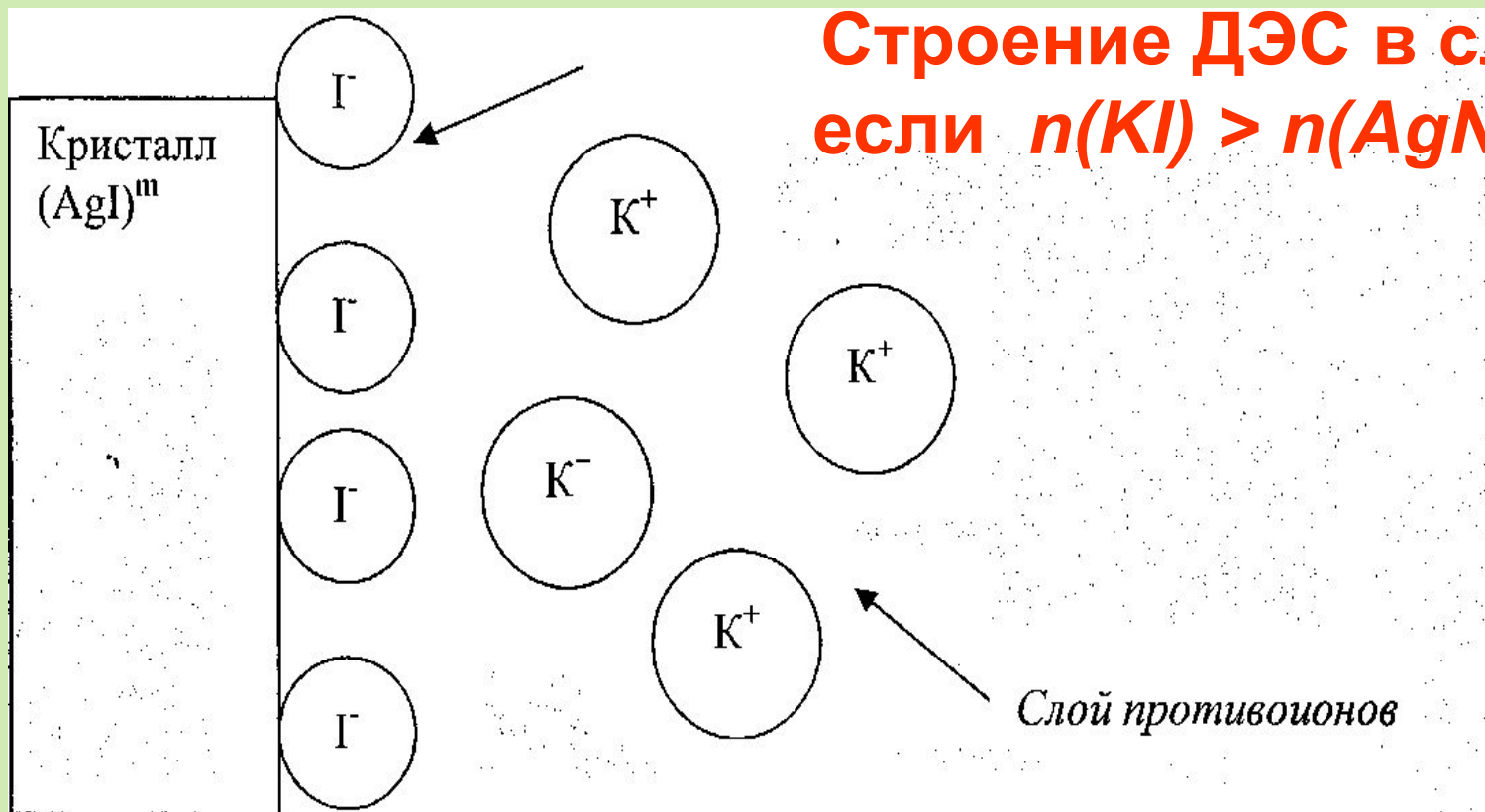
Электролитная адсорбция



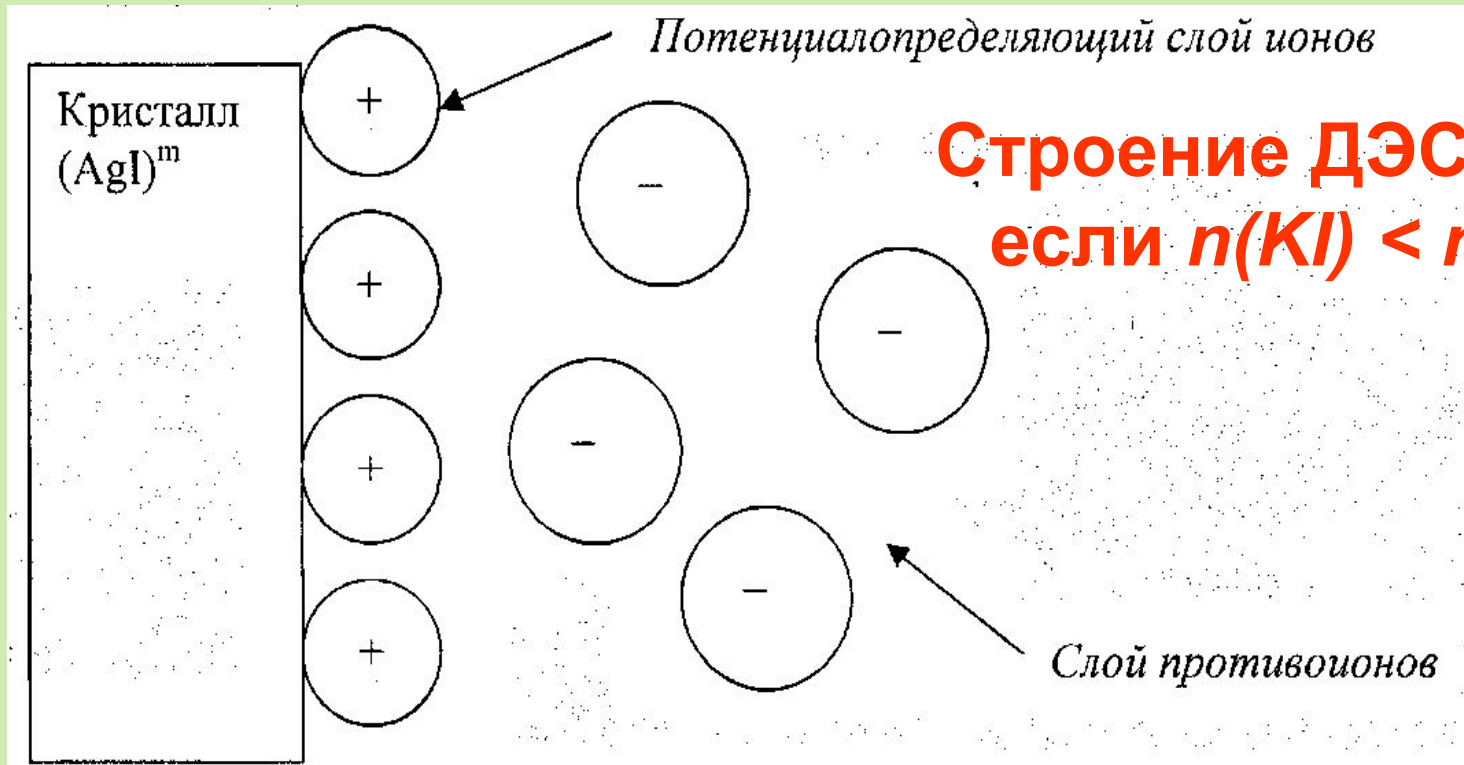
Как будет заряжена поверхность осадка, если $n(KI) = n(AgNO_3)$; если $n(KI) < n(AgNO_3)$; если $n(KI) > n(AgNO_3)$?

- **Ответ:** если $n(KI) = n(AgNO_3)$, то поверхность осадка не заряжена; если $n(KI) < n(AgNO_3)$, то поверхность осадка заряжена «положительно»; если $n(KI) > n(AgNO_3)$, то поверхность осадка заряжена «отрицательно».

Электролитная адсорбция



Электролитная адсорбция



Электролитная адсорбция

Различают **необратимую** и **обратимую** электролитную адсорбцию.

При необратимой адсорбции адсорбат и адсорбент образуют нерастворимое химическое соединение. При обратимой адсорбции ионы на поверхности адсорбента закреплены слабо и способны обмениваться с ионами из раствора. Таковую электролитную адсорбцию называют ионообменной.

6. Ионнообменная адсорбция.

Ионообменная адсорбция



Ионообменная адсорбция - это процесс, при котором твердый адсорбент (ионит) обменивает эквивалентное количество своих ионов на ионы того же знака из жидкого раствора.

Классификация ионитов

- **По происхождению:** природные (кристаллические силикаты, апатиты, гуминовые кислоты) и синтетические (в качестве каркаса используют, алюмосиликаты, ионно-обменные смолы и ВМВ (целлюлоза)).
- **По составу:** неорганические (apatиты,) и органические (гуминовые кислоты, сапрпель, целлюлоза).

Гуминовые
кислоты



Ионообменная адсорбция

Основой любого ионита является матрица (R), не участвующая в ионообменной адсорбции.

На ней закреплены либо ионы (H^+ , Na^+ , Cl^- и др.) либо ионогенные группы ($-SH$, $-NH_2$, $-COOH$ и др.). Эти группы участвуют в ионообменной адсорбции.

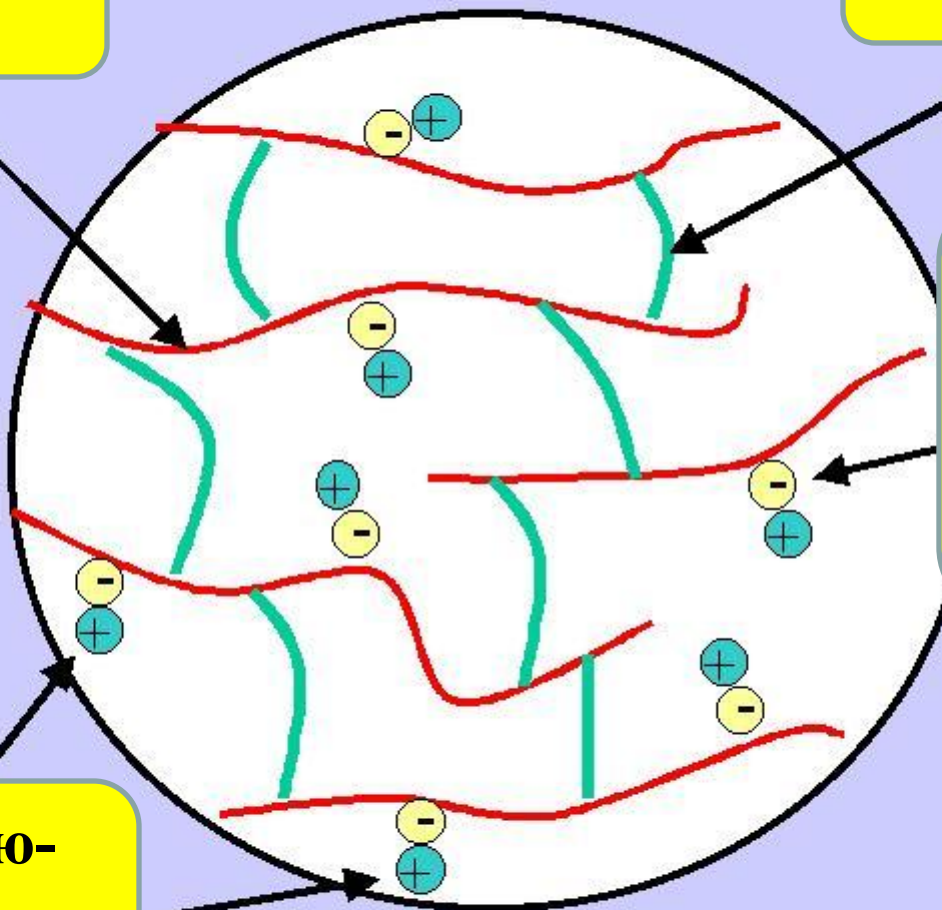
Ионит

Полимерные
цепи

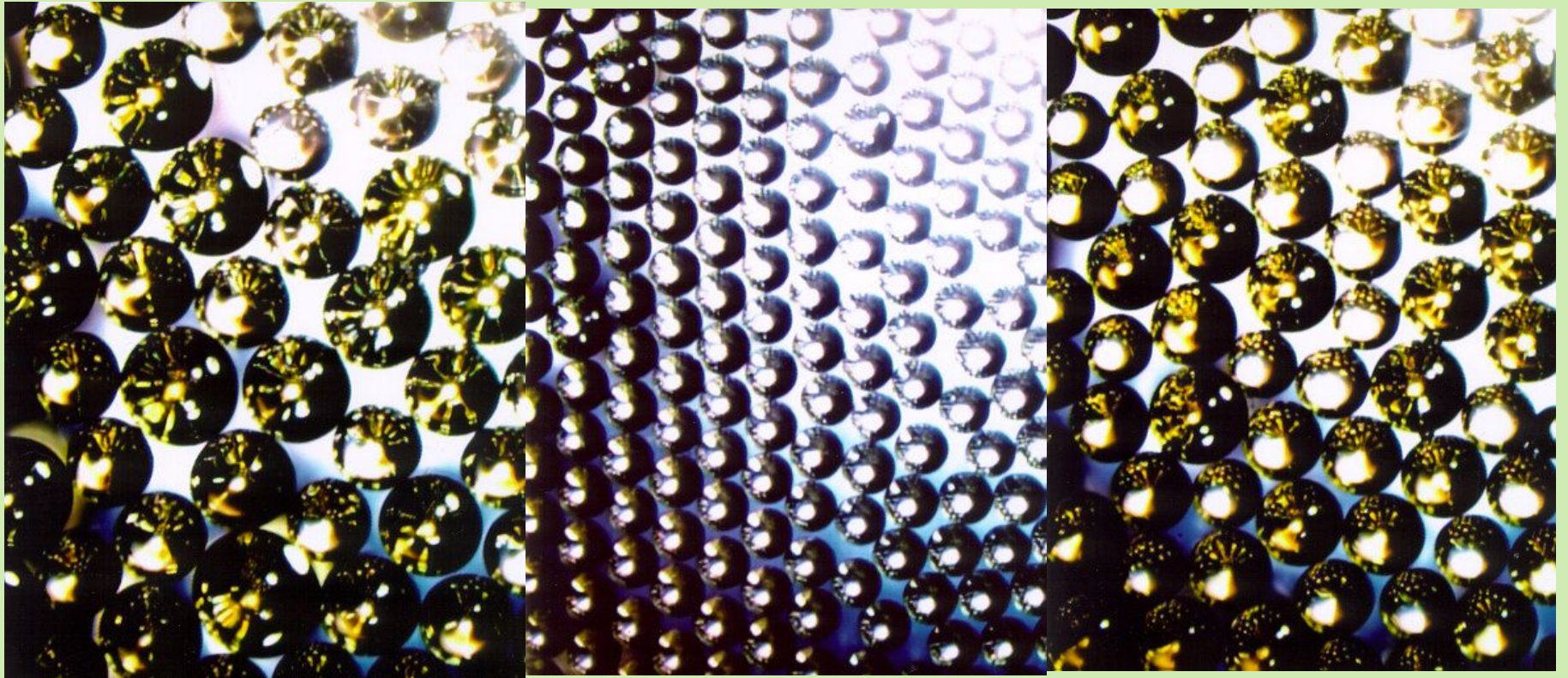
Поперечные
сшивки

Фиксирован-
ные смолой
функциональ-
ные группы

Обмениваю-
щиеся
противоионы



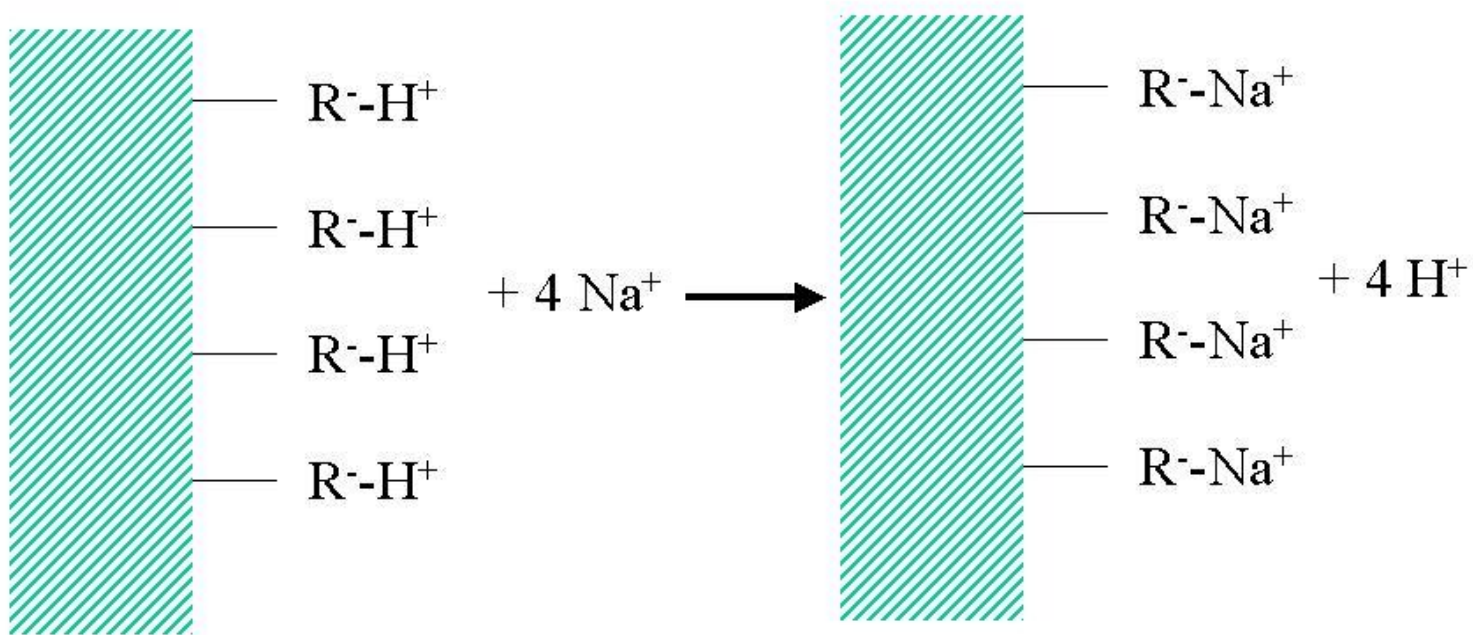
Ионообменная адсорбция



Микрофотографии гранул ионитов

Ионообменная адсорбция

В общем виде формулы ионитов записываются: $R-H$, $R-OH$, $R-COOH$.

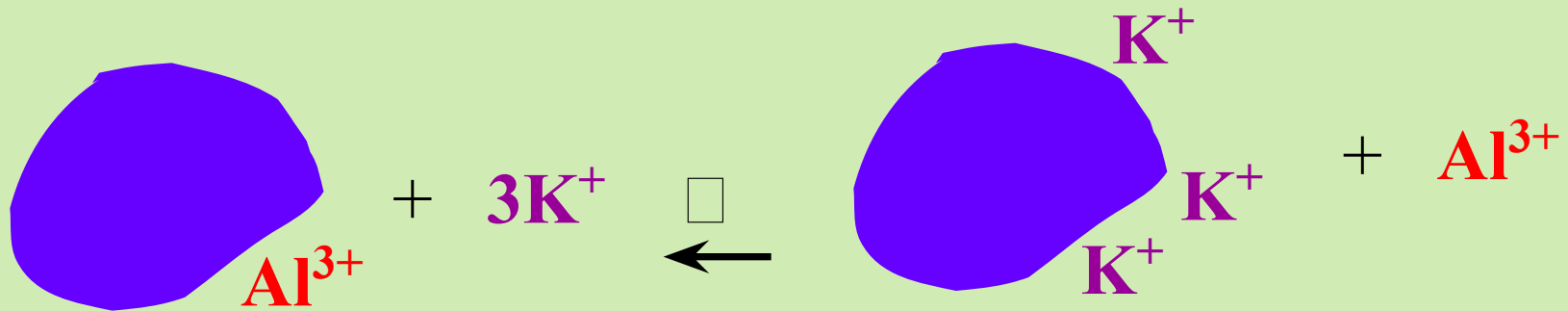
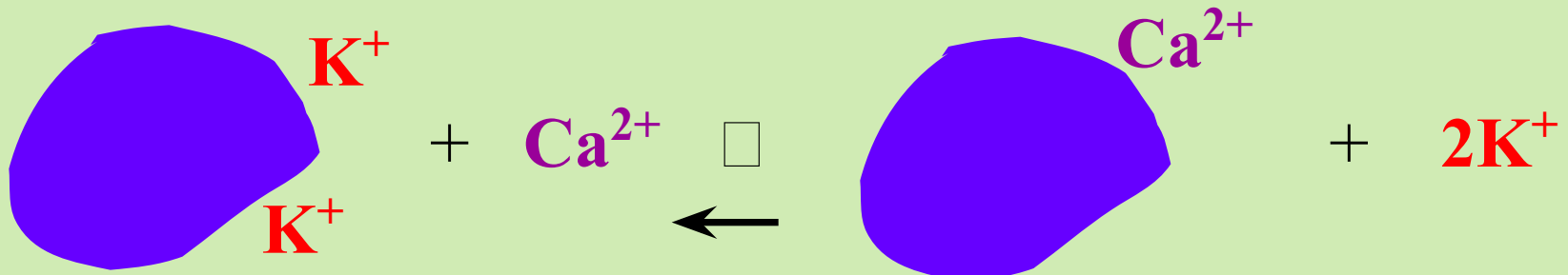


В зависимости от природы обменивающихся ионов, различают:

- катиониты;**
- аниониты;**
- амфолиты.**



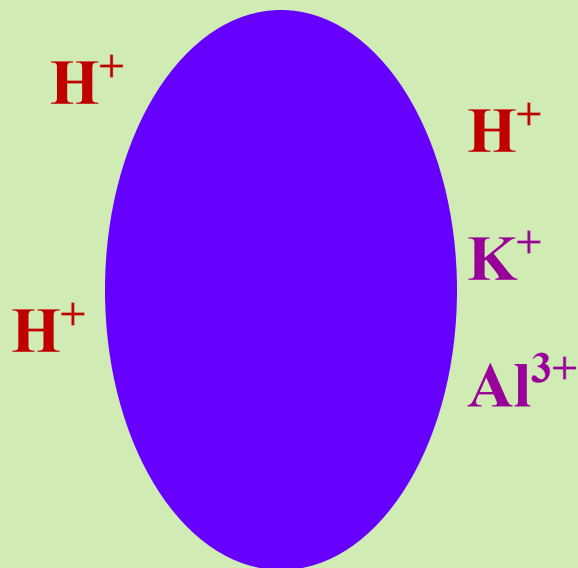
Ионообменная адсорбция



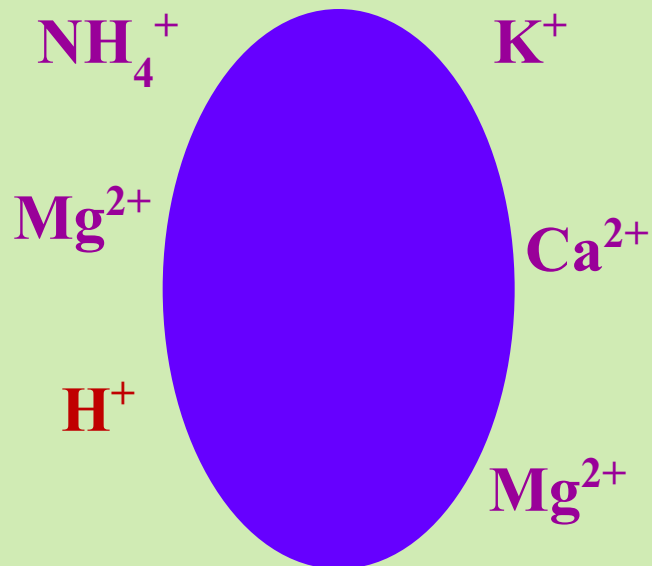
**Катиониты обмениваются
только катионами.**

Ионообменная адсорбция

H^+ -форма

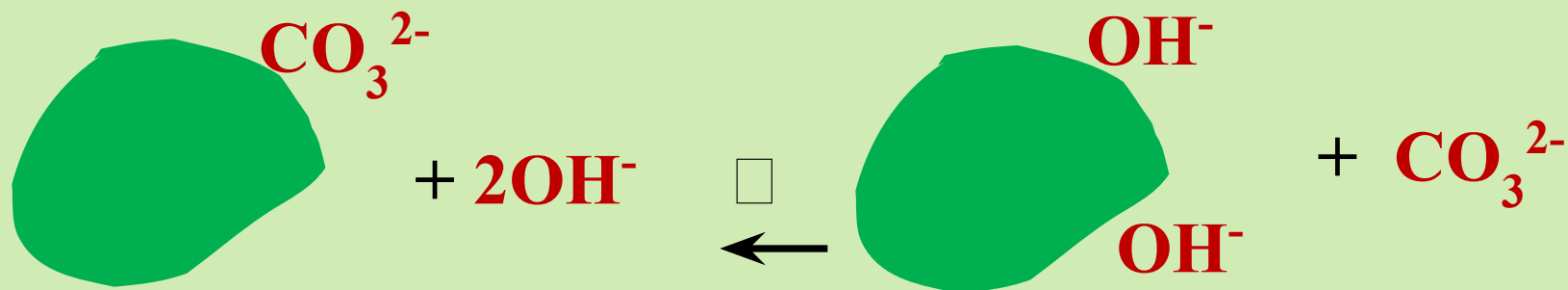
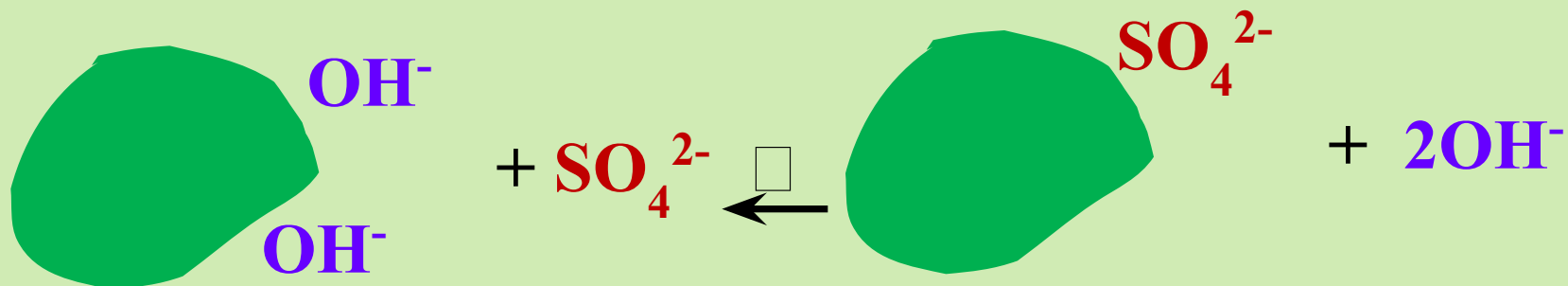


Солевая форма



Катиониты (сапропель, целлюлоза), могут находиться либо в H^+ -форме, т. е. содержать способные к обмену ионы водорода, либо в солевой форме, имея катионы металла.

Ионообменная адсорбция



Аниониты (апатиты) обмениваются только анионами.

Аниониты применяют как в OH^- -форме, так и в солевой форме.

Ионообменная адсорбция

- Амфолиты (гуминовые кислоты) обмениваются и катионами и анионами.
- **Ионный обмен является вторичной адсорбцией, проявляющейся при наличии ДЭС.** Обмен ионов между внешними и ионами ДЭС происходит под действием теплового движения.

Ионообменная адсорбция

- **Ионообменная адсорбция подчиняется:**
 - **закону эквивалентов,**
 - **всем 4 правилам электролитной адсорбции,**
 - **Принципу Ле Шателье-Брауна, что позволяет регенерировать иониты.**

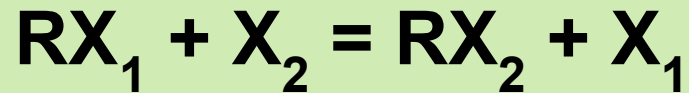
Ионообменная адсорбция

Способность ионитов к обмену характеризуется полной обменной емкостью (ПОЕ), которая показывает, сколько миллимоль-эквивалентов ионов, заключенных в 1 грамме сухого или набухшего ионита, способны вступать в реакцию обмена с ионами в растворе.



Ионообменная адсорбция

Пусть обмен происходит по уравнению:



Полную обменную емкость можно
рассчитать по формуле:

$$ПОЕ = \frac{n_x}{m_{\text{ионита}}} = \frac{(C_0 - C)V}{m_{\text{ионита}}} = \frac{[RX_2]V}{m_{\text{ионита}}}$$

Ионообменная адсорбция

- **Определение полной обменной емкости осуществляется на основе двух методов:**
- **статического, в основе которого лежит титрование. Так, например катионит в H^+ -форме, титруют раствором щелочи;**
- **динамического, в основе которого лежит пропускание раствора электролита через хроматографическую колонку, наполненную ионитом и регистрация зависимости концентрации поглощаемого иона в выходящем растворе (элюате) от объема прошедшего раствора.**

Использование ионитов в фармации и медицине

- В санитарно-гигиенической практике иониты используются для очистки воды, выделения и очистки радиоактивных изотопов, являются составной частью безотходных экологически чистых методов производства;**

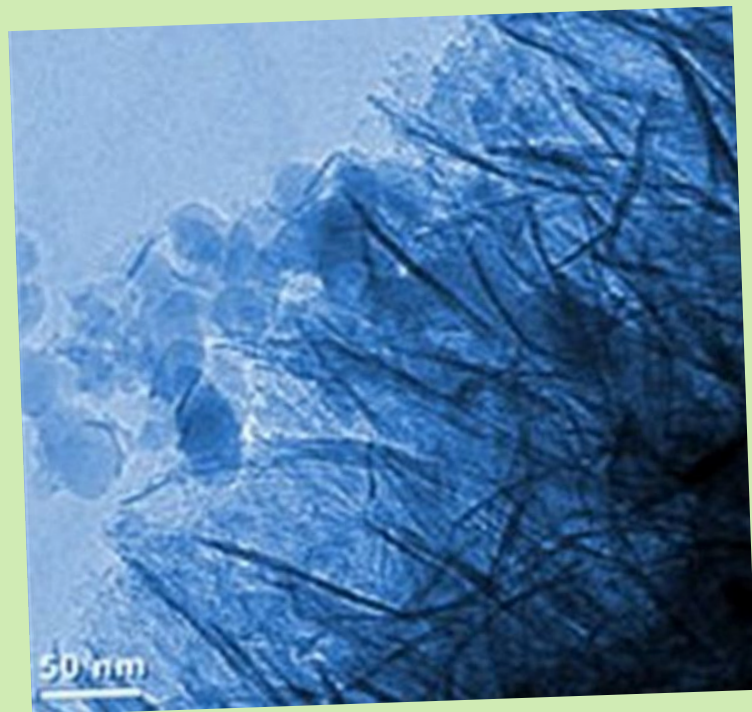


Использование ионитов в фармации и медицине:



- для декальцинирования крови с целью ее консервации;

Использование ионитов в фармации и медицине

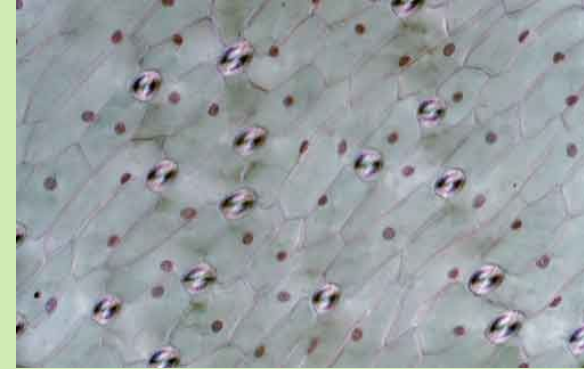


Алюмогель

- **для осуществления гемодиализа крови (используется ионит - алюмогель);**
- **беззондовой диагностики кислотности желудочного сока;**

Использование ионитов в фармации и медицине

- **детоксикации организма при различных отравлениях.**
Аниониты - антацидные средства, катиониты используются для предотвращения ацидоза, предупреждения и лечения отеков, связанных с декомпенсацией сердечной деятельности;



Антацидные средства

Использование ионитов в фармации и медицине

- в фарм. технологии для получения и очистки лекарственных и биологически активных (витаминов, ферментов, гормонов) веществ, как катализатор реакций этерификации, гидратации, дегидратации;**
- для аналитических целей в качестве инструмента извлечения из смесей того или иного компонента.**

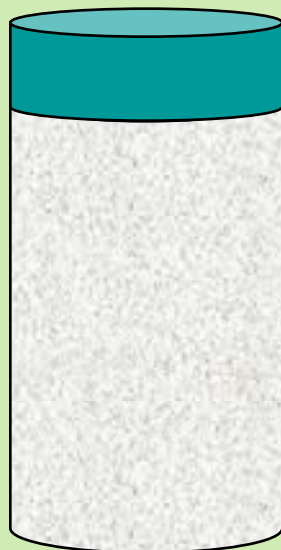


7. Хроматография.

Хроматография

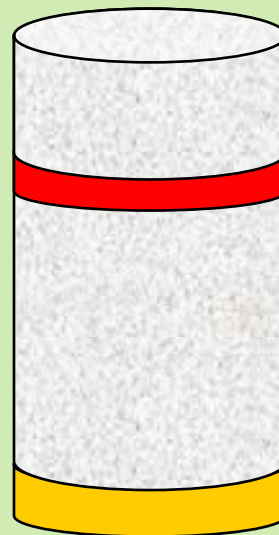
Хроматография (от греч. *chroma* — цвет, *grapho* — пишу) - динамический метод анализа, основанный на многократно повторяющихся процессах сорбции и десорбции.

A + B



A

B

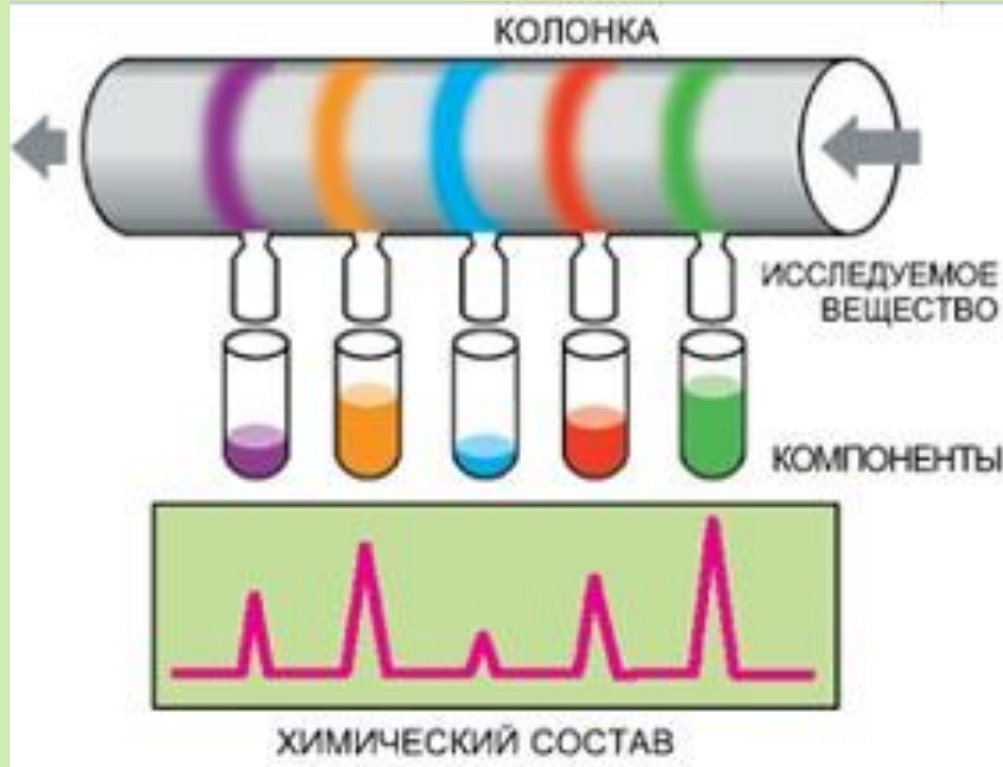


Хроматография - метод разделения веществ, основанный на различии в скоростях движения концентрационных зон исследуемых веществ, которые перемещаются в потоке подвижной фазы (элюента) вдоль слоя неподвижной фазы.

Хроматография

- Подвижной фазой (ПФ) может быть жидкость (раствор анализируемой смеси компонентов) или газ (смесь газов или паров веществ).
- Неподвижной фазой (НФ) служит твердое вещество или жидкость, адсорбированная на твердом веществе - *носителе*.
- Неподвижную фазу называют сорбентом.

Хроматография



Хроматография:

- разделение многокомпонентных смесей;
- очистка лекарственных препаратов;
- количественное определение активных компонентов в растительном сырье.

Хроматография

По доминирующему механизму процесса
разделения хроматографию

подразделяют:

адсорбционную

распределительную

ионообменную

хемосорбционную

биоспецифическую

молекулярно-ситовую

Классификация методов хроматографии по агрегатному состоянию ПФ

НФ	Подвижная фаза	
	Газообразная	Жидкая
Т	Газовая адсорбционная хроматография (ГАХ)	Жидкостная адсорбционная хроматография (ЖАХ)
Ж	Газо-жидкостная распределительная хроматография (ГЖХ)	Жидкостно-жидкостная распределительная хроматография (ЖЖХ)

Адсорбционная хроматография

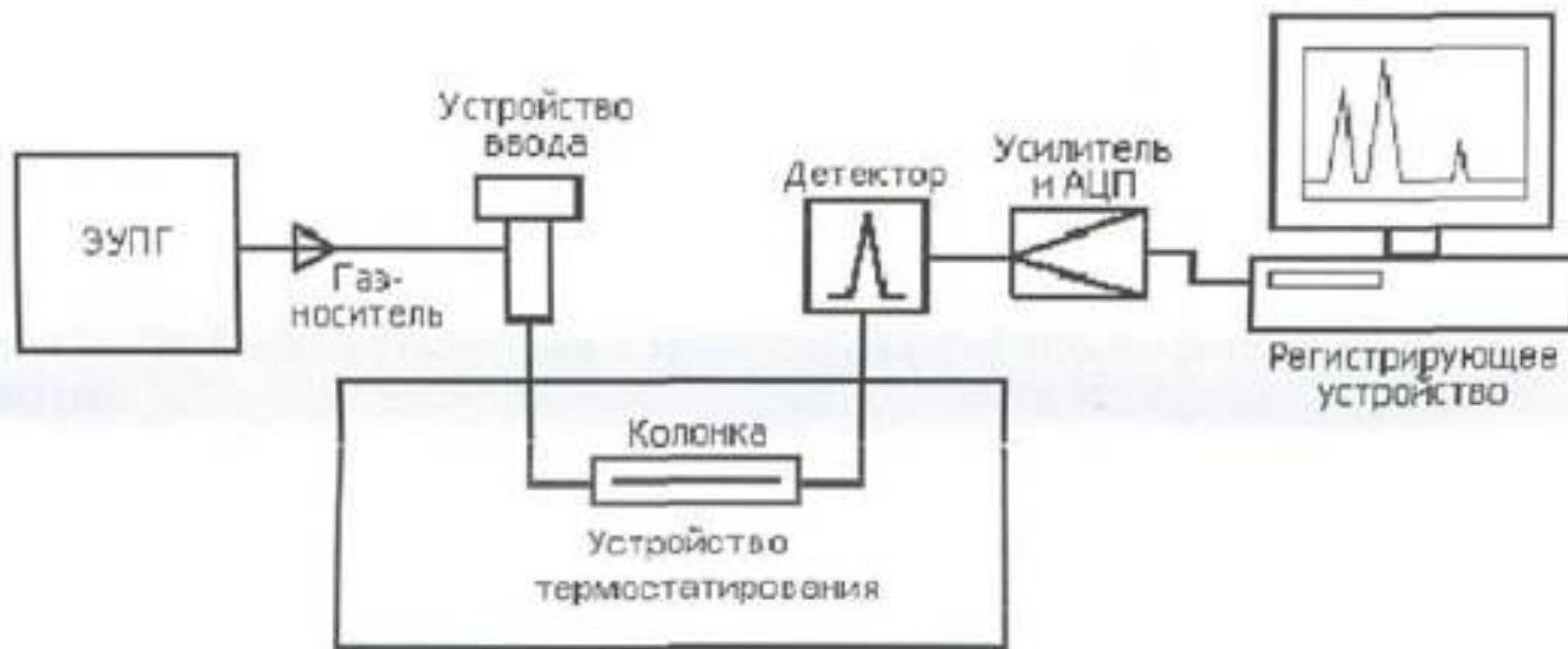
- Основана на различии в адсорбционных свойствах разделяемых веществ.
- Компоненты, не адсорбирующиеся НФ, будут во время анализа находиться только в ПФ, скорость их перемещения вдоль НФ будет максимально возможной.
- Наоборот, хорошо адсорбирующиеся компоненты будут медленно передвигаться вдоль НФ.
- Это с течением времени приведет к разделению веществ.

ГАХ и ГЖХ хроматография

- В ГАХ и ГЖХ хроматографии ПФ является газ (газ-носитель), а НФ соответственно - твердый гранулированный адсорбент или нелетучая жидкость, нанесенная на твердый носитель. неподвижная фаза находится в колонке, а в случае капиллярной колонки роль НФ выполняют ее стенки.
- Газовую хроматографию применяют для разделения газовых смесей, летучих термически устойчивых веществ с молекулярной массой до 200-300 а.е.м.

до

Схема устройства газового хроматографа



Основные части газового хроматографа – баллон с инертным газом, система введения пробы, хроматографическая колонка, детектор, преобразователь сигналов и самописец.

**Хроматограмма трехкомпонентной смеси
(площадь каждого пика пропорциональна содержанию
вещества в смеси)**



Движение ленты диаграммы

ГЖХ



ГЖХ “Agilent Technologies”



ГЖХ “Кристалл”



ΓЖХ “Χρομος”



ЖАХ и ЖЖХ хроматография

- В ЖАХ и ЖЖХ хроматографии ПФ является жидкость, как чистая, так и смесь разных жидкостей. НФ является твердый гранулированный адсорбент или тонкий слой жидкости, нанесенный на твердый носитель или содержащийся в нем.
- Она пригодна для разделения органических и неорганических веществ, включая и термически неустойчивые, а также веществ с большой молекулярной массой.

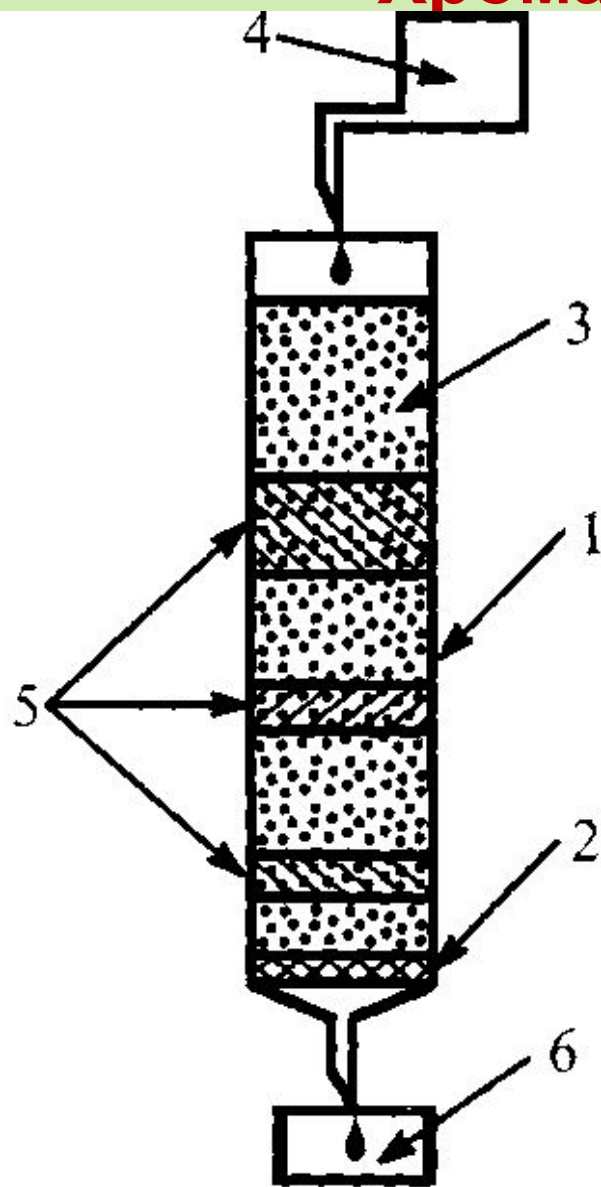
По применяемой технике эксперимента жидкостная хроматография в зависимости от размещения неподвижной фазы делится на:

- **объемную (колоночную)**
- **плоскостную: тонкослойную** - если НФ наносится тонким слоем на пластинку;
- **бумажную** - НФ является хроматографическая бумага.

Колоночная жидкостно-твердофазная хроматография

- В основном служит для разделения макроскопических (граммовых) количеств смесей веществ, для очистки и выделения веществ органического происхождения, синтетических или природных.
- В качестве адсорбента используют тонкоизмельченные силикагель или оксид алюминия.
- Анализируемую смесь веществ растворяют в ПФ и вносят её сверху в колонку.
- Компоненты смеси образуют в колонке отдельные зоны.

Хроматографическая колонка



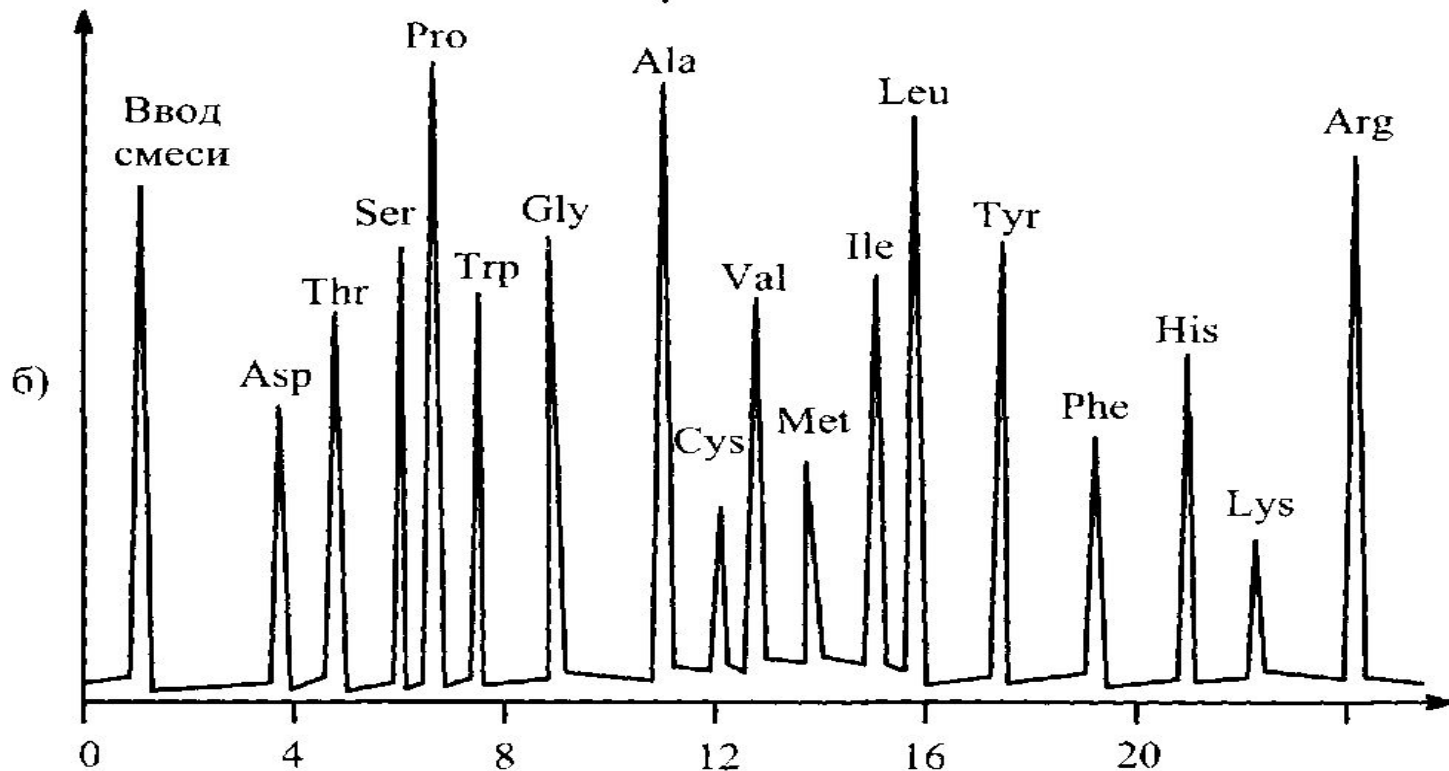
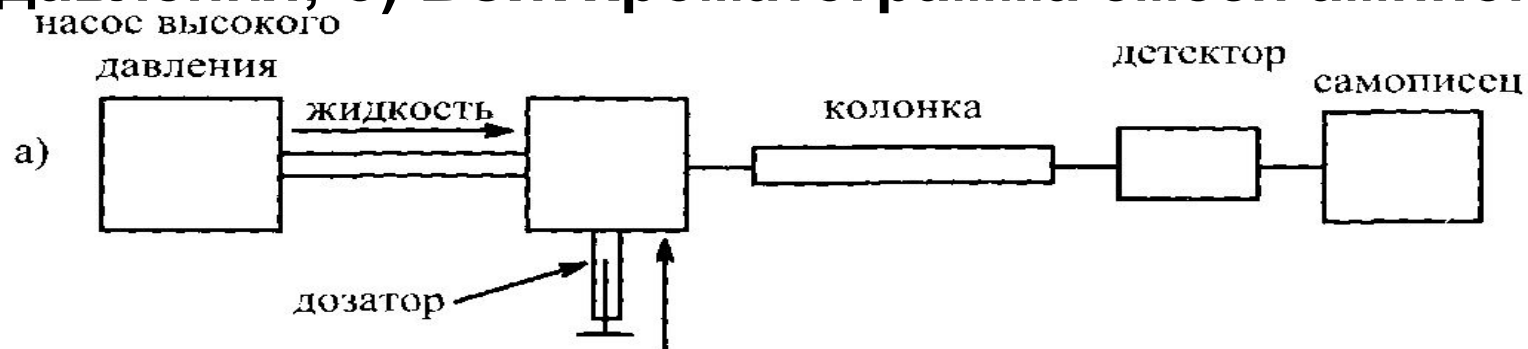
- 1 – колонка
- 2 – тампон или пористая пластинка
- 3 – адсорбент или носитель
- 4 – устройство для подачи элюента
- 5 – концентрационные зоны разделяемых веществ
- 6 – емкость для сбора разделенных веществ

Высокоэффективная жидкостная хроматография высокого давления (ВЭЖХ)

Метод колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии лежит в основе действия высокоэффективных жидкостных хроматографов высокого давления.

Основные части жидкостного хроматографа — насос высокого давления, система введения пробы, хроматографическая колонка, детектор и самописец.

а) Схема жидкостного хроматографа высокого давления; б) ВЭЖ хроматограмма смеси аминокислот



ВЭЖХ Agilent Technologies



Hewlett-Packard 1050



ВЭЖХ Милихром



ВЭЖХ Люмекс

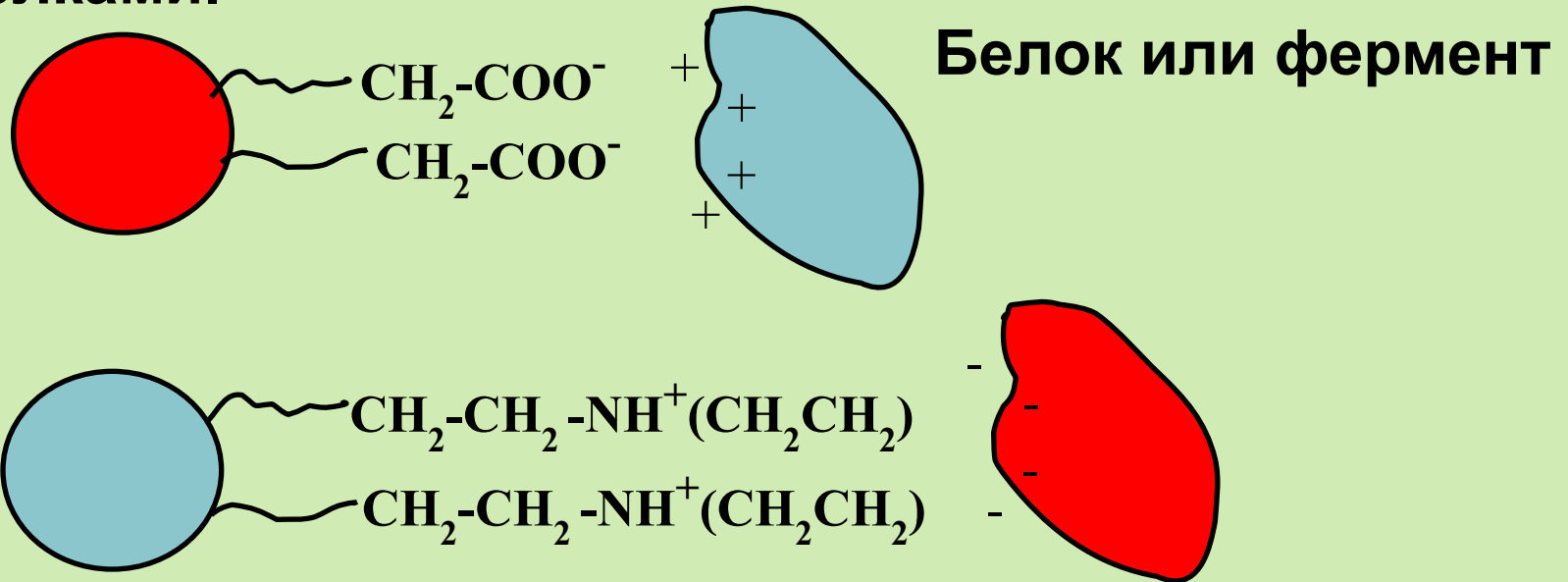


ВЭЖХ Чешский прибор



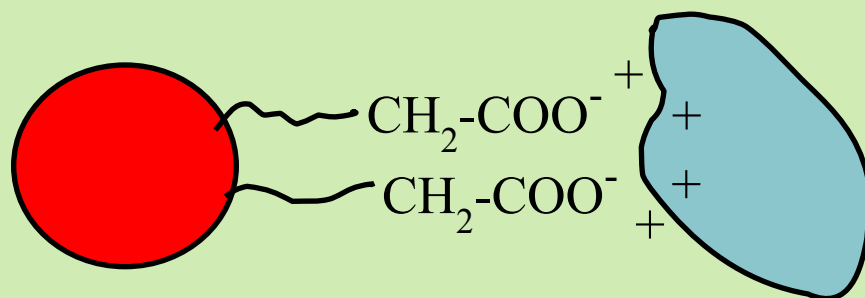
Ионообменная хроматография

- Ионообменные смолы содержат ионогенные группы, которые могут взаимодействовать с белками.



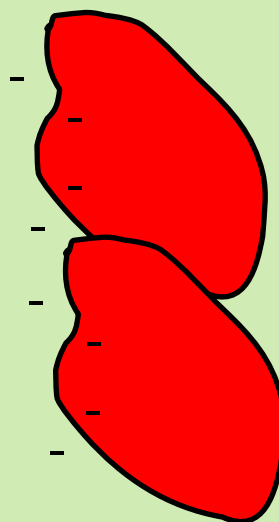
Ионообменная хроматография

Пример: катионообменная колонка



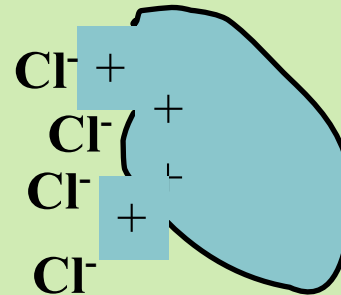
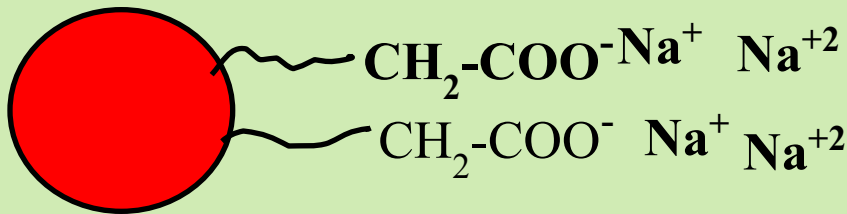
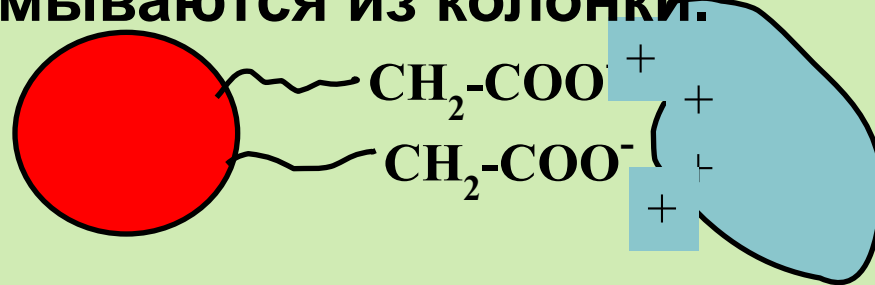
**Положительно
заряженные белки
связываются с
ионогенными
группами колонки.**

**Отрицательно
заряженные
белки проходят
через колонку.**

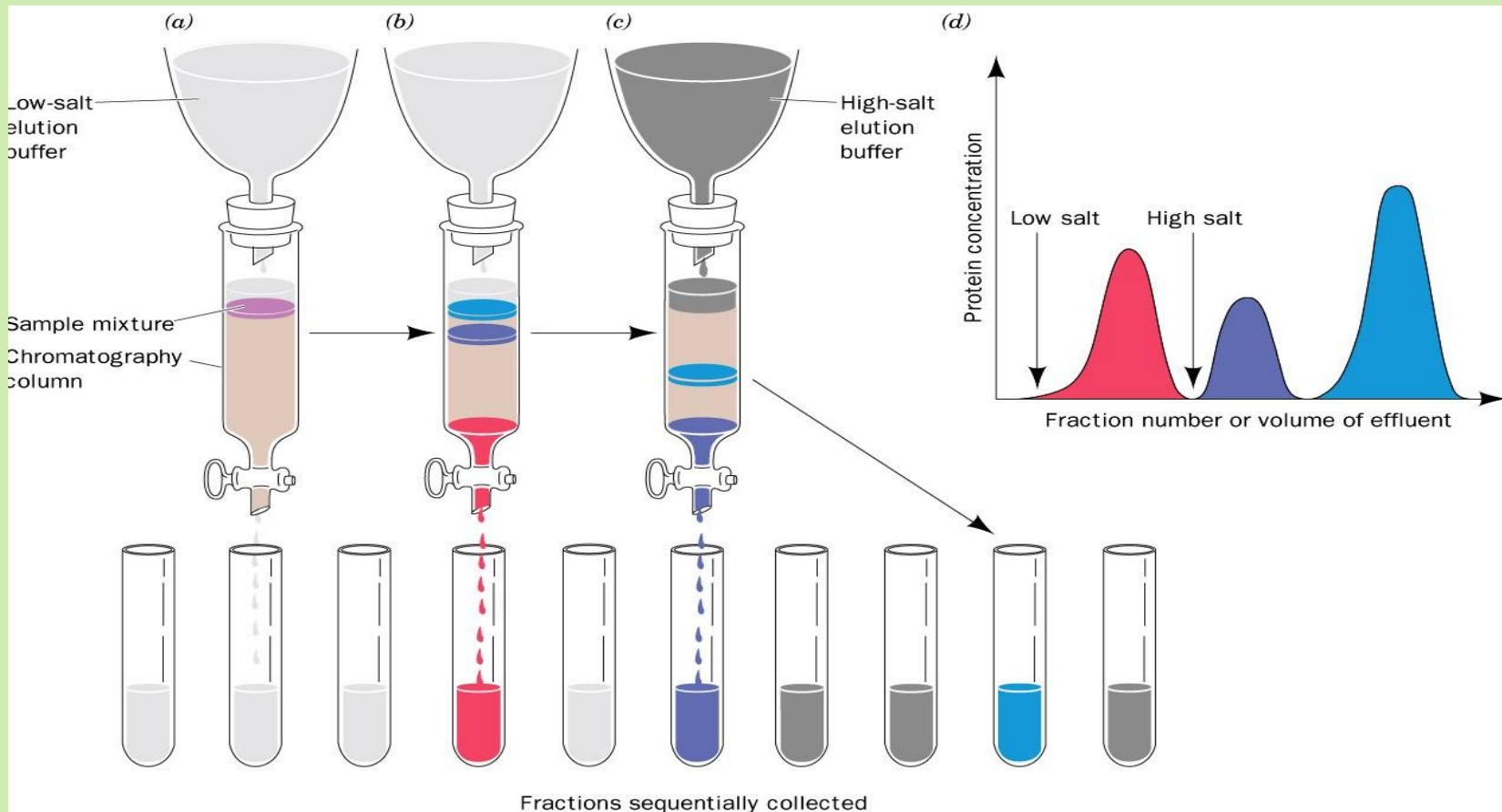


Ионообменная хроматография

Для элюирования белков добавляют раствор хлорида натрия. Катионы натрия взаимодействуют с ионогенными группами катионита, а хлорид-анионы с белками и вымываются из колонки.



Ионообменная хроматография с использованием ступенчатого элюирования



Эксклюзионная хроматография

Эксклюзионная хроматография (ситовая, гель-фильтрационная хроматография) - разновидность хроматографии, в ходе которой молекулы веществ разделяются по размеру за счёт их разной способности проникать в поры неподвижной фазы.



Гель-фильтрационная хроматография

- При этом первыми выходят из колонки наиболее крупные молекулы (бóльшей молекулярной массы), способные проникать в минимальное число пор стационарной фазы. Последними выходят вещества с малыми размерами молекул, свободно проникающие в поры.
- *В отличие от адсорбционной хроматографии, при гель-фильтрации стационарная фаза остается химически инертной и с разделяемыми веществами не взаимодействует.*

Гель-фильтрационная хроматография

Размер

Молекулярная масса

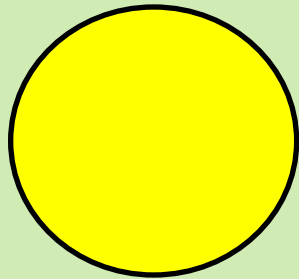
(дальтоны)



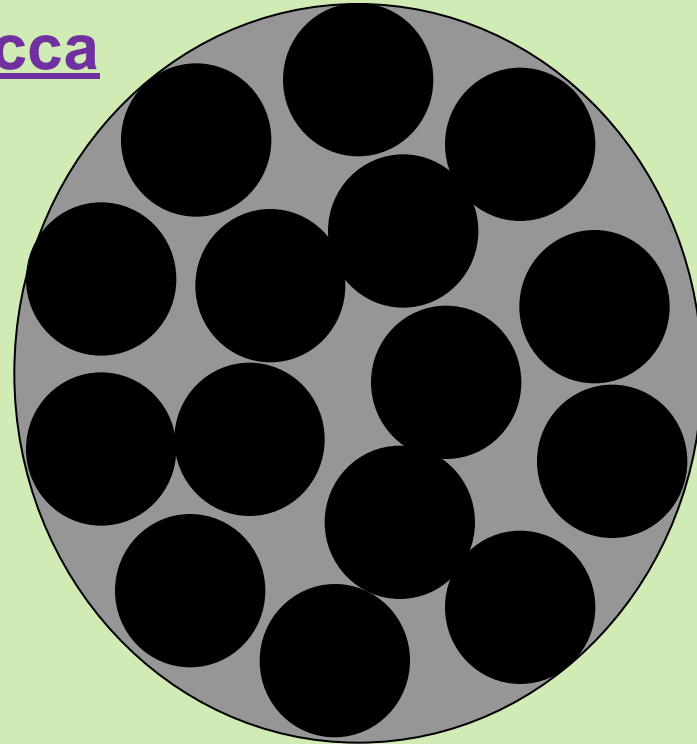
10,000



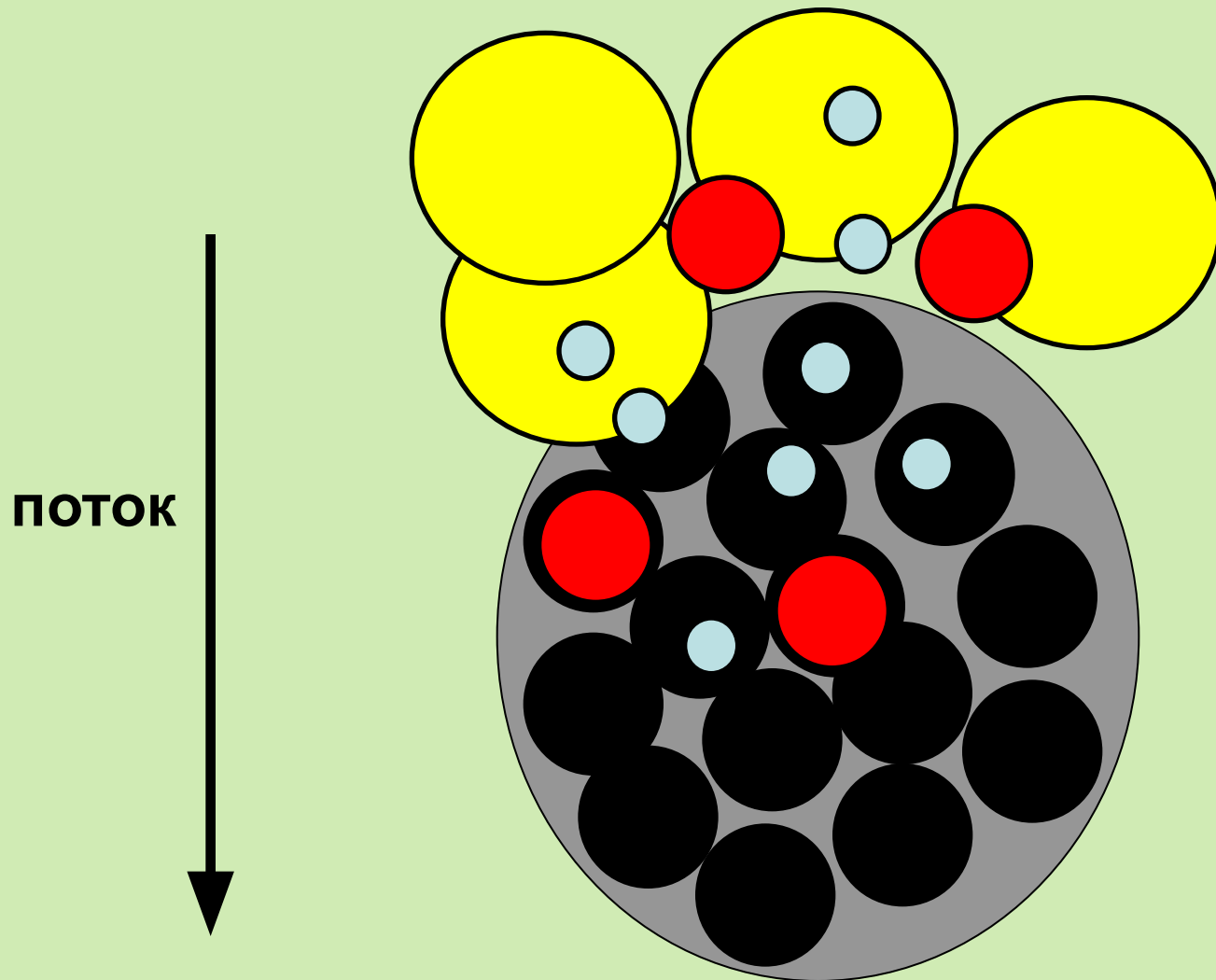
30,000



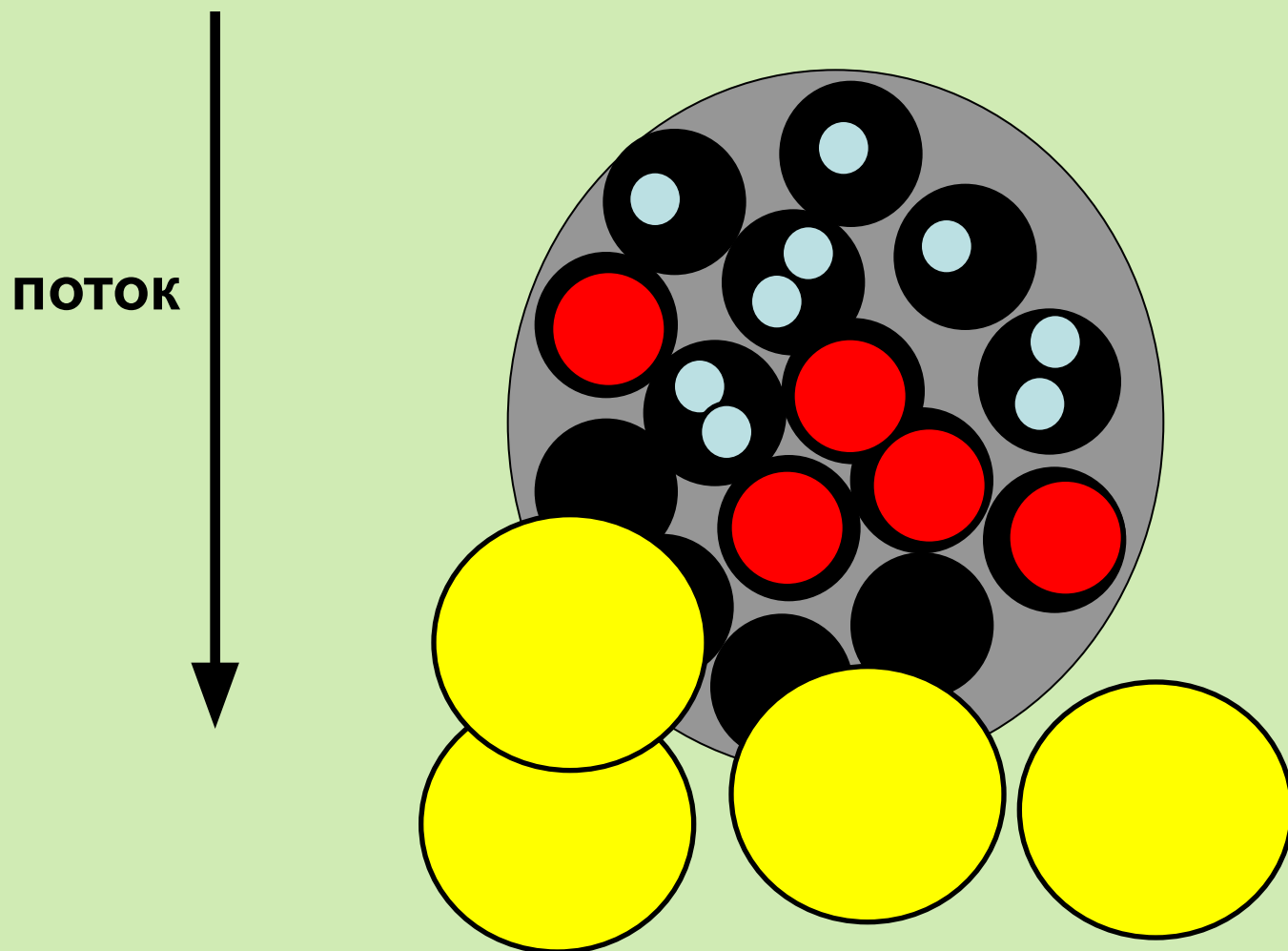
100,000



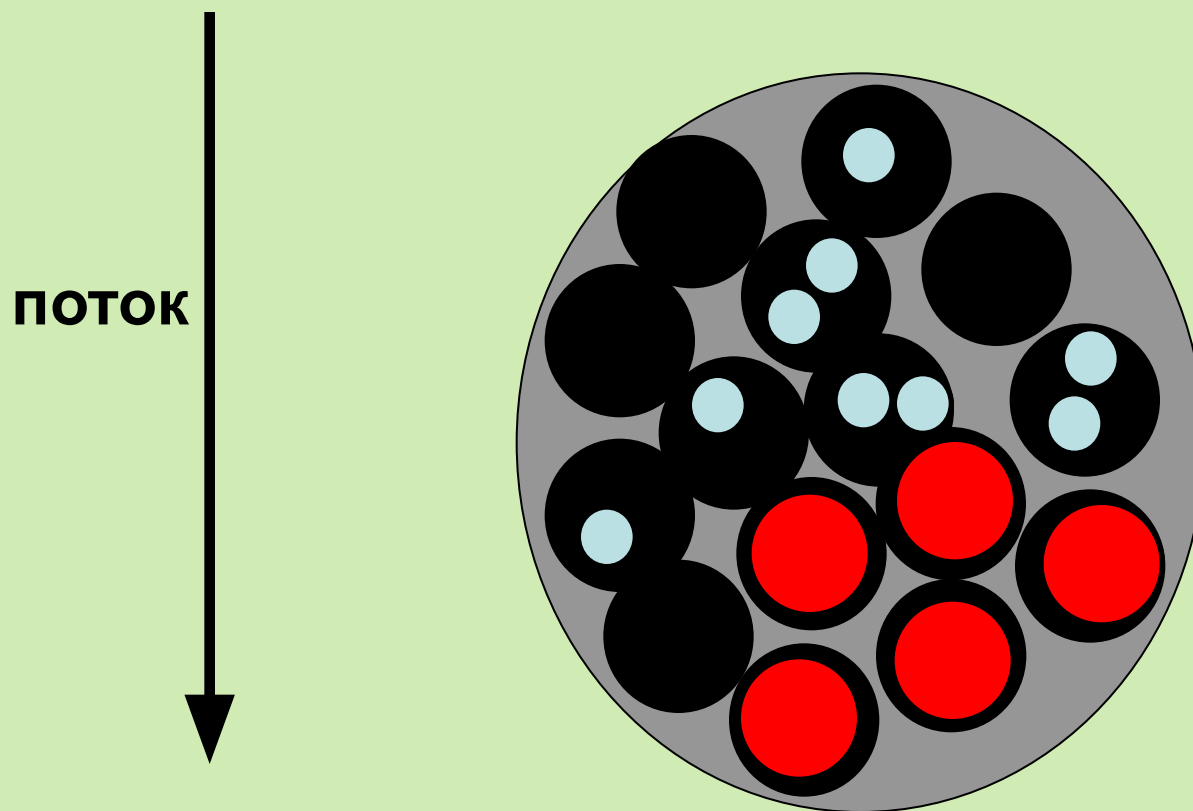
Гель-фильтрационная хроматография



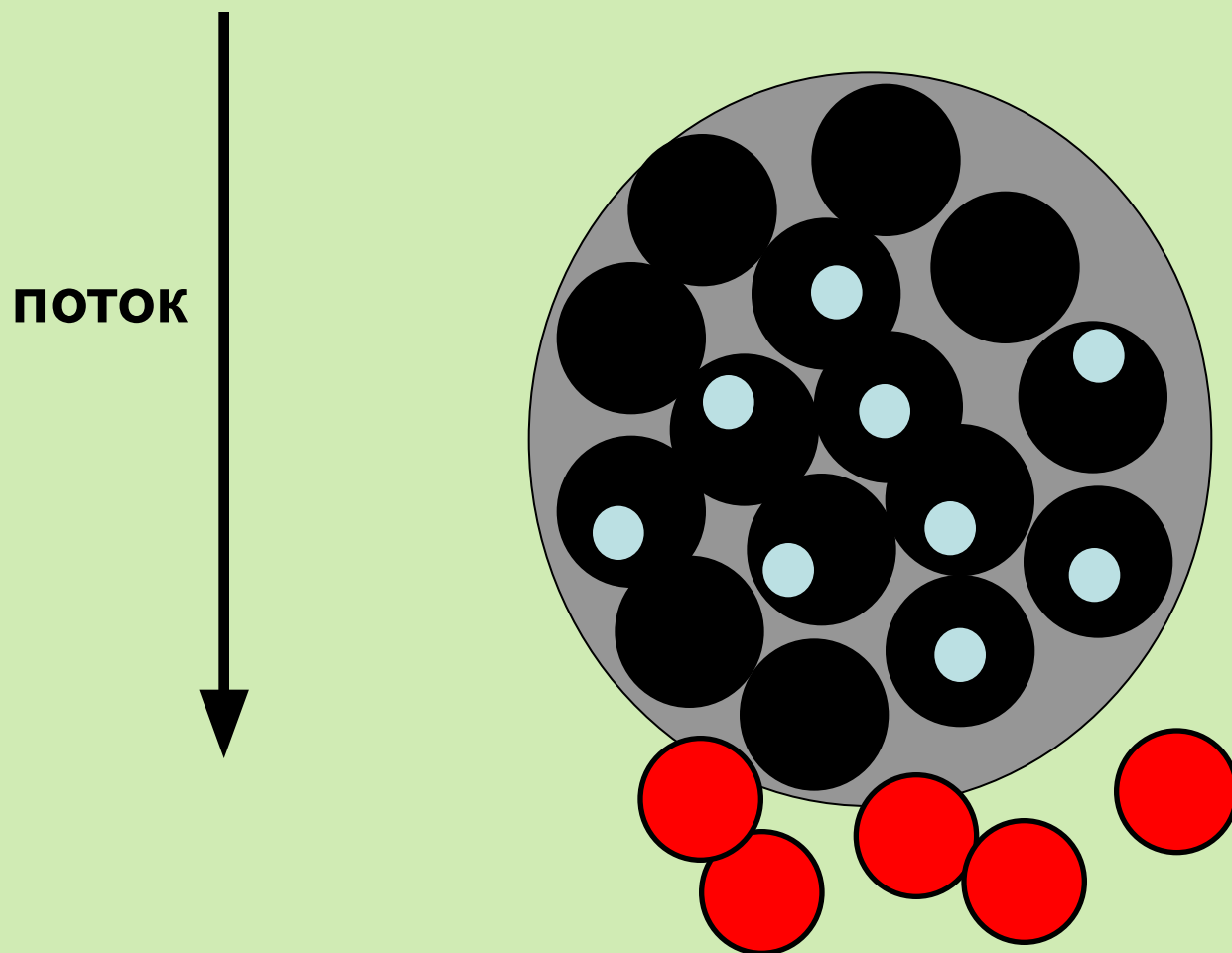
Гель-фильтрационная хроматография



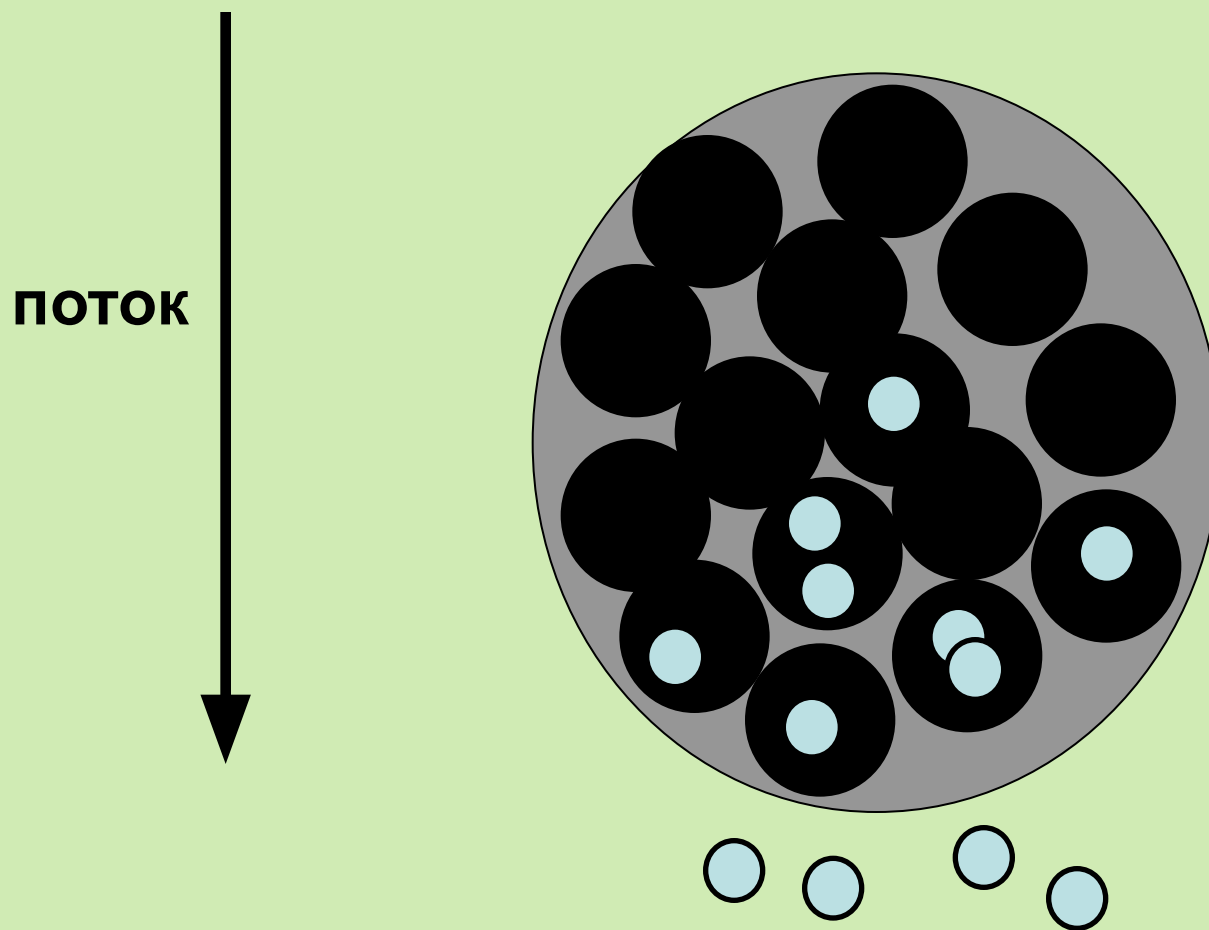
Гель-фильтрационная хроматография



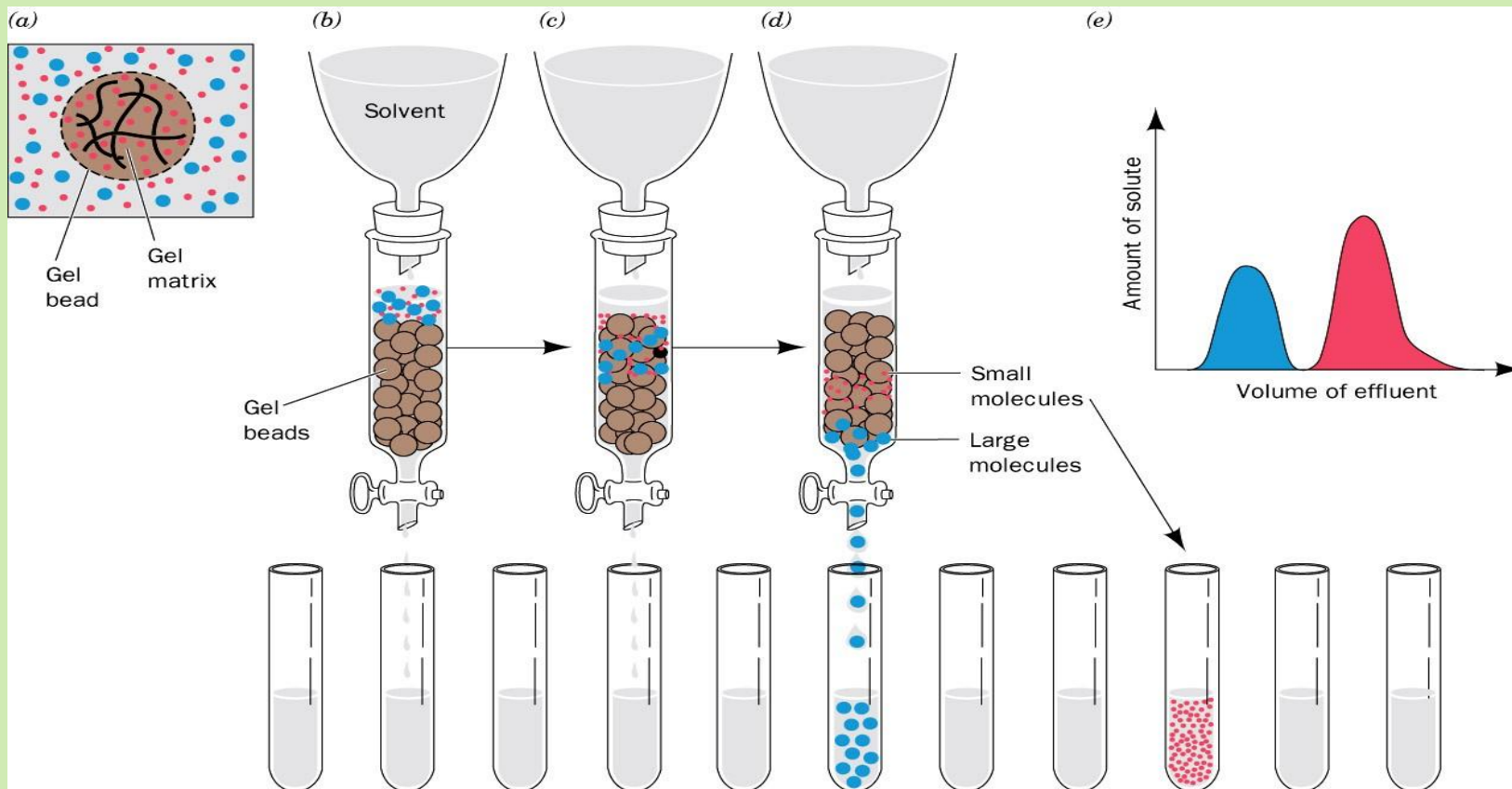
Гель-фильтрационная хроматография



Гель-фильтрационная хроматография



Гель-фильтрационная хроматография



Афинная хроматография

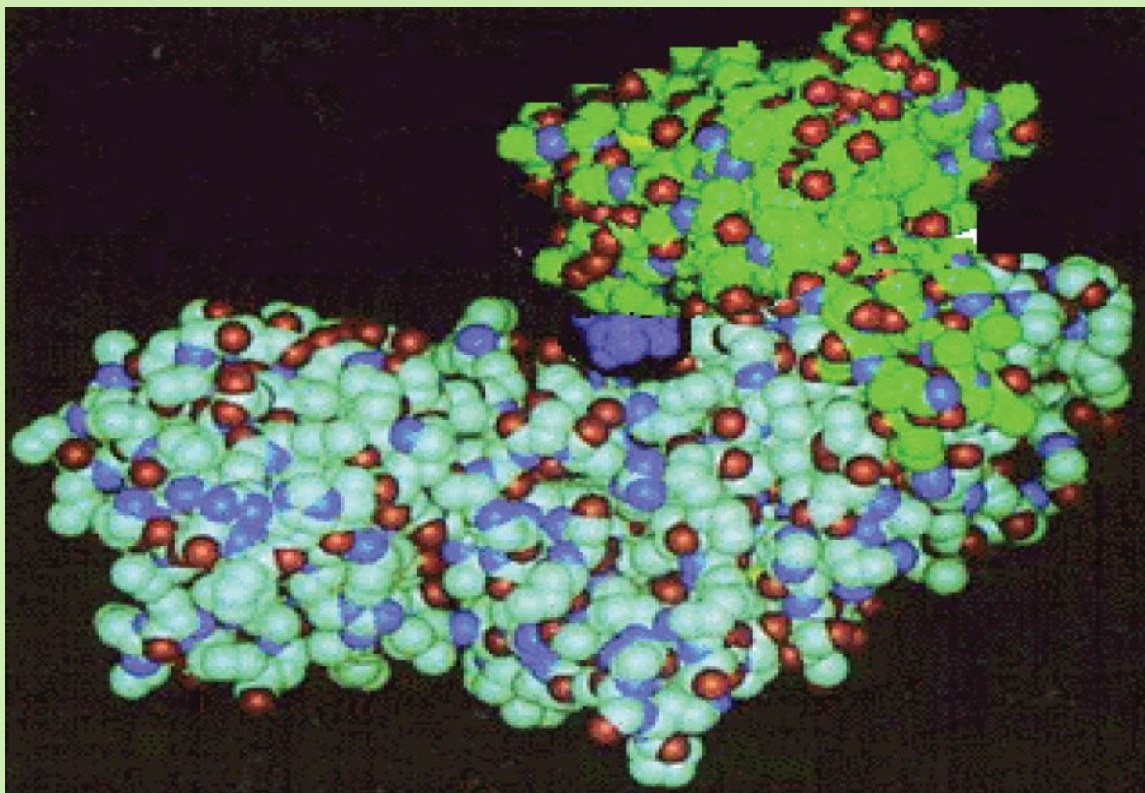


АФФИННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ (от лат. *affinis* - родственный) (биоспецифичная хроматография, хроматография по сродству), метод очистки и разделения белков, основанный на их избирательном взаимодействии с лигандом, ковалентно связанным с инертным носителем.

Аффинная хроматография

- *Главная особенность аффинной хроматографии, состоит в том, что разделение основано на различии не физико-химических признаков молекулы (заряда, формы и размера), а специфических функциональных свойств, отличающих данный фермент от множества др. биополимеров.*

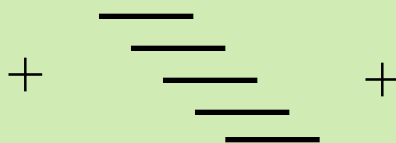
Афинная хроматография



Гексокиназа имеет высокое сродство к глюкозе; ее функция состоит в том, чтобы обеспечить захват тканью глюкозы даже при низких концентрациях последней в крови.

Афинная хроматография

**Инертный
носитель**



**Распорная
деталь**

Лиганды

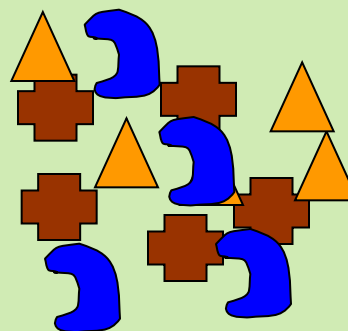
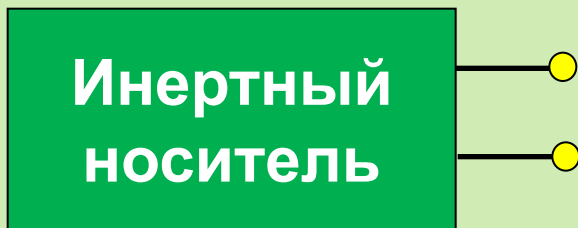


**Подготовленный
материал к афинной
хроматографии**

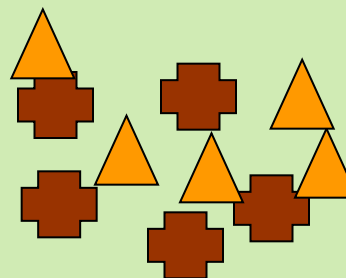
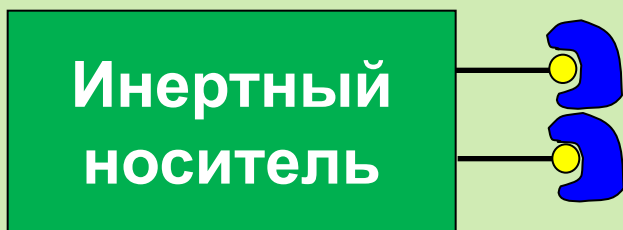
**Инертный
носитель**

A diagram of the prepared material, showing a green rectangular box labeled "Инертный носитель" with two horizontal lines extending from its right side, each ending in a yellow circle, representing the immobilized ligands.

Афинная хроматография

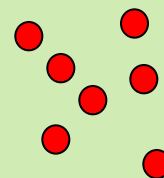
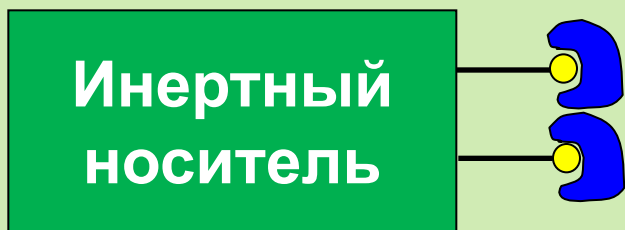


Смесь белков

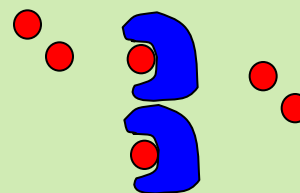


Нежелательные белки

Афинная хроматография



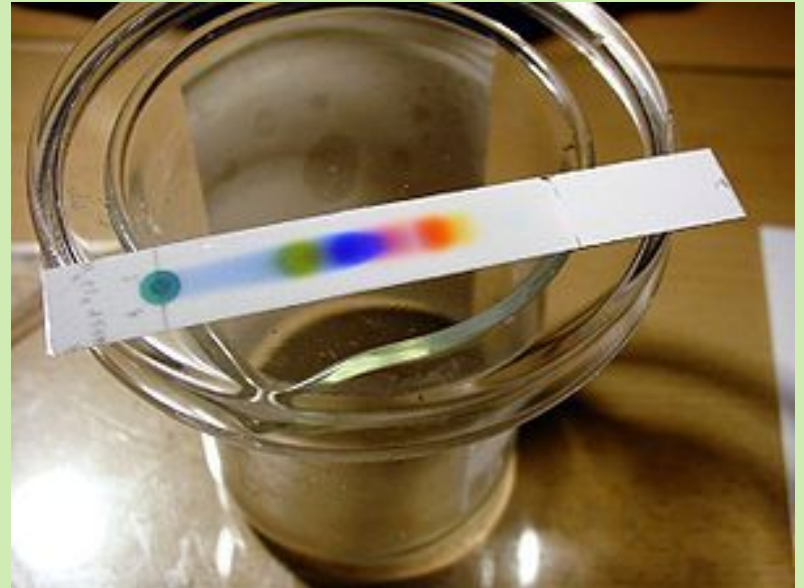
Элюция белков с конкурентоспособными лигандами



Очистка белков от конкурентноспособных лигандов путем диализа.

Распределительная хроматография

- Тонкослойная хроматография (ТСХ) является планарной разновидностью жидкостной хроматографии, в которой подвижная фаза движется в пористой среде слоя адсорбента.

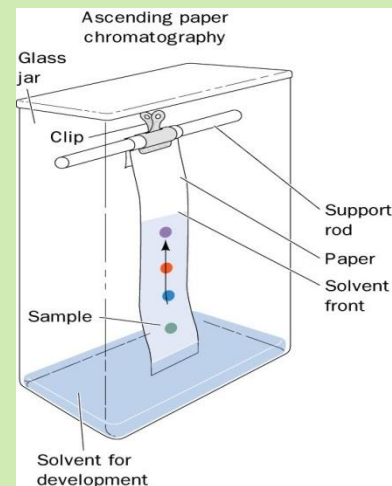


Тонкослойная хроматография

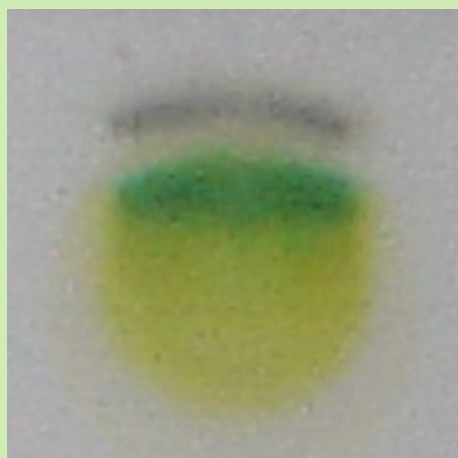
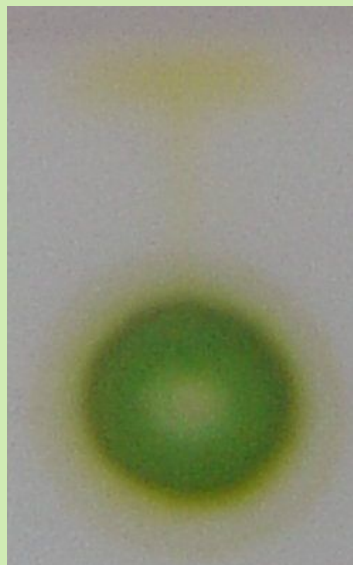
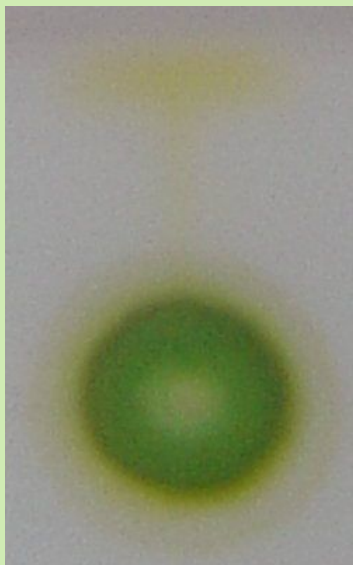
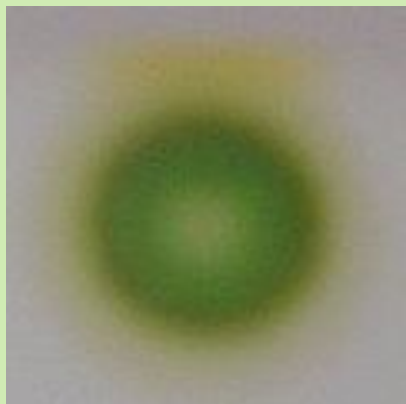
- Исследуемый раствор распределяется между подвижной и неподвижной фазами в соответствии с его коэффициентом распределения.

$$K_p = \frac{C_{\text{в-ва в неподвижной фазе}}}{C_{\text{в-ва подвижной фазе}}}$$

- Молекулы разделяются в зависимости от их полярности.

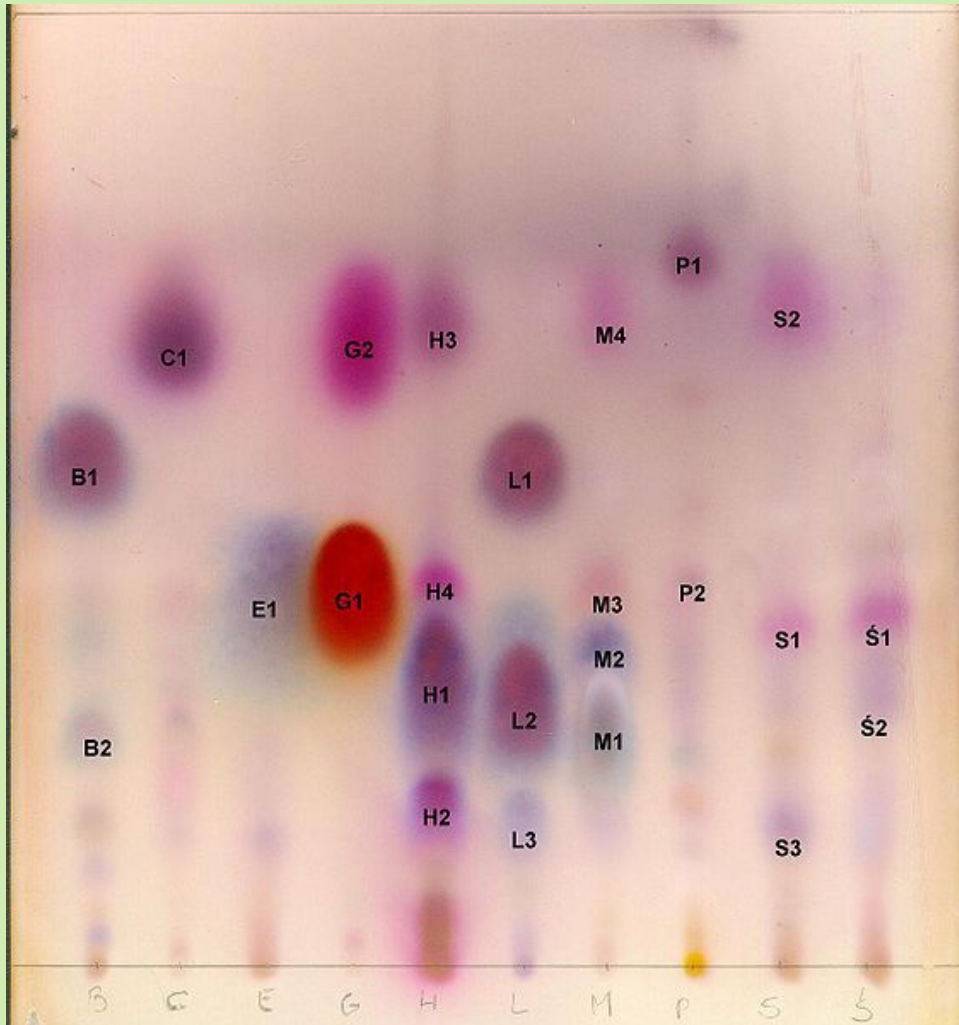


Бумажная хроматография



**Развитие процесса
хроматографирования во времени.**

Препаративная и аналитическая ТСХ



- Аналитическая ТСХ является качественным методом анализа веществ.

**СПАСИБО
ЗА ВАШЕ
ВНИМАНИЕ!**