

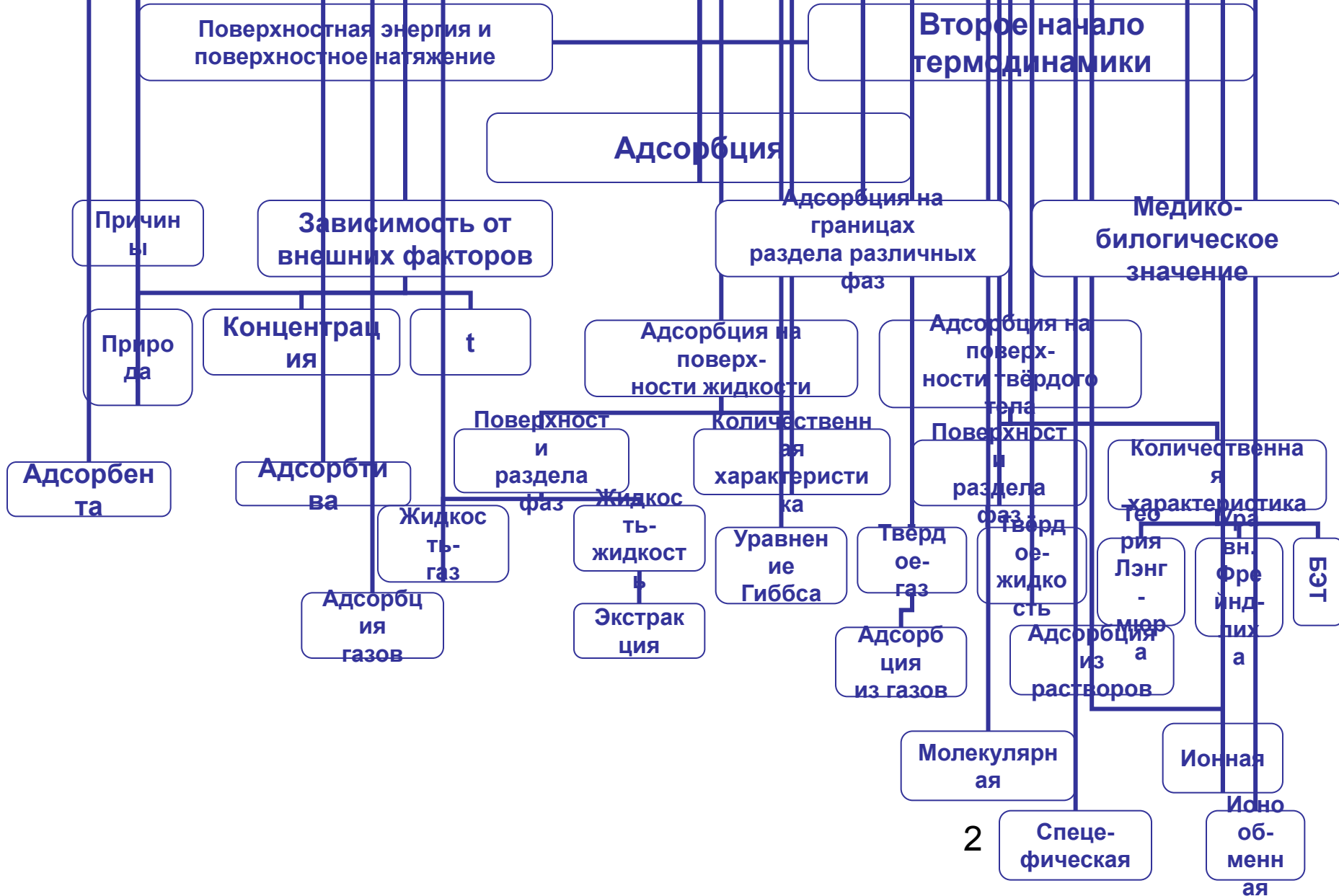


Кафедра общей и медицинской химии

Лекция

«Поверхностные явления. Адсорбция. Хроматография.»

Граф структуры



Адсорбция – процесс, самопроизвольного накопления
одного вещества на поверхности другого (экзотермический)

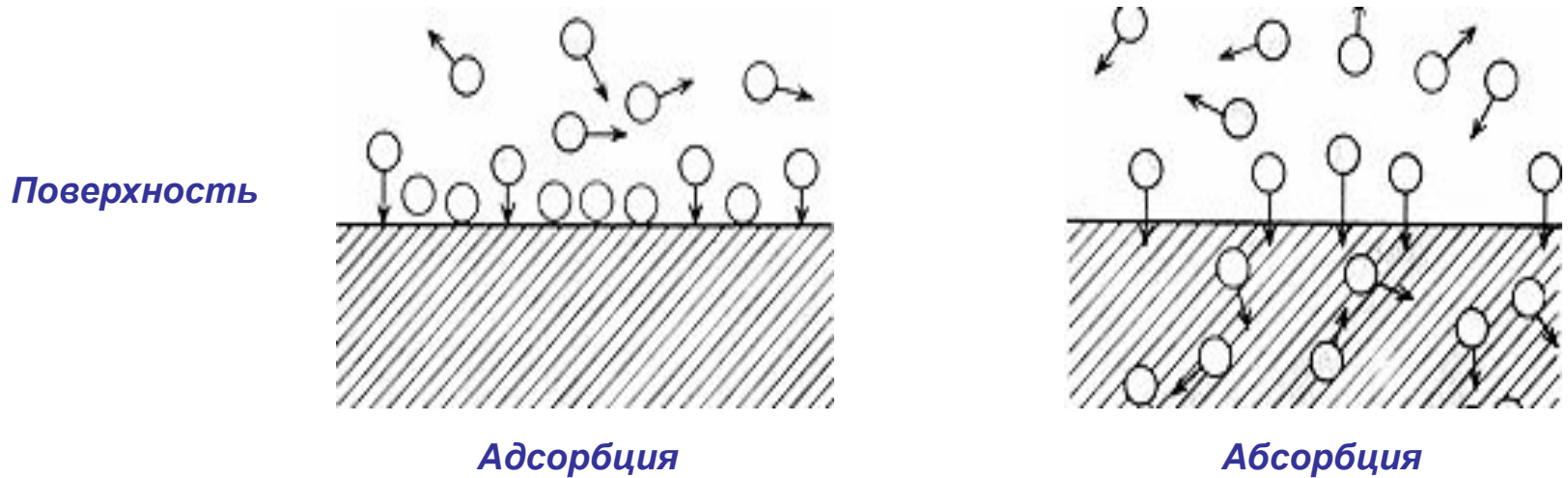
Обратный процесс – **десорбция**
(эндотермический)

Адсорбент – вещество, на поверхности которого происходит адсорбция.

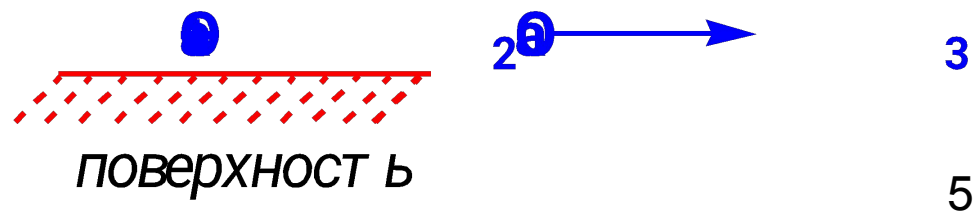
- ✓ *гидрофильные*: силикагель, глины, пористое стекло
- ✓ *гидрофобные*: активированный уголь, графит, тальк

Адсорбтив – вещество, которое накапливается на поверхности.

Абсорбция – поглощение вещества всей массой адсорбента.



Хемосорбция – процесс сорбции одного вещества другим, при котором происходит химическое взаимодействие.



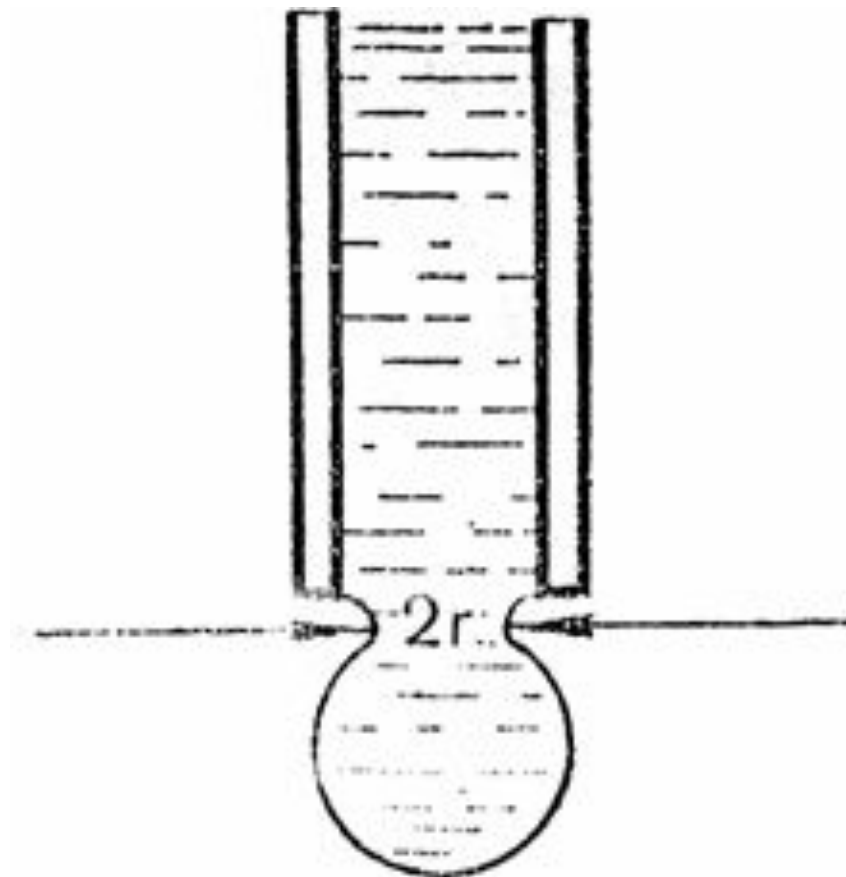
Причина адсорбции

– уменьшение поверхностного натяжения (энергии)

Поверхностное натяжение σ –
величина, измеряемая энергией Гиббса.

$$G = \sigma \cdot S$$

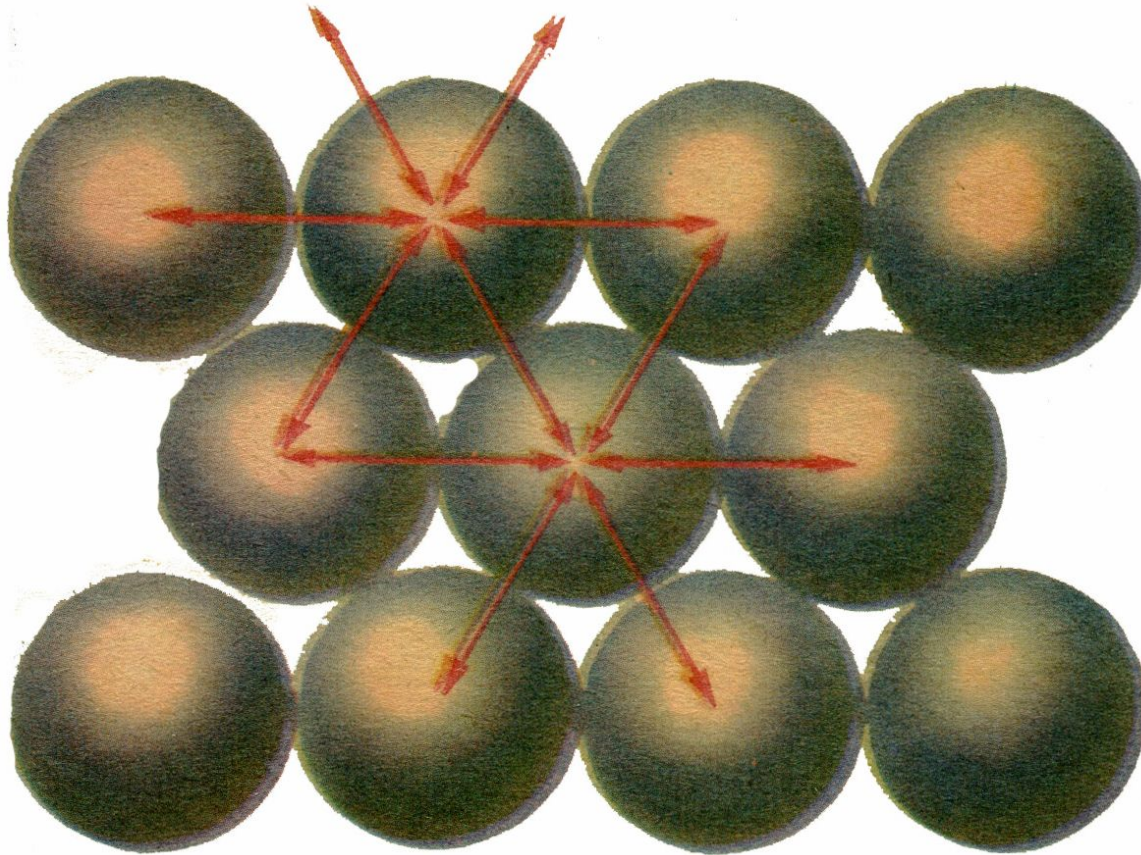
σ численно равна работе, которую необходимо совершить в данной системе для образования в ней единицы поверхности раздела фаз при постоянной температуре.



$$\sigma \quad \frac{\text{кДж}}{\text{м}^2}, \quad \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2}, \quad \frac{\text{Н}}{\text{м}}$$

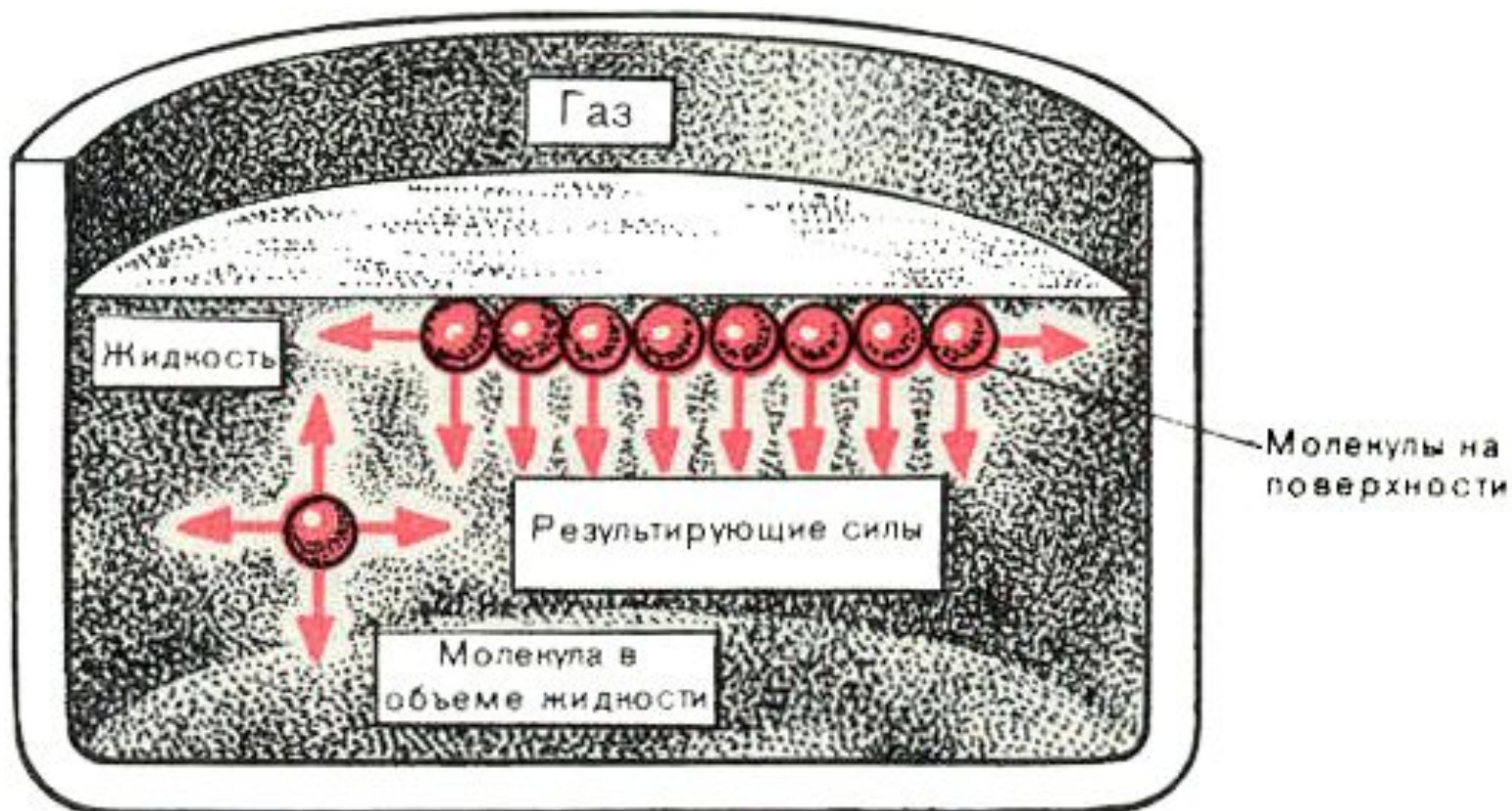
Каждая из «глубинных» молекул жидкости притягивается друг к другу.

Молекулы, находящиеся на поверхности, испытывают особенно сильное притяжение друг к другу.



Каждая жидкость с поверхности как бы покрыта особой самостягивающейся пленкой, состоящей из слоя толщиной в одну молекулу.

Эти силы, стягивающие поверхность жидкости, и называются поверхностным натяжением.



Чем больше силы сцепления между молекулами, тем больше σ .

Значения σ

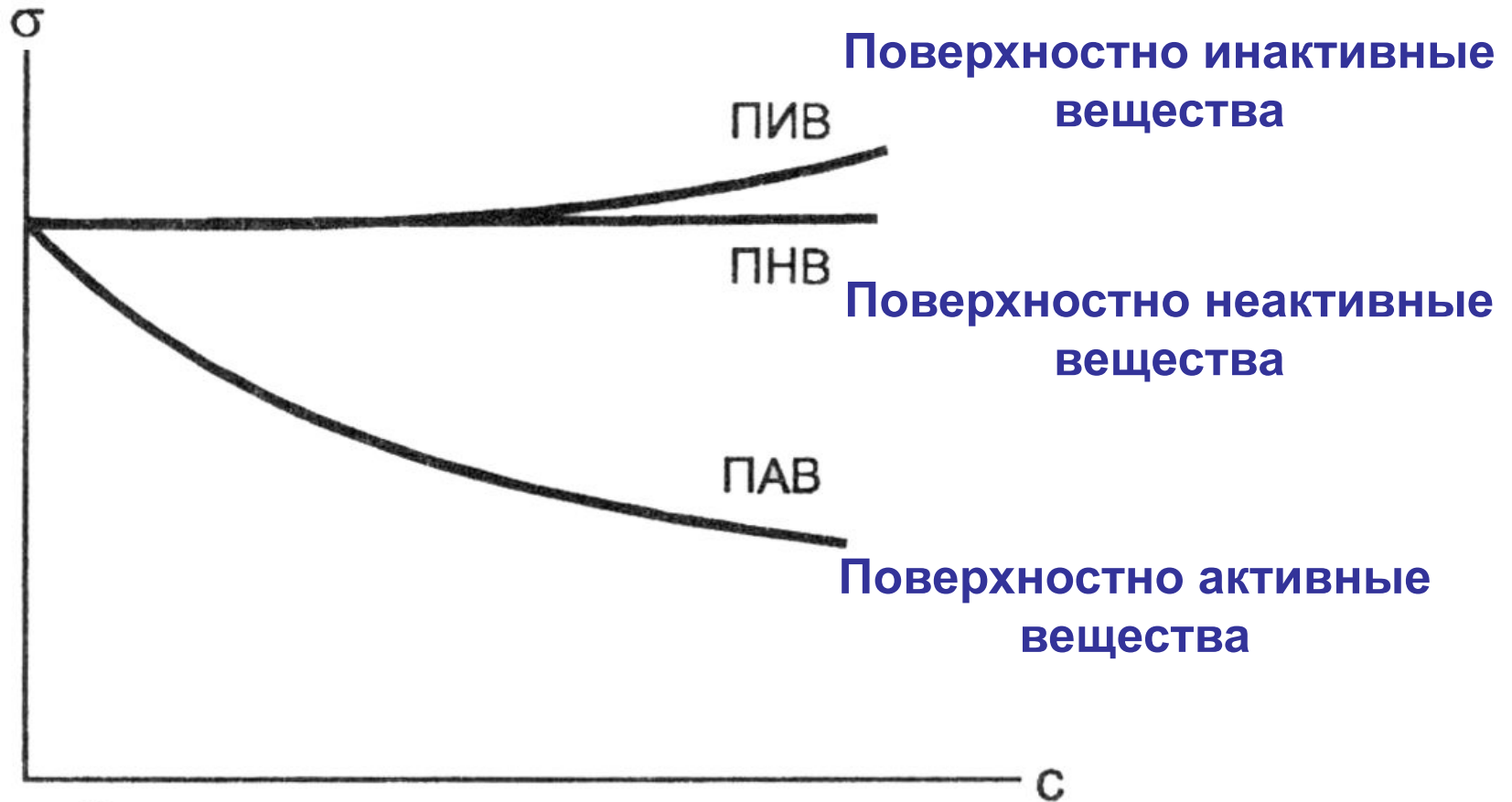
Этанол – 22.75 эрг/см²

Вода – 72.75 эрг/см²

Ртуть – 480.3 эрг/см²

Поверхностная активность веществ

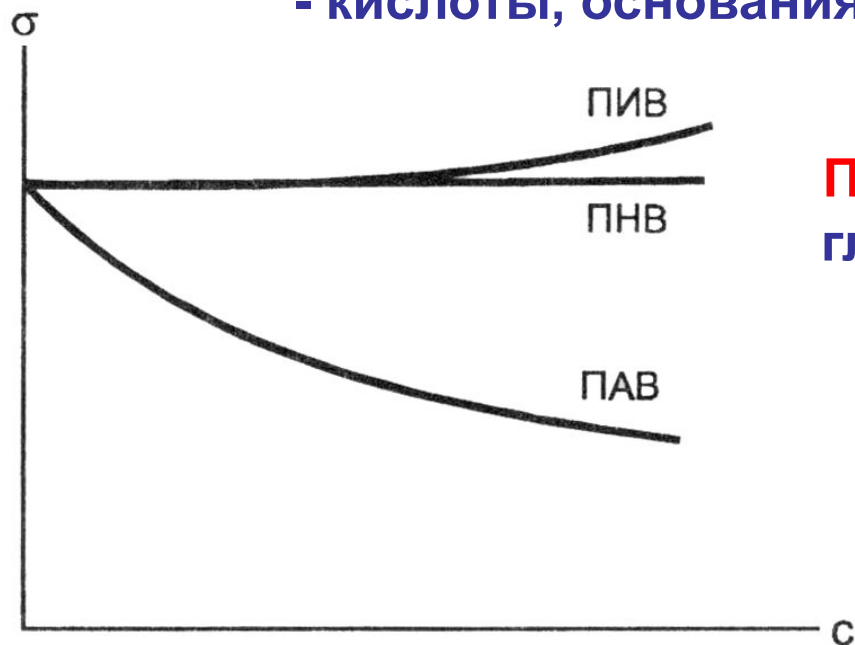
Изотерма поверхностного натяжения при добавлении к чистому растворителю различных веществ



Зависимость поверхностного натяжения от концентрации для ПИВ, ПНВ и ПАВ.

ПИВ $\Delta\sigma/\Delta C > 0$

- кислоты, основания, соли



Зависимость поверхностного натяжения от концентрации для ПИВ, ПНВ и ПАВ.

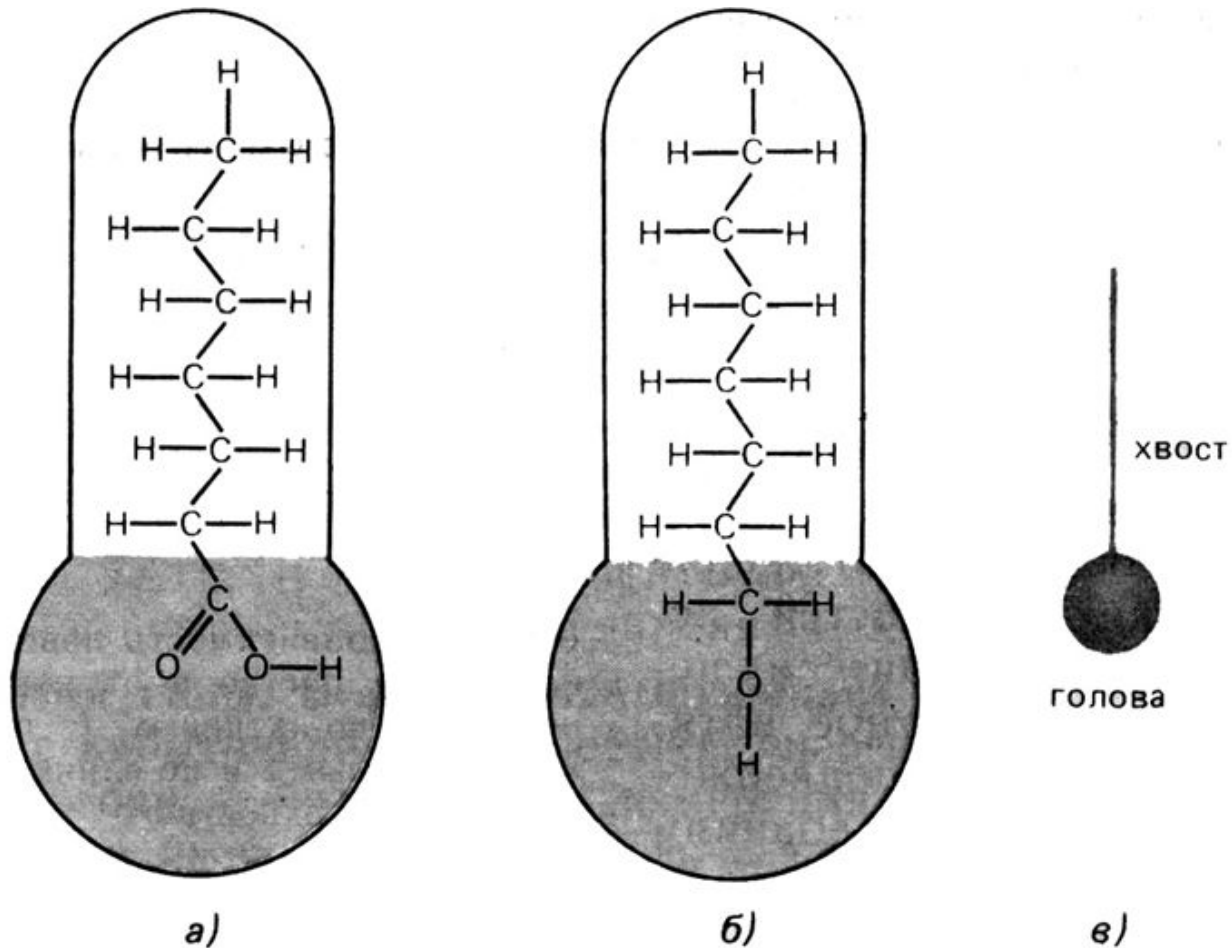
ПНВ $\Delta\sigma/\Delta C = 0$

глюкоза, сахароза

ПАВ

$\Delta\sigma/\Delta C < 0$

- соли высших карбоновых кислот (мыла),
- высшие предельные спирты,
- ЧАО (четвертичные аммониевые основания) - основания тетраалкиламмония, а также его соли



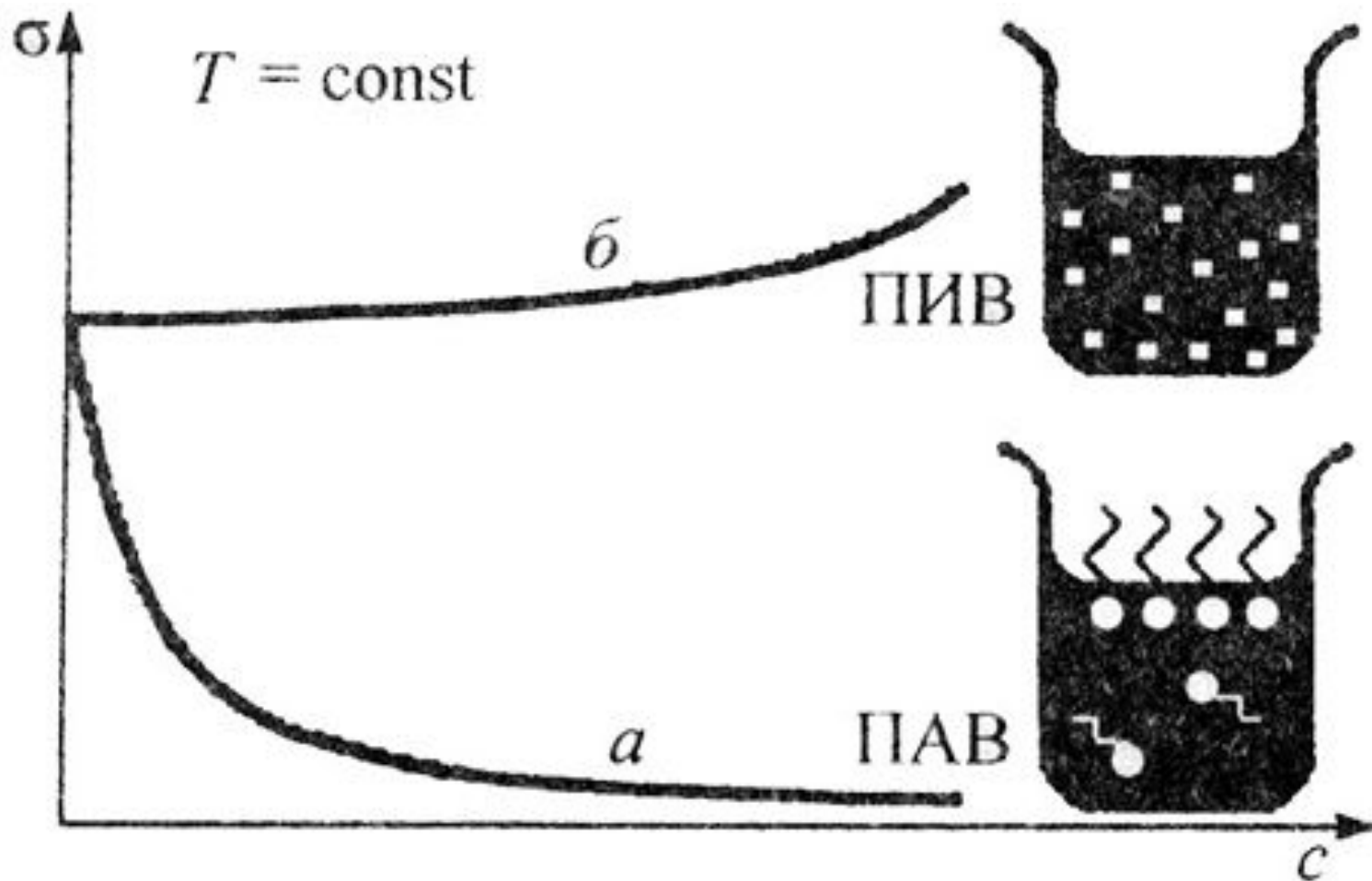
Модель молекулы поверхностно-активного вещества:

а — строение гептановой кислоты;

б — строение гептанового спирта;

в — модель молекул ПАВ.

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ (изотерма поверхностного натяжения)

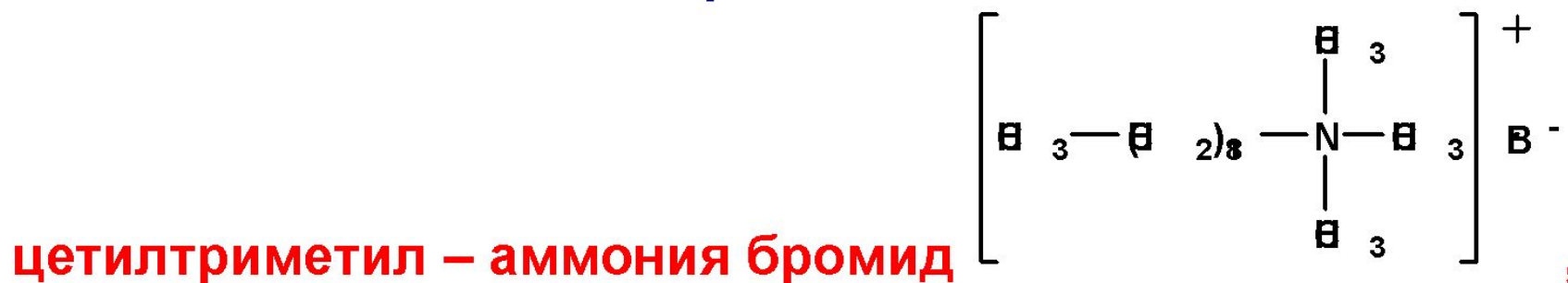


Антимикробное действие ПАВ связывают с их влиянием на проницаемость клеточных мембран, а также ингибирующим действием на ферментативные системы микроорганизмов.

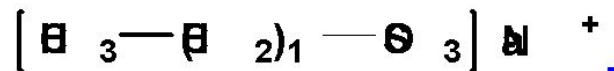
Четвертичные аммониевые основания (ЧАО) обладают ярко выраженной антифаговой активностью.

Они приблизительно в 300 раз эффективнее фенола по губительному действию в отношении микроорганизмов и применяются в хирургии в качестве антисептиков.

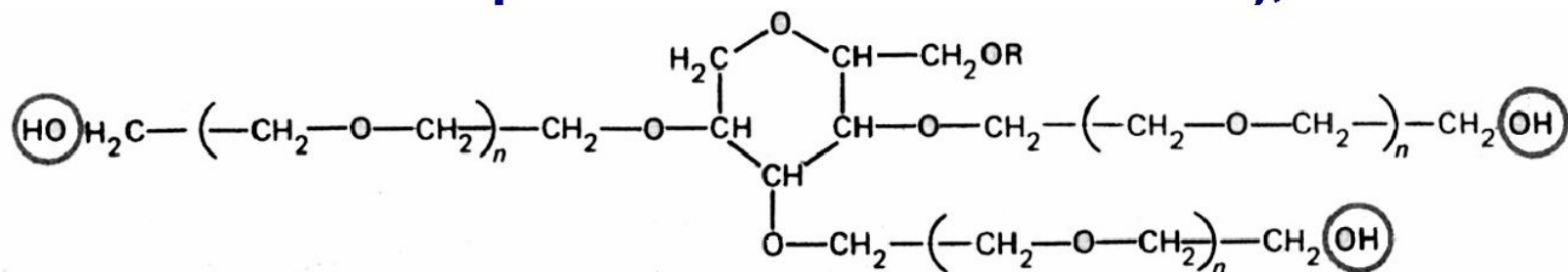
В качестве примера ЧАО, применяемых в медицине, можно привести



анионных ПАВ – натрия лаурилсульфат



К неионогенным ПАВ, применяемым в медицине, относятся **ТВИНЫ** (сложные эфиры ангидросорбита и жирных кислот, алкилированных окисью этилена),

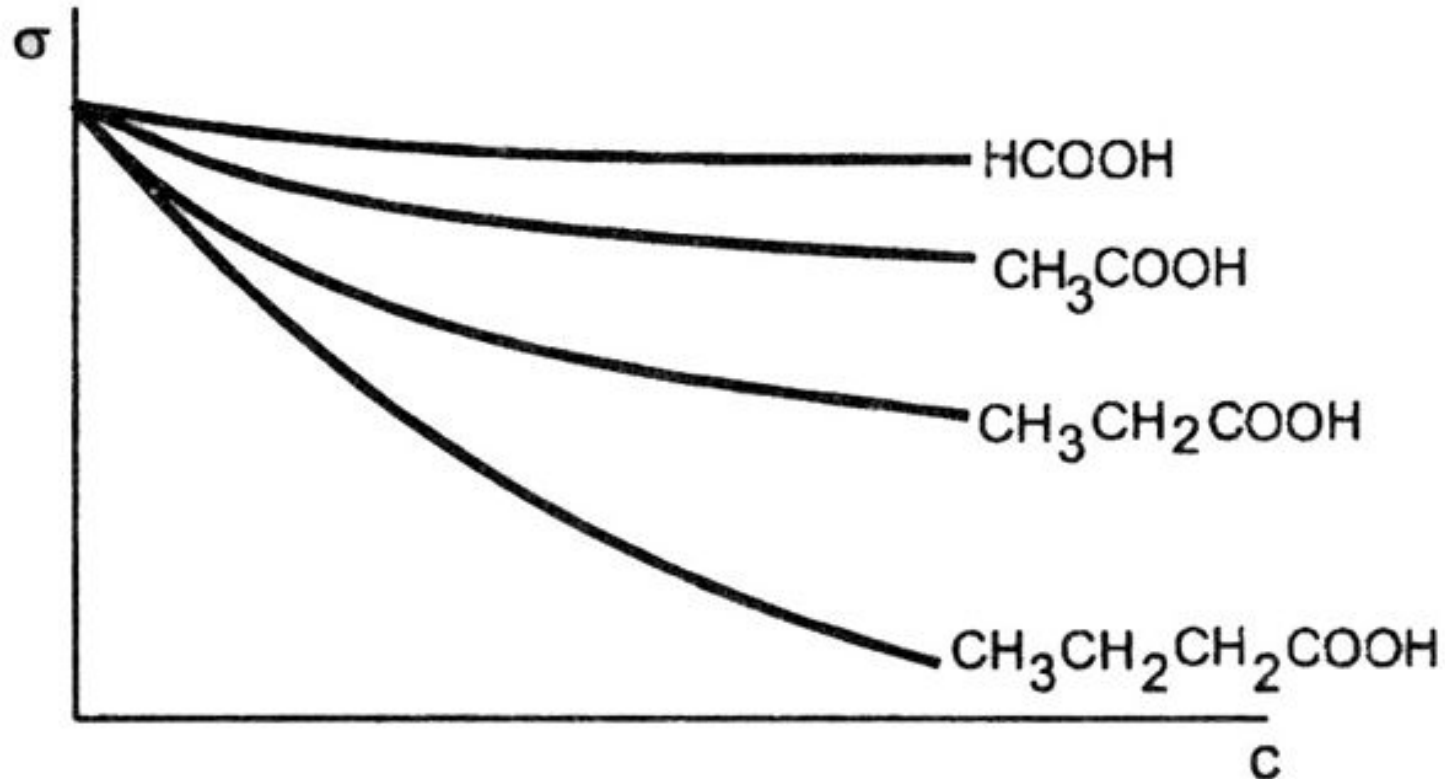


и **СПАНЫ** (сложные эфиры сорбита и жирных кислот), имеющие общую формулу



Молекулярная адсорбция

Изотерма поверхностного натяжения
гомологического ряда карбоновых кислот.



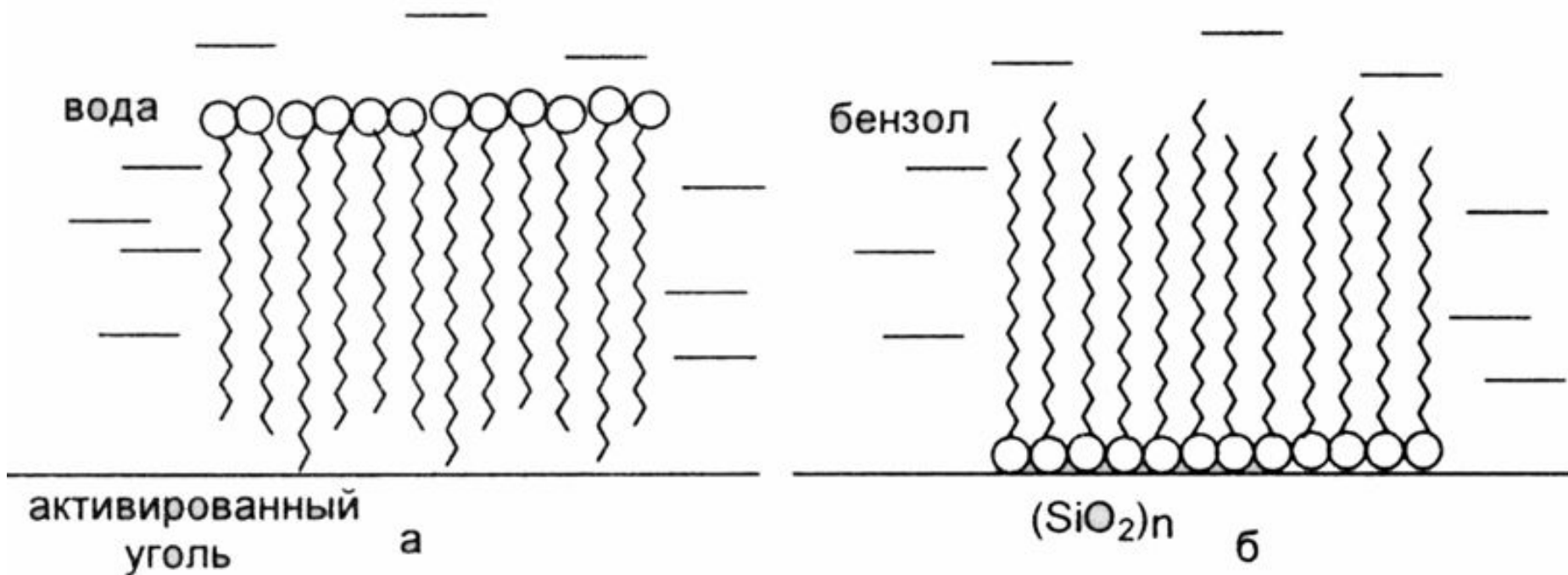
Биологическая активность (наркотическое действие, бактерицидность) веществ одного и того же гомологического ряда возрастает с увеличением их поверхностной активности по **правилу Дюкло-Траубе**

Правило Дюкло–Траубе.

Увеличение радикала на одну $-\text{CH}_2-$ группу увеличивает адсорбцию органических веществ в полярном растворителе в 3-3,5 раза.

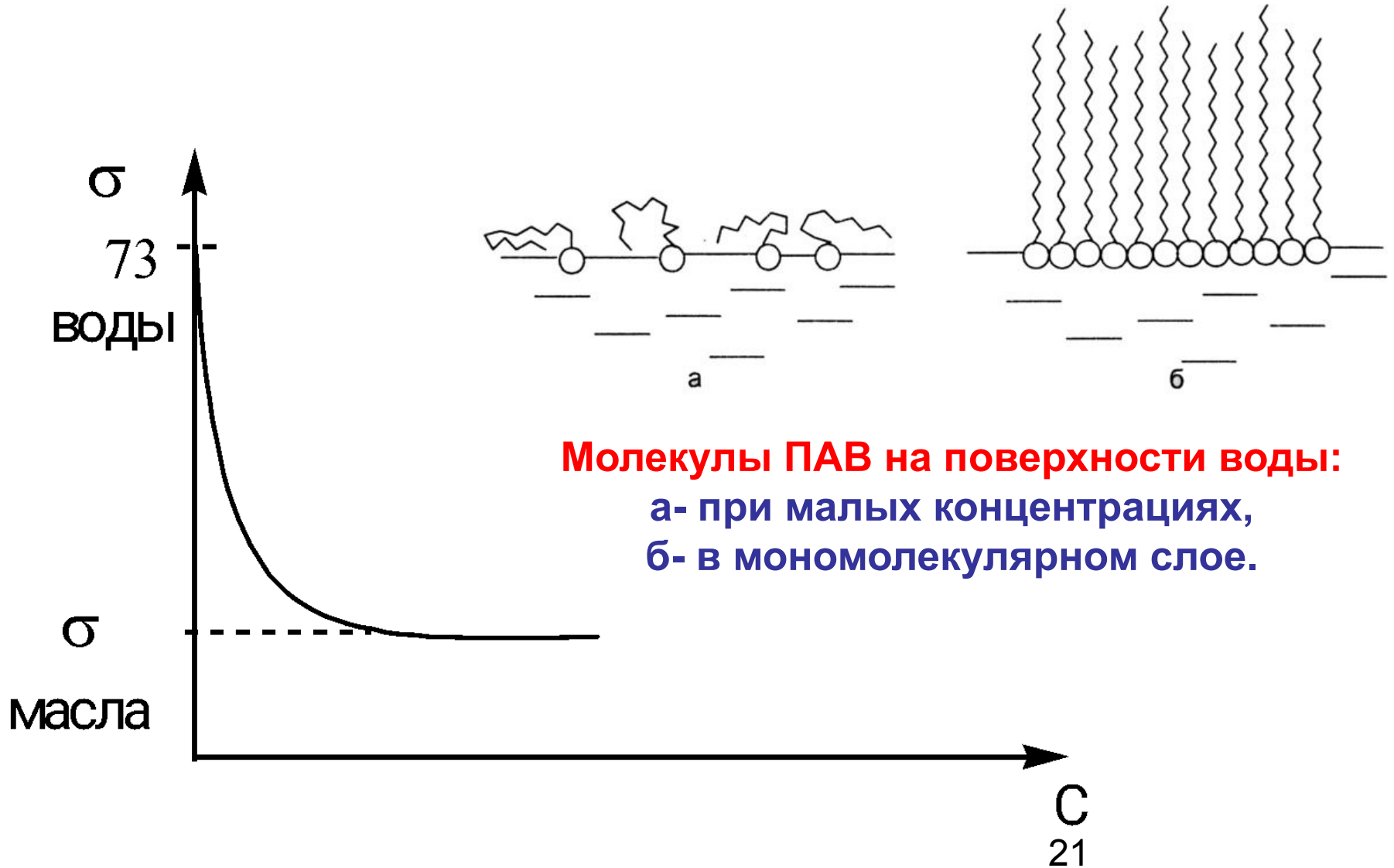
Прямое правило

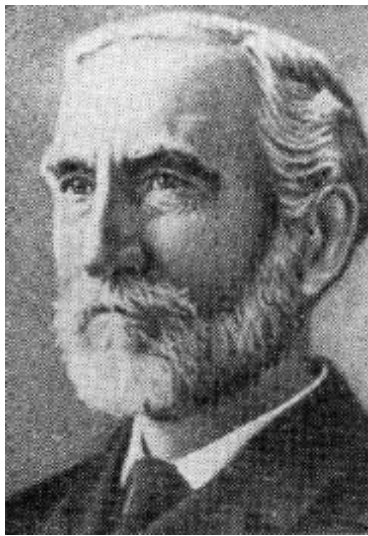
Обратное правило



Адсорбция капроновой кислоты выше в $3^4=81$ раз, чем уксусной

Связь σ с концентрацией. Уравнение Гиббса





**ГИББС Джозайя Уиллард
(11.02.1839-28.04.1903)**

**Заложил основы термодинамики поверхностных явлений
и электрохимических процессов, ввел понятие
адсорбции.**

Уравнение Гиббса

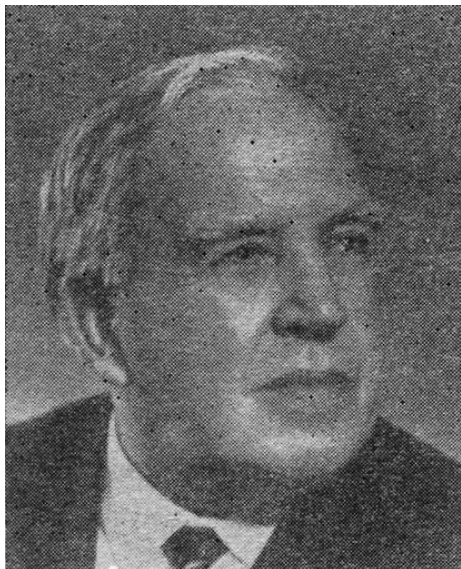
$$\Gamma = - \frac{c_p}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$$

c_p - равновесная концентрация вещества, моль/л или кмоль/м³;

T - абсолютная температура;

$\Delta\sigma/\Delta c$ - поверхностная активность, Дж/м² или Н/м);

R - универсальная газовая постоянная
($8.31 \cdot 10^3$ Дж/кмоль·град).

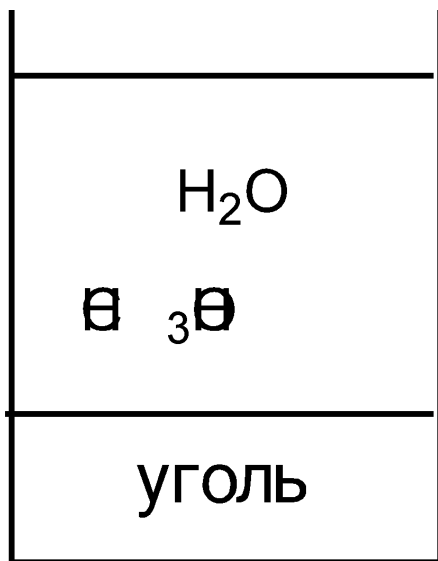


Ребиндер Петр Александрович (3.10.1898 – 12.07.1972)

С 1942 г. заведовал кафедрой коллоидной химии Московского университета. Изучал влияние адсорбционных слоев на свойства дисперсных материалов, явления смачивания, а также структурообразования. Исследовал ПАВ, закономерности образования и стабилизации пен и эмульсий.

Правило Ребиндера

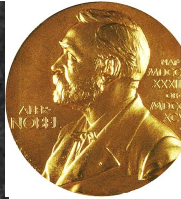
В первую очередь из растворов адсорбируются вещества полярность которых ближе к полярности адсорбента
(с наименьшей диэлектрической проницаемостью)



ϵ угля = 1 < ϵ уксусной к-ты = 6 < ϵ воды = 81

Изотермы адсорбции

1. Изотерма Ленгмюра



Нобелевская премия по химии (1932) «за открытия и исследования в области химии поверхностных явлений».

Его именем названа гора на Аляске, а также один из колледжей Нью-Йоркского государственного университета.

Ирвинг Ленгмюр
(31.01.1881 – 16.08.1957)

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C_p}{K + C_p}$$

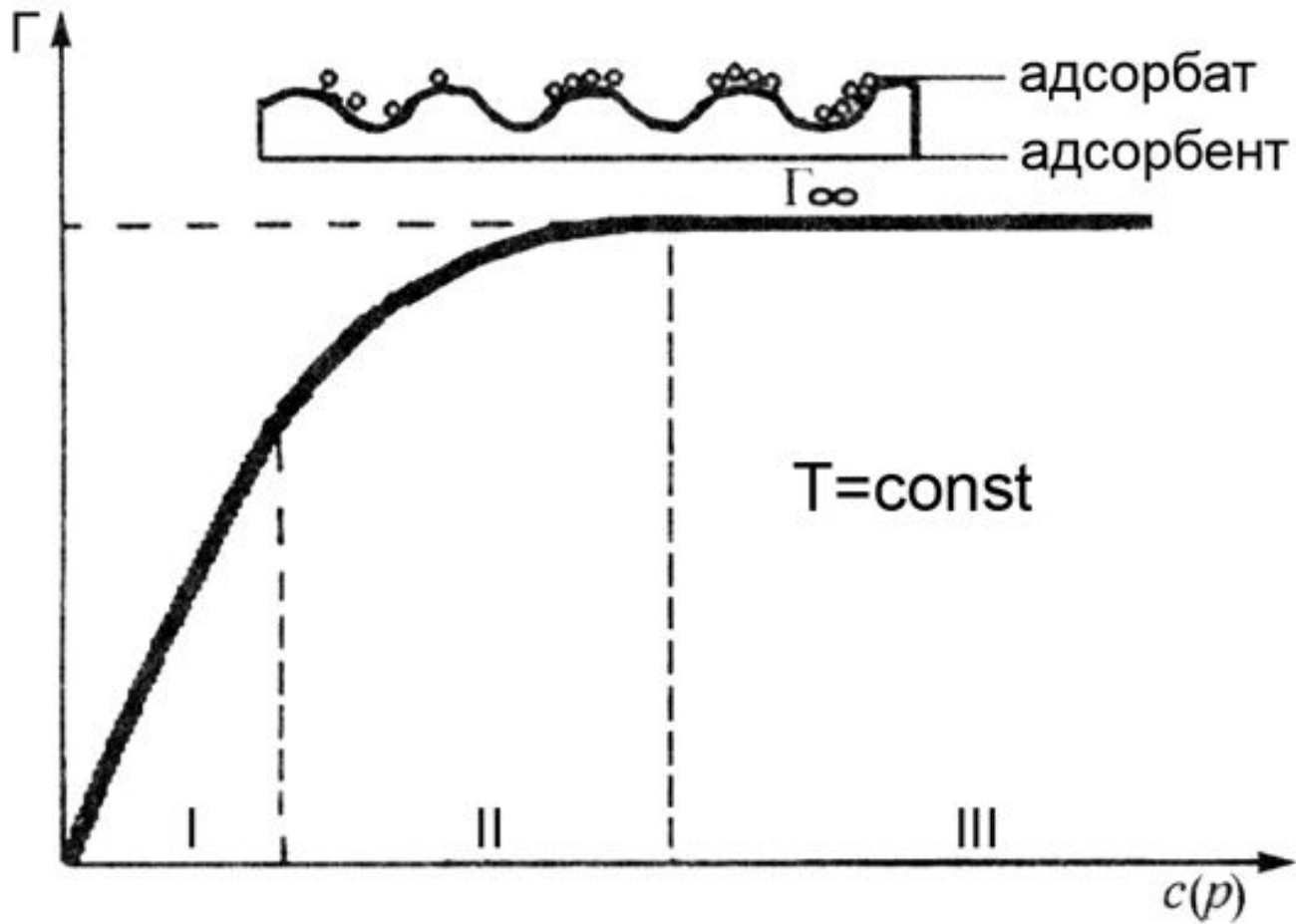
- ✓ гладкие адсорбенты;
- ✓ концентрации адсорбтива большие и малые;
- ✓ границы раздела фаз:
ТВ – Г, ТВ – Ж, Ж – Ж;
- ✓ слой мономолекулярный.

Γ_{∞} - предельная величина адсорбции;

K - константа адсорбционного равновесия (отношение констант скоростей процессов десорбции и адсорбции);

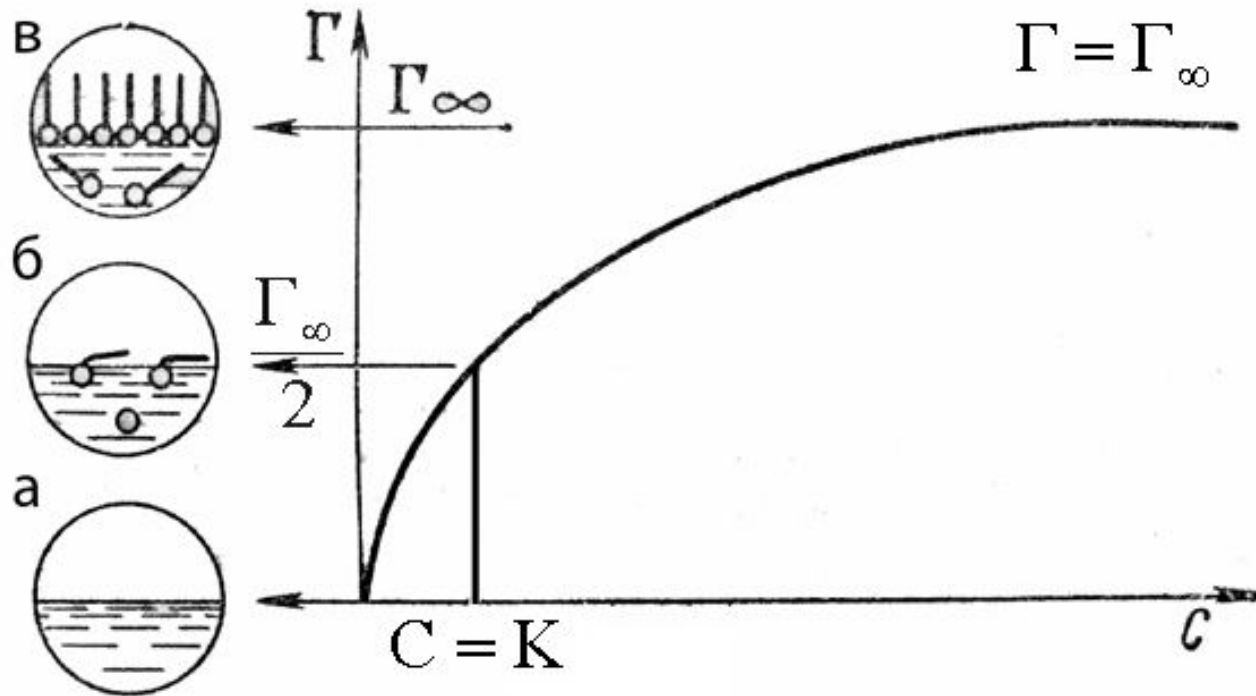
C_p - равновесная концентрация адсорбтива,

Изотерма Ленгмюра для границы раздела «твердое вещество-газ»



Изотерма мономолекулярной адсорбции

Изотерма Ленгмюра для границы раздела «жидкость–газ»



$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C_p}{K + C_p}$$

1. $C_{\text{равн}} \lll K$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C_p}{K}$$

2. $C_{\text{равн}} = K$

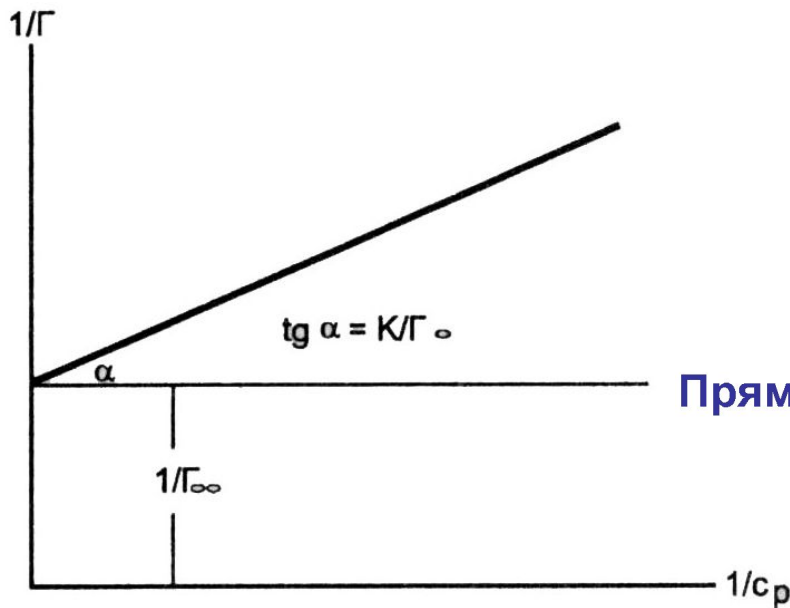
$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty}}{2}$$

3. $C_{\text{равн}} \ggg K$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty}$$

Для экспериментального определения предельной величины адсорбции Γ_{∞} и константы адсорбционного равновесия K это уравнение преобразуют в уравнение прямой следующим образом:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C_p}{K + C_p} \rightarrow \frac{1}{\Gamma} = \frac{K + c_p}{\Gamma_{\infty} \cdot c_p}; \rightarrow \frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{K}{\Gamma_{\infty}} \frac{1}{c_p}.$$



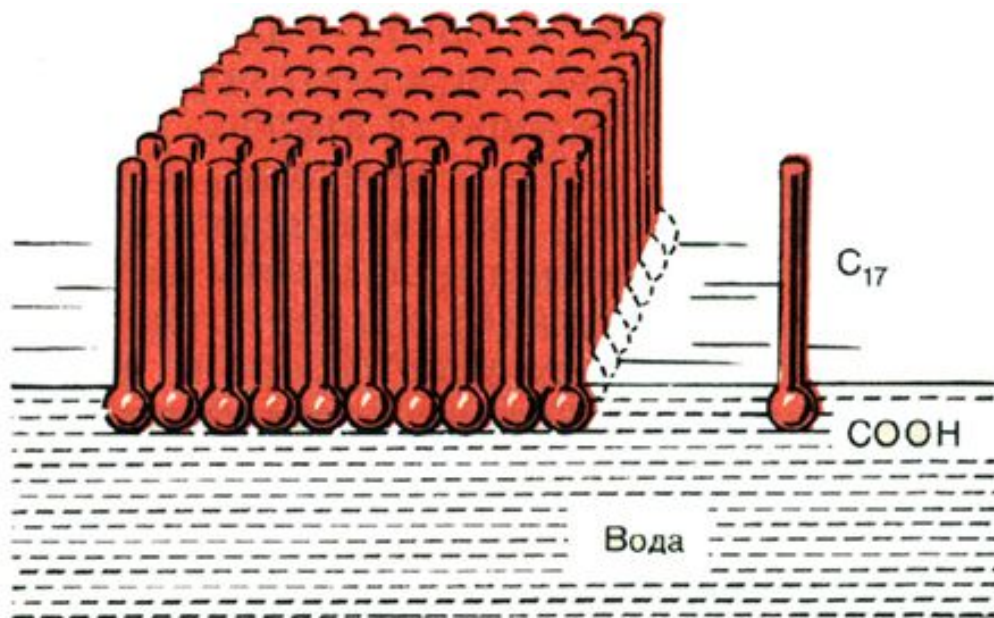
Затем строят зависимость $\frac{1}{\Gamma}$ от $\frac{1}{c_p}$.

Тангенс угла наклона прямой равен $\frac{K}{\Gamma_{\infty}}$.

Прямая отсекает на оси ординат отрезок, равный $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$.

**Определение констант
изотермы адсорбции Ленгмюра**

«Частокол» Ленгмюра. Определение длины молекул ПАВ.



$$\boxed{\boxtimes} = \Gamma_{\infty} \frac{M}{\rho}$$

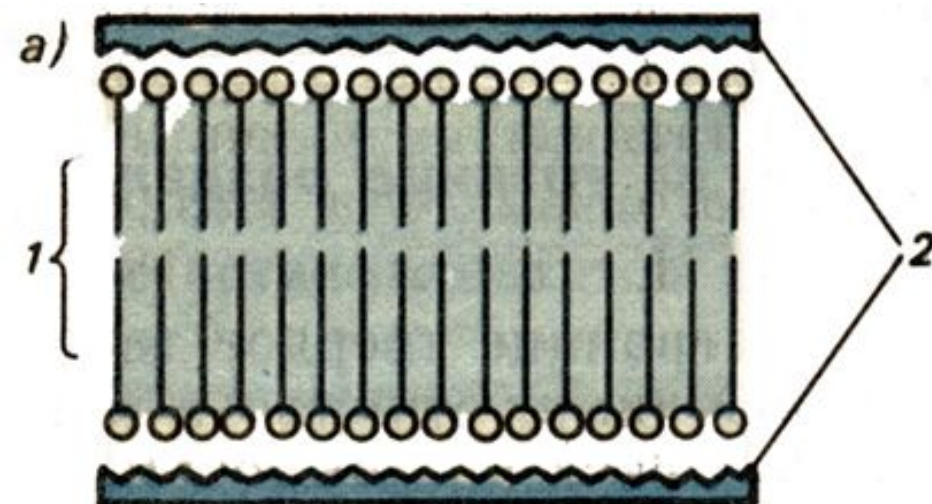
Ориентация молекул стеариновой кислоты
на поверхности воды.

Представления об ориентации молекул ПАВ в насыщенном
адсорбционном слое сыграло важную роль в развитии
учения о структуре биологических мембран

В 1925 году Е.Горшнер и Г.Грендел установили, что площадь мономолекулярного слоя липидов вдвое больше суммарной поверхности эритроцитов.

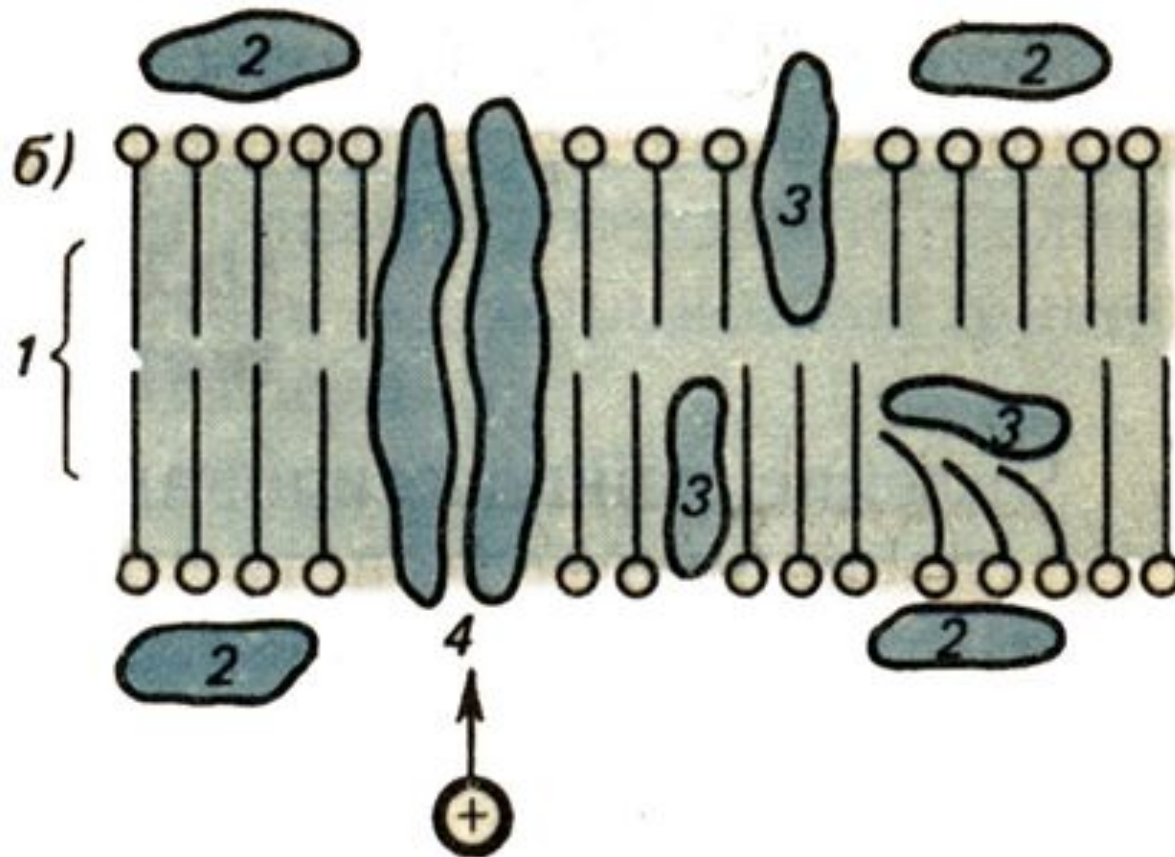
Используя этот факт, Ф.Даниэли и Г.Давсон предложили (1933) модель биологической мембраны основным элементом которой является бимолекулярный слой из липидов.

Полярные группировки липидов направлены наружу, неполярные - внутрь.



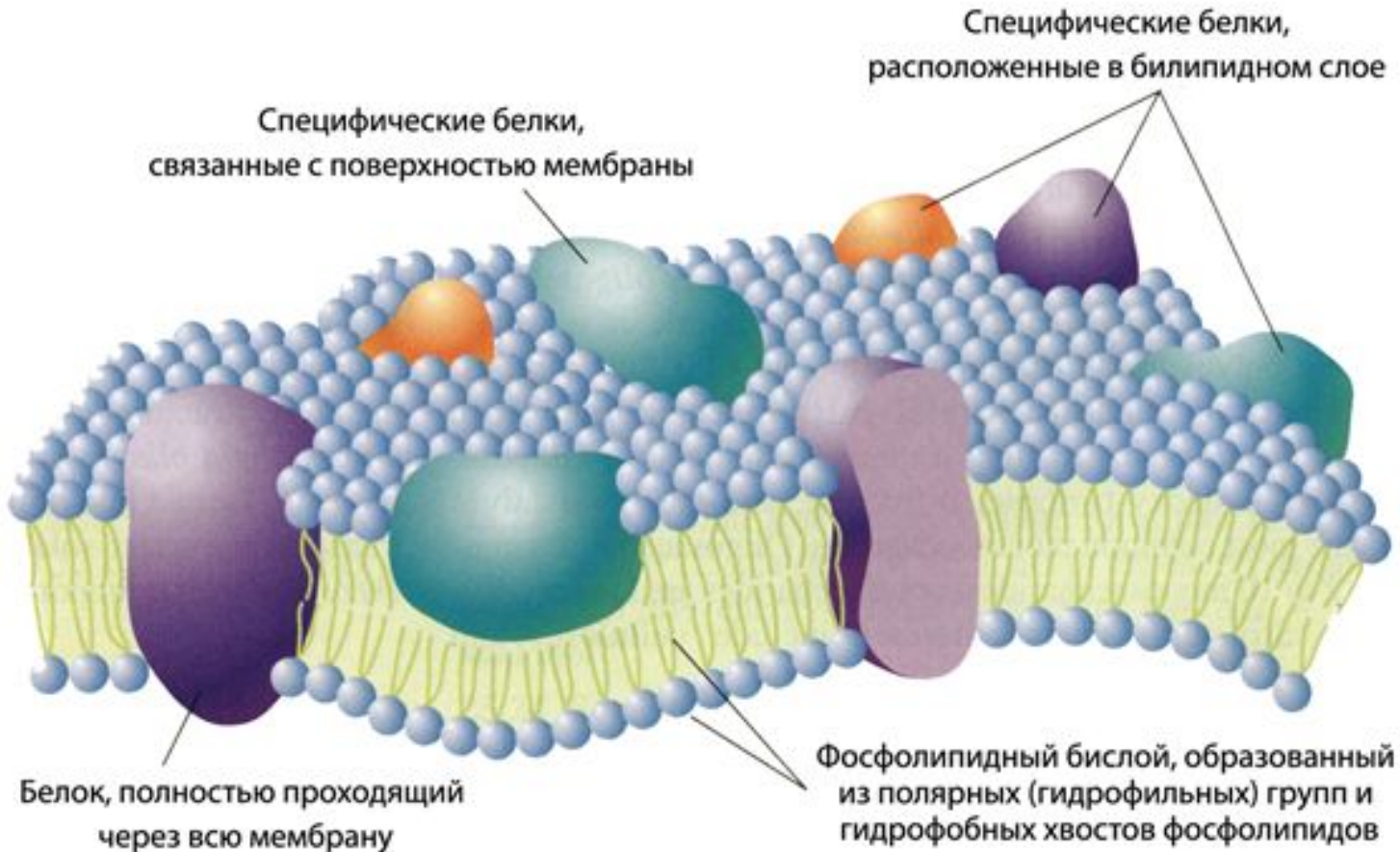
1 – липидный бислой;
2 – мономолекулярный слой белков;

Мозаичная модель



- 1 – липидный бислой;
- 2 – поверхностный слой белков;
- 3 – интегральные белки
- 4 – ионный канал.

Мозаичная модель биологической мембраны



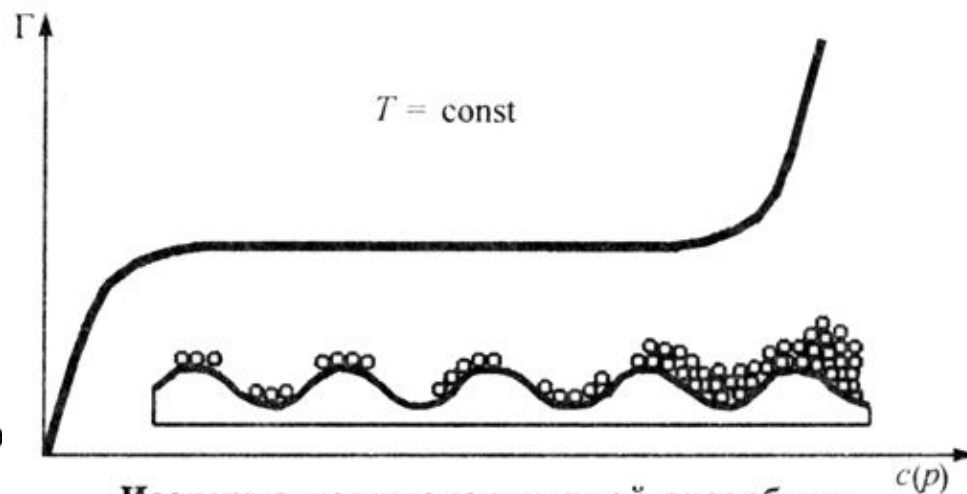
Макромолекулы интегральных белков, пронизывающих мембрану, образуют ионные каналы, обладающие избирательной проницаемостью для различных ионов.

2. S-образная изотерма БЭТ (Брунауэр, Эммет, Теллер)

- ✓ поверхность гладкая;
- ✓ концентрации средние и высокие;
- ✓ границы раздела фаз: тв-г, тв-ж, ж-г, ж-ж;
- ✓ слой полимолекулярный.



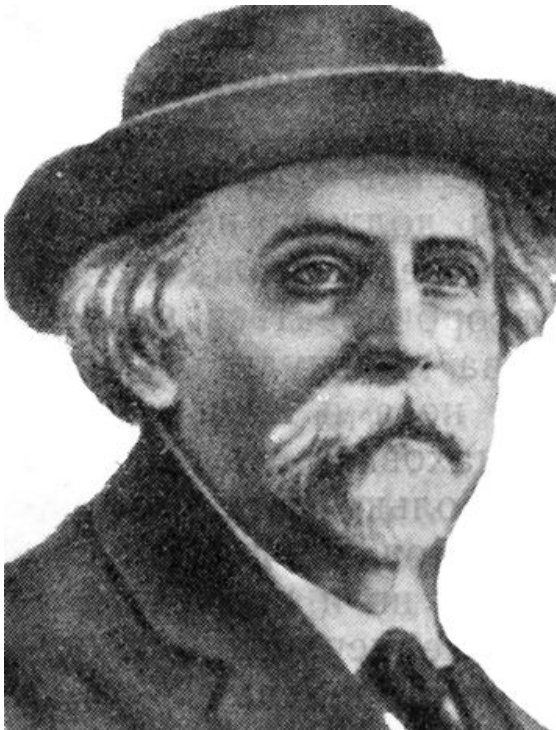
Практическая изотерма адсорбции газа твердым телом.



Изотерма полимолекулярной адсорбции

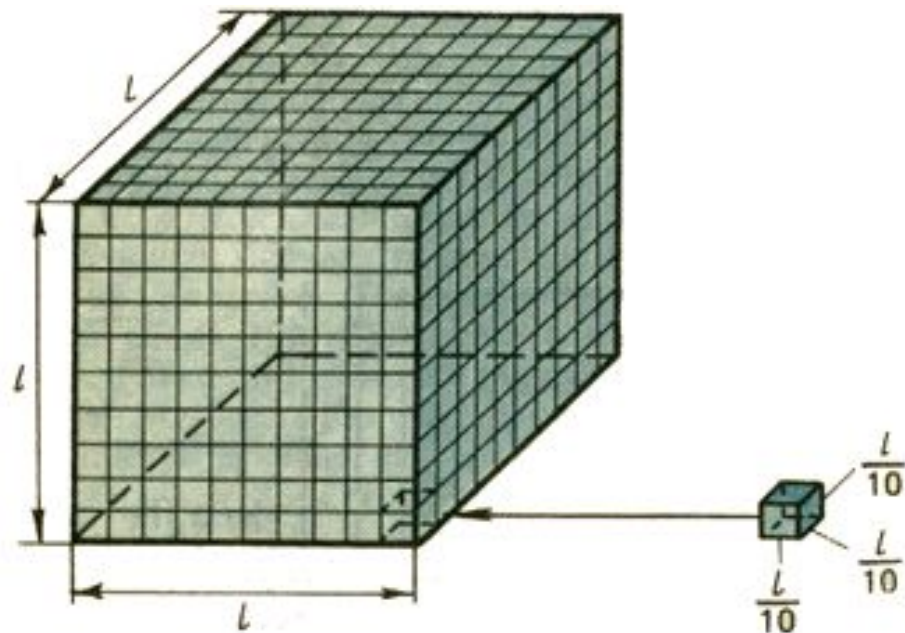
Пористые адсорбенты

**Николай Дмитриевич Зелинский
(6.02.1861–31.07.1953)**



Русский советский химик. Высшее образование получил в Одесском университете, после чего стажировался в Геттингене. В 1915 г. он создал первый в мире противогаз, в котором отравляющие газы адсорбировались углем.

Была весна 1915 года. 22 апреля вечером на реке Ипр немцы впервые в истории войн применили удушливый газ хлор. Около 15000 канадских и французских солдат тяжело пострадало, а около 5000 погибло в ту же ночь.



Рост поверхности раздела с уменьшением размеров частиц

Длина ребра, м	Число кубиков	Суммарная площадь, м ²
10^{-2}	1	$6 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	10^3	$6 \cdot 10^{-3}$
10^{-4}	10^6	$6 \cdot 10^{-2}$
10^{-5}	10^9	$6 \cdot 10^{-1}$
10^{-6}	10^{12}	$6 \cdot 10^0$
10^{-7}	10^{15}	$6 \cdot 10^1$
10^{-8}	10^{18}	$6 \cdot 10^2$
10^{-9}	10^{21}	$6 \cdot 10^3$



**Герберт Макс Фрейндлих
(28.01.1880 – 30.03.1941)**

**Исследовал коагуляцию и
устойчивость коллоидных растворов.**

**Подтвердил уравнение изотермы
адсорбции, выведенное в 1888 году Ван-
Бемеленом (Голландия).**

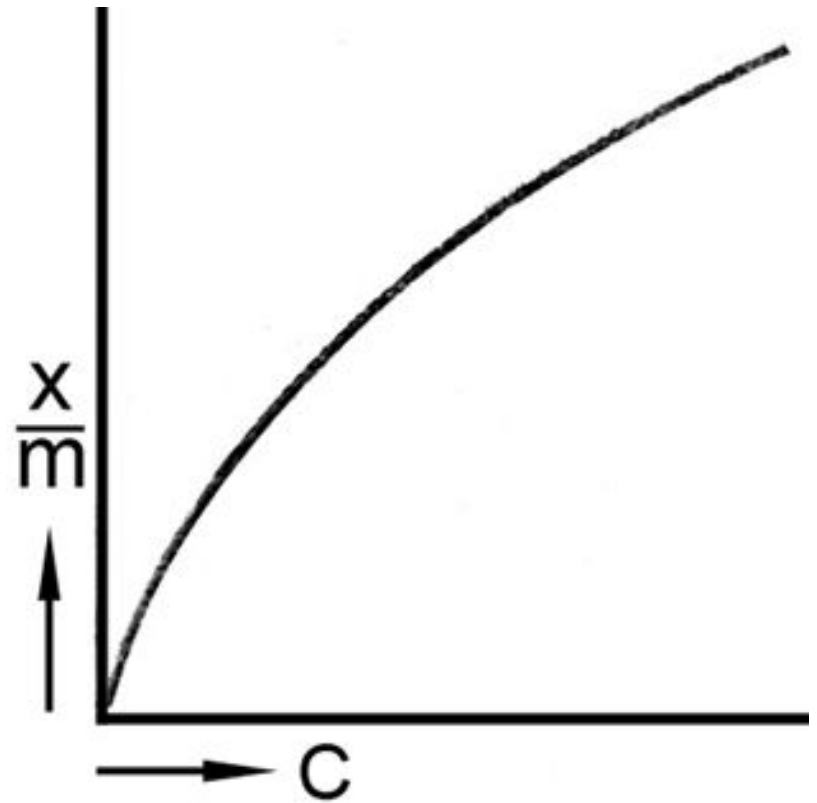
Открыл явление тиксотропии.

**Занимался коллоидно-химическими
проблемами, связанными с биологией и
медициной.**

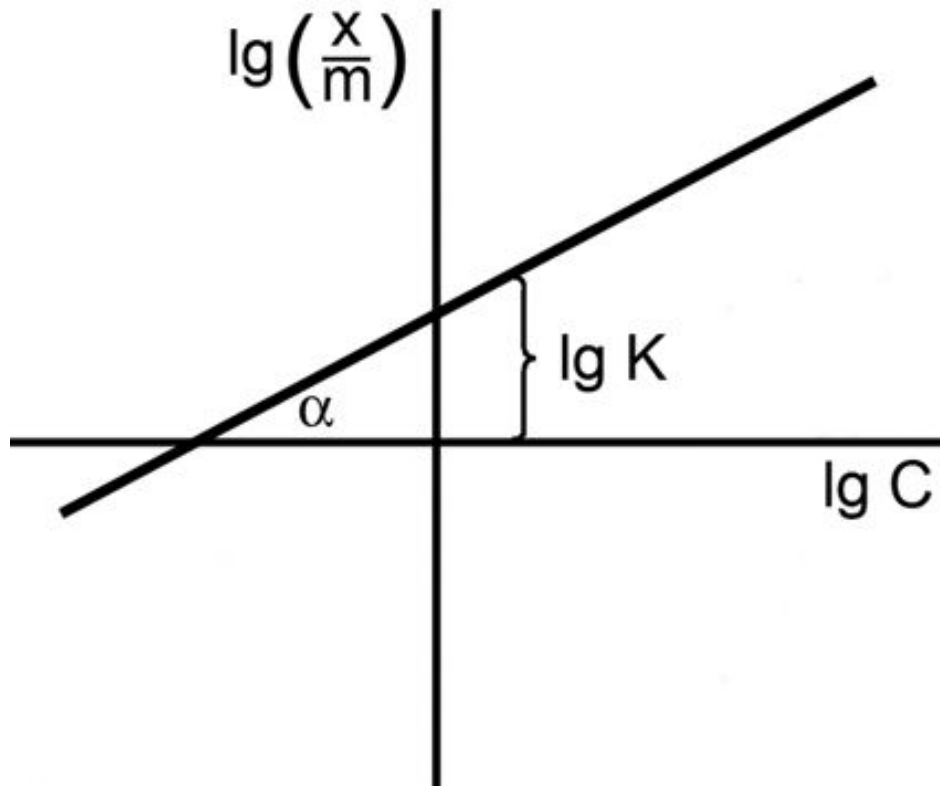
3. Изотерма Фрейндлиха

- ✓ адсорбент пористый;
- ✓ концентрации средние;
- ✓ границы раздела фаз:
ТВ-Г, ТВ-Ж.

$$\frac{x}{m} = K \cdot C^{1/n}$$



Графическое определение K и n из уравнения Фрейндлиха



$$\frac{X}{m} = K \cdot C^{1/n}$$

$$\lg \frac{X}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C$$

График для определения констант уравнения
адсорбции Фрейндлиха

Характеристики поверхностей в живых организмах

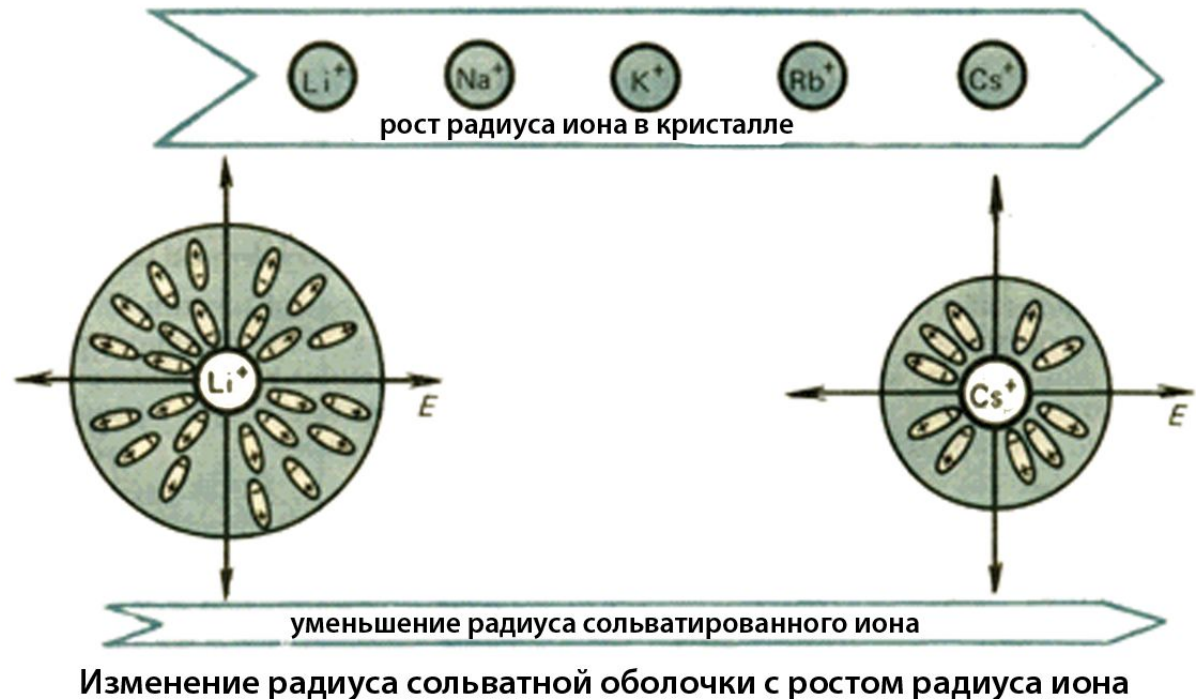
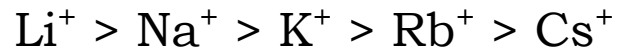
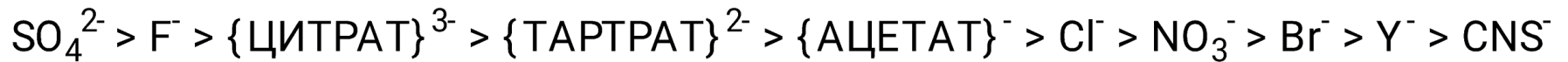
Живые организмы представляют собой системы с очень развитыми поверхностями раздела, к которым относят кожные покровы, поверхность стенок кровеносных сосудов, слизистые оболочки, клеточные мембраны, мембраны ядер, митохондрий, лизосом.

Поверхность

**кожи взрослого человека составляет ~ 2,0 м²,
эритроцитов ~ 2500—3800 м²,
капилляров печени ~ около 400 м²,
альвеол ~ около 90-120 м²,
скелета ~ около 2 тыс. км².**

Ионная адсорбция

Основное влияние – радиус гидратированного иона.



Последние члены лиотропных рядов адсорбируются лучше!

Многочарядные ионы адсорбируются лучше!

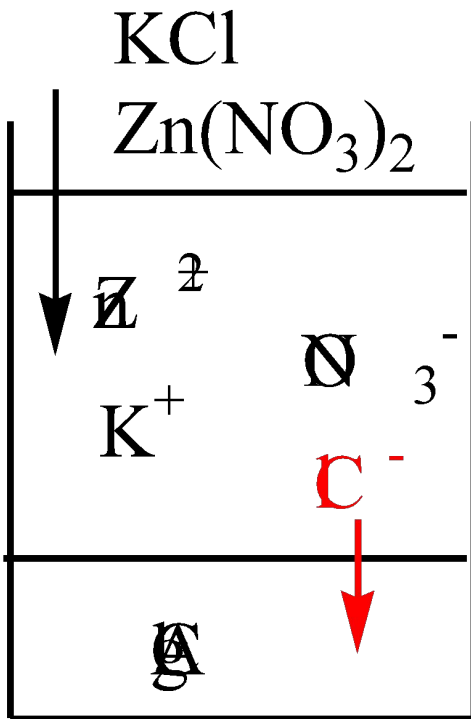
Правило Панета-Фаянса

В первую очередь из растворов адсорбируются те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки адсорбента (или изоморфны с ней - HS^- , S^{2-} на поверхность As_2S_3)



Казимир Фаянс
(27.05.1887 – 18.05.1975)

Американский физико-химик. Определил взаимосвязь деформации электронных оболочек с химическими и оптическими свойствами неорганических соединений. Изучал сорбцию ионов и красящих веществ. Предсказал и открыл изотопы некоторых элементов. Сформулировал (1913) правило соосаждения радиоактивных элементов.



Явление избирательной адсорбции
 токсинов тканями и клетками
 наблюдаются в организме человека:

- ✓ токсины возбудителей столбняка и ботулизма поражают ЦНС;
- ✓ токсины возбудителей дизентерии – вегетативную нервную систему.

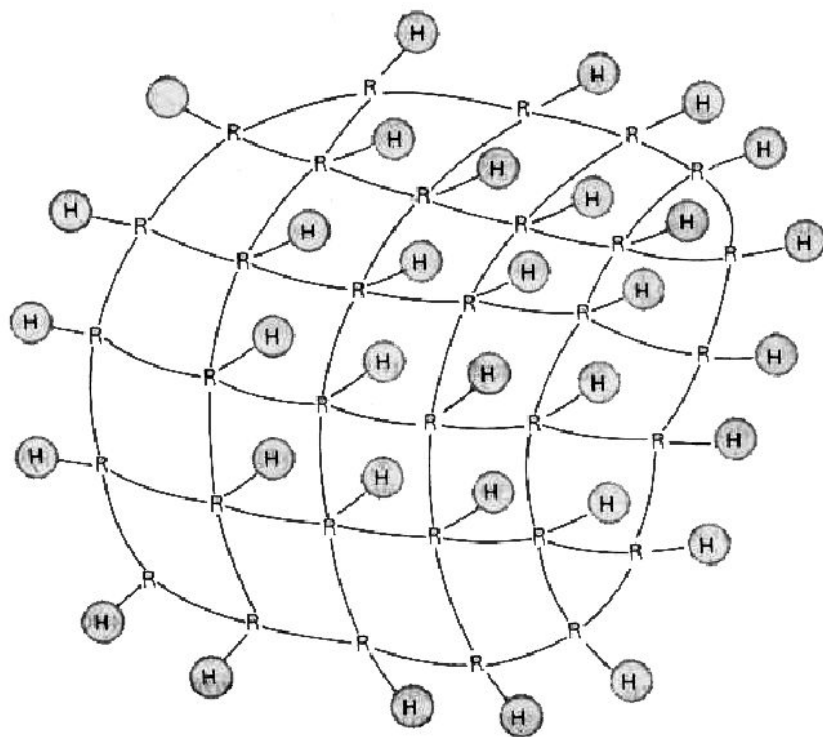
Введение в организм цианистых соединений (CN^-)
 вызывает смерть через несколько секунд вследствие
 блокады железосодержащих дыхательных ферментов.

Ионообменная адсорбция

- процесс, в котором адсорбент и раствор обмениваются между собой в эквивалентных количествах одноименно заряженными ионами.

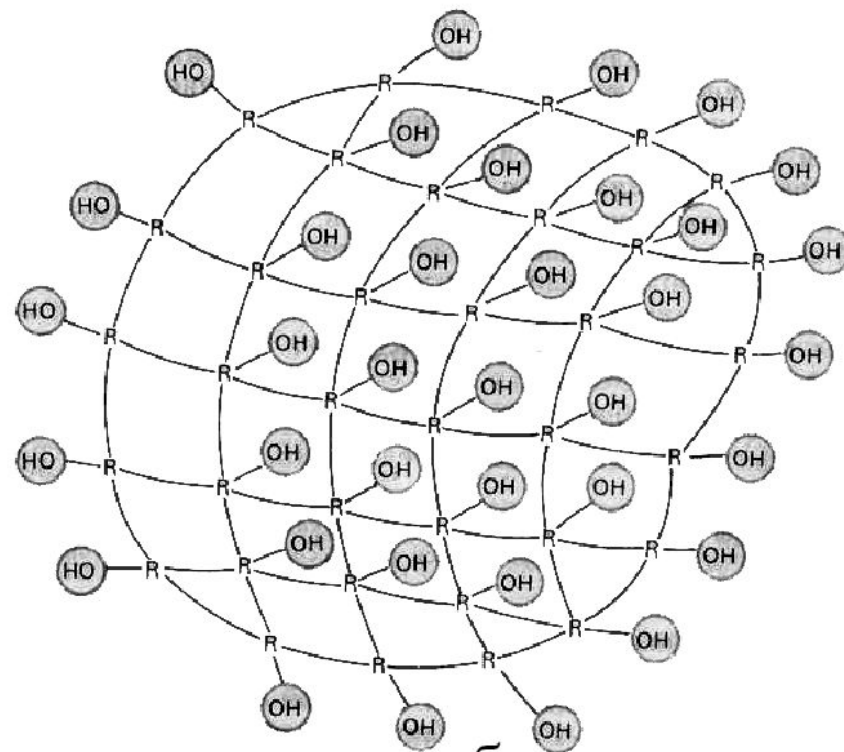


Ионообменные смолы, или иониты, разделяют на катиониты



а

Строение зерна:

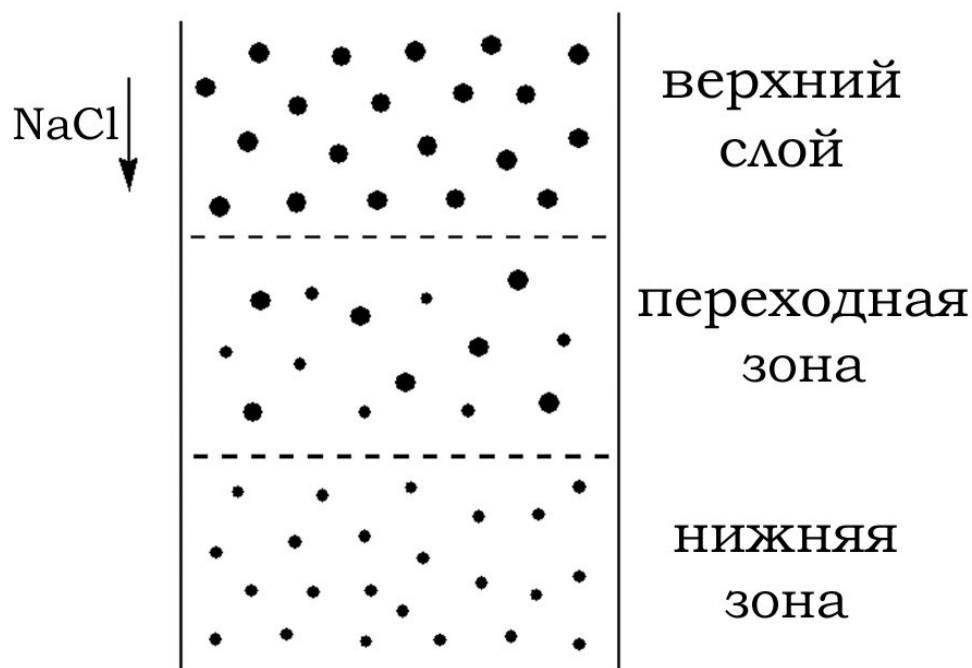


б

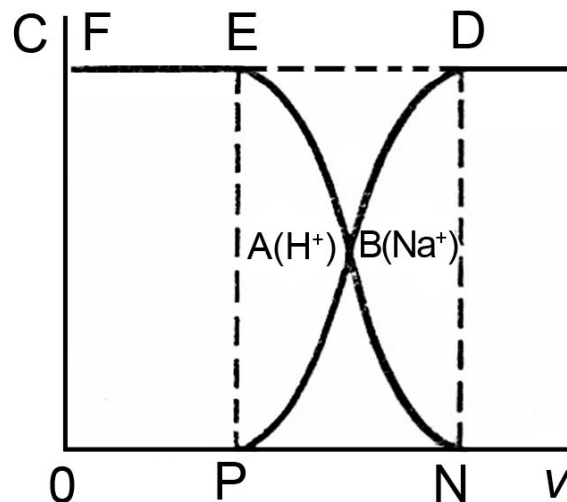
а - катионита; б - анионита

Весовая обменная емкость $\Gamma_{\text{вес}}$ - число ммоль-эквивалентов ионов, поглощенных 1 г сухого ионита (ммоль-экв/г), находящимся в равновесии с раствором определенной концентрации.

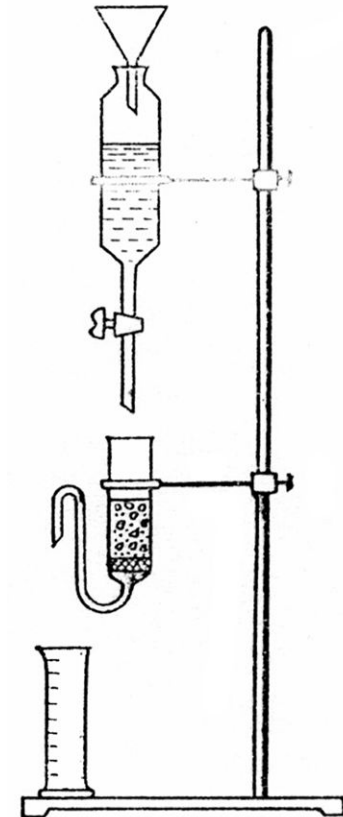
Динамическая обменная емкость $\Gamma_{\text{полн.}}$ - число ммоль-экв ионов, поглощенных 1 г сухого ионита при полном поглощении ионов в динамических условиях.



Определение динамической обменной емкости ионита (микроаналог схемы опреснения воды)



Выходные кривые
обмена
 H^+ на Na^+



Хроматографическая
колонка

Иониты после использования легко регенерируются
посредством обработки кислотой или щелочью

Применение ионитов

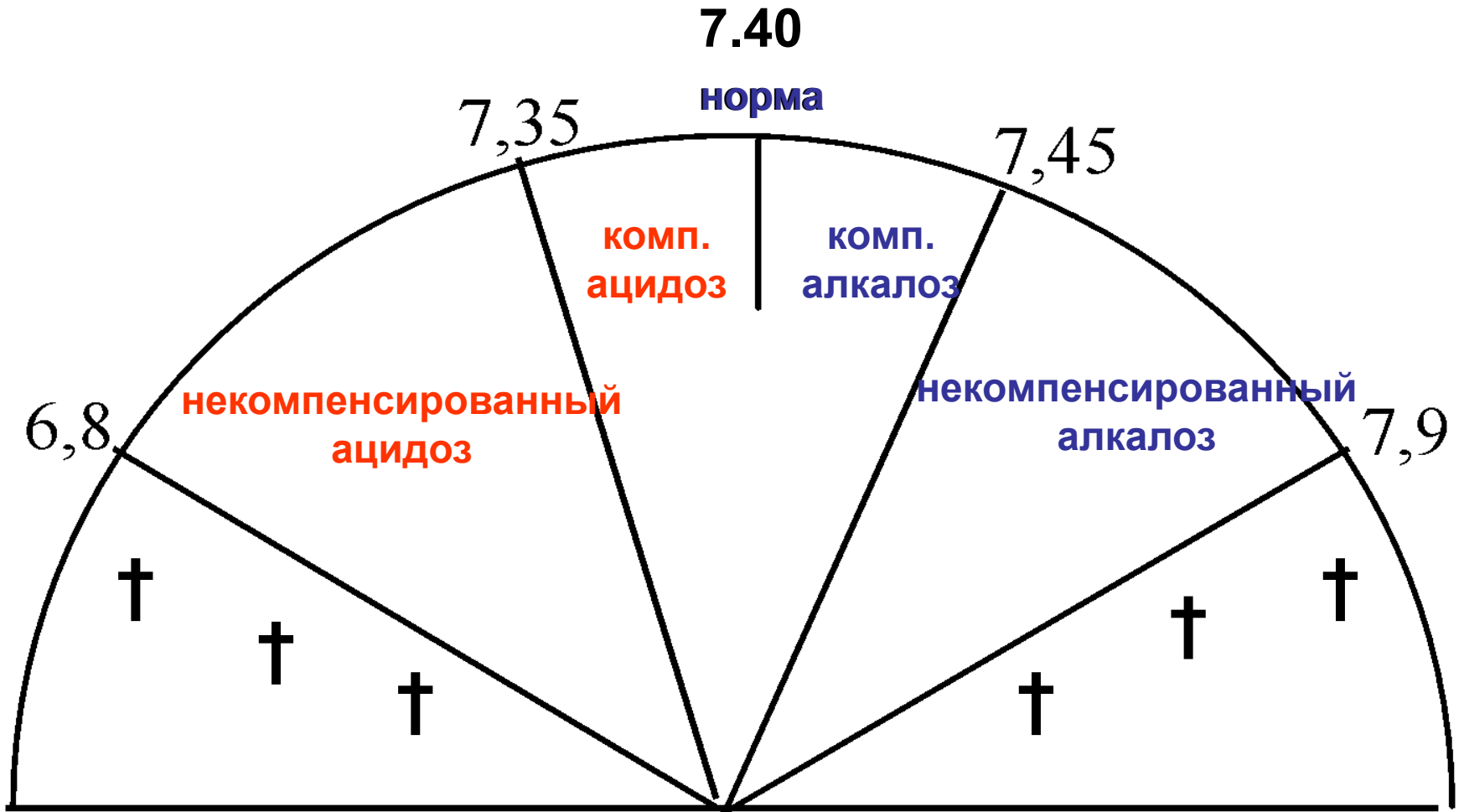
1. Разделение и очистка аминокислот и белков

(пепсин ($pI=2$), химотрипсин ($pI=8.6$)) помещаются в аммиачный буфер с $pH = 8.4$. Пепсин заряжается отрицательно ($pH > pI$) и при пропускании смеси через катионит не вступает в реакцию обмена. Положительно заряженный химотрипсин ($pH < pI$) будет адсорбироваться на катионите

2. Консервирование крови

3. Изменение солевого состава молока

4. Лечение отеков и ацидоза



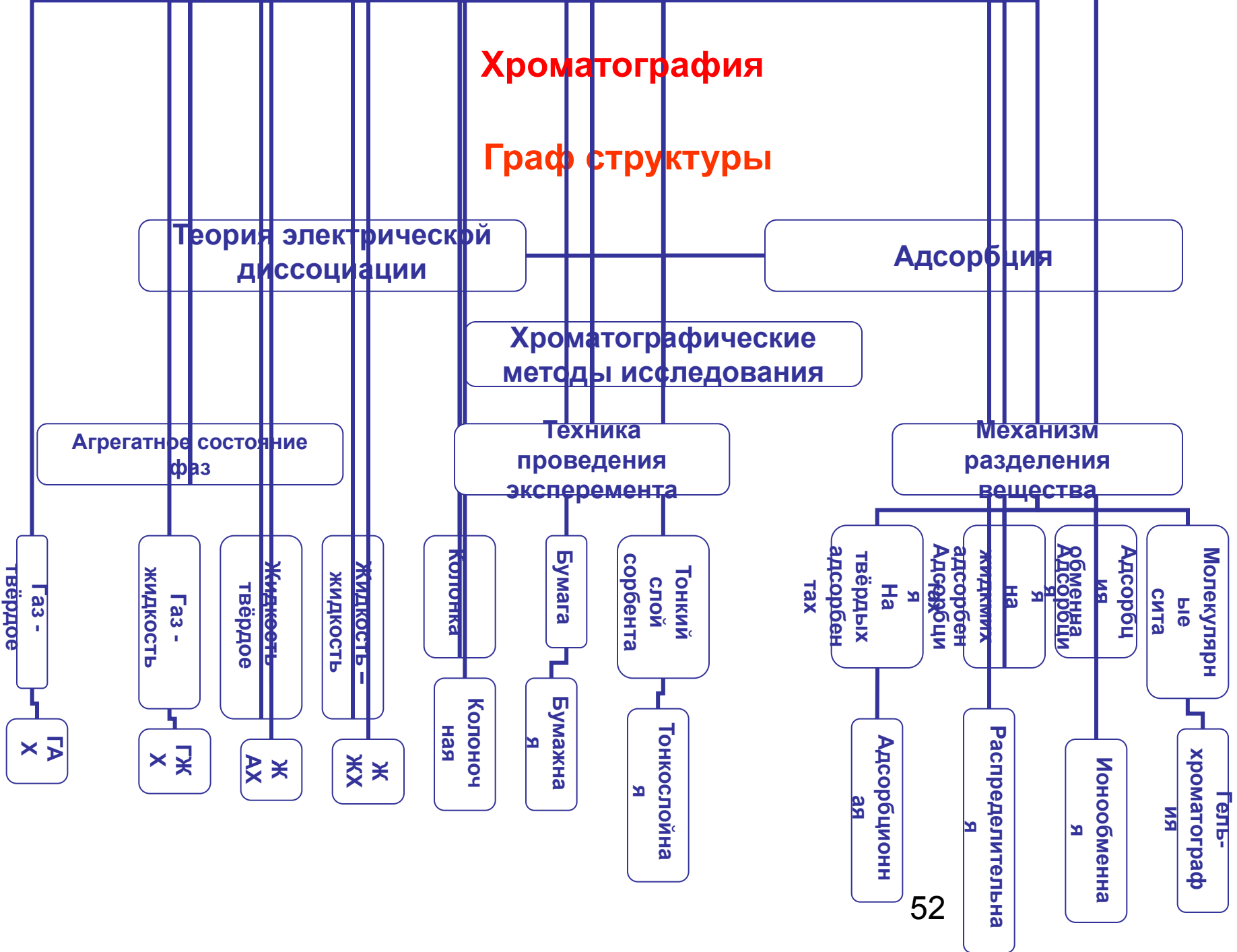
5. Очистка сточных вод

**6. Удаление ионов металлов (Fe^{3+} , Cu^{2+} и Ca^{2+}),
вызывающих помутнение вин**

7. Опреснение воды

Хроматография

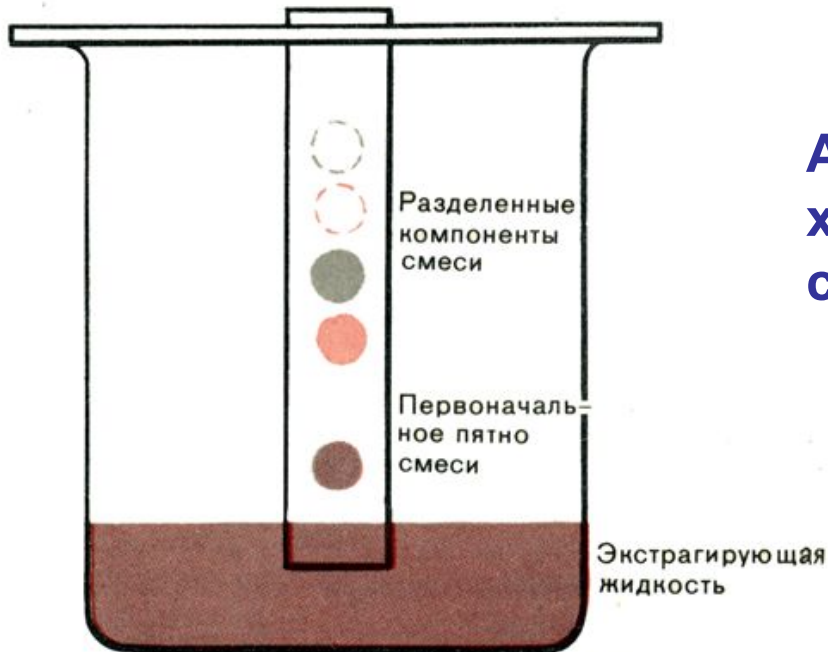
Граф структуры



Хроматография

- динамический метод анализа, основанный на многократно повторяющихся процессах адсорбции и десорбции.

Скорость перемещения отдельных компонентов смеси вдоль неподвижной фазы связана с различным характером взаимодействия в системе: «вещество–подвижная фаза–неподвижная фаза».



Хроматография на бумаге.

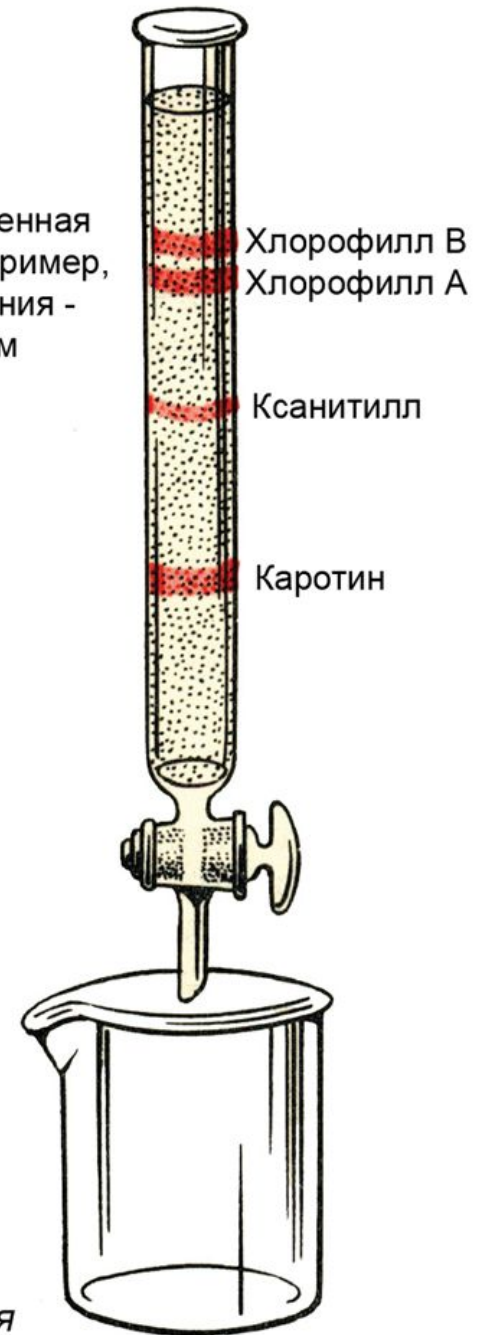
Адсорбент не должен вступать в химическую реакцию и проявлять свойства катализатора



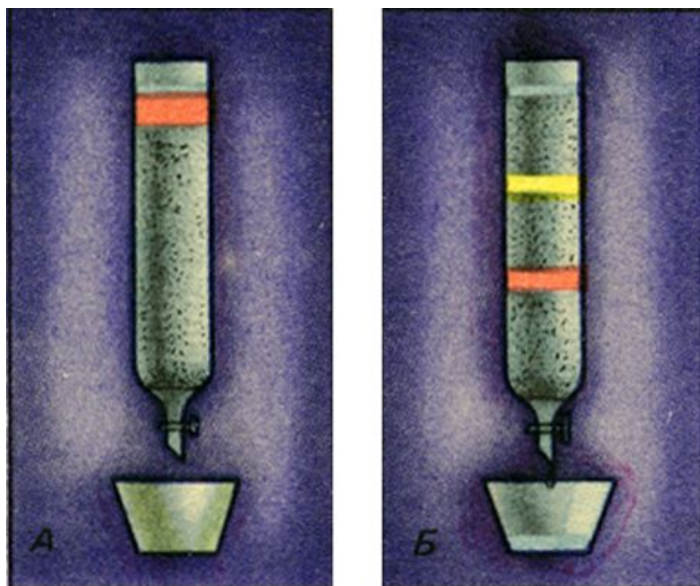
**Михаил Семенович Цвет
(1872-1919)**

Русский ботаник, физиолог, биохимик. Исследовал пигменты растений и искал методы их разделения. Хроматографический метод описан был впервые в статье «Об одной новой категории адсорбционных явлений и о их применении в биохимическом анализе», напечатанной в 1903 году. Принципы хроматографии М.С.Цвет изложил в книге «Хлорофилл в растениях и животных» (1910).

Колонка, наполненная адсорбентом, например, оксидом алюминия - кремнеземом



Вещества распределяются по высоте колонки в зависимости от адсорбционных свойств: плохо адсорбирующиеся вещества выходят из колонки первыми.



Виды хроматографии

1. Адсорбционная

Основана на различии в адсорбционных свойствах разделяемых веществ.

Хорошо адсорбирующиеся компоненты перемещаются с низкой скоростью.

а) бумажная

Хроматографическое разделение чернил на компоненты
в водно-метанольной смеси 56

б) колоночная

в) тонкослойная

Хроматография на пластинке в тонком слое сорбента.

2. Распределительная хроматография

Основана на различной растворимости вещества в неподвижной фазе (жидкость) и в подвижной фазе (жидкость или газ)

Первыми из колонки выходят плохо растворимые вещества!

3. Молекулярно-ситовая хроматография (гель-фильтрация, гель-хроматография)

В качестве стационарной фазы используют молекулярные сита - пористые гели агарозы, полиакриламида и декстрана (сефадексы) .

Крупные молекулы, не попадая в поры, перемещаются вдоль стационарной фазы быстрее, чем мелкие.

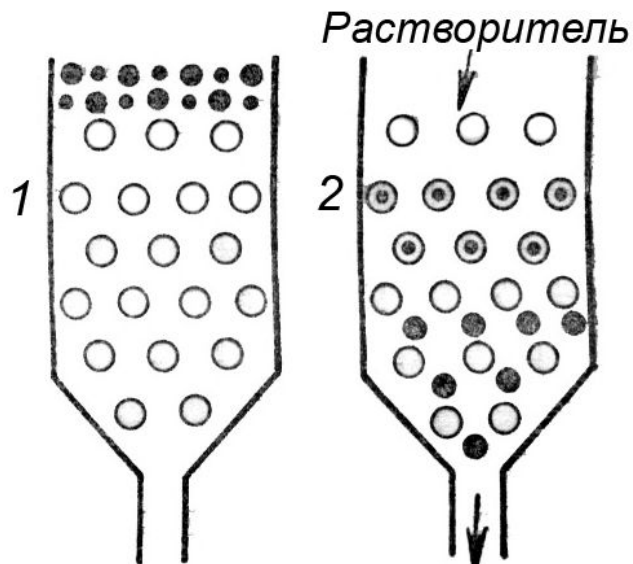
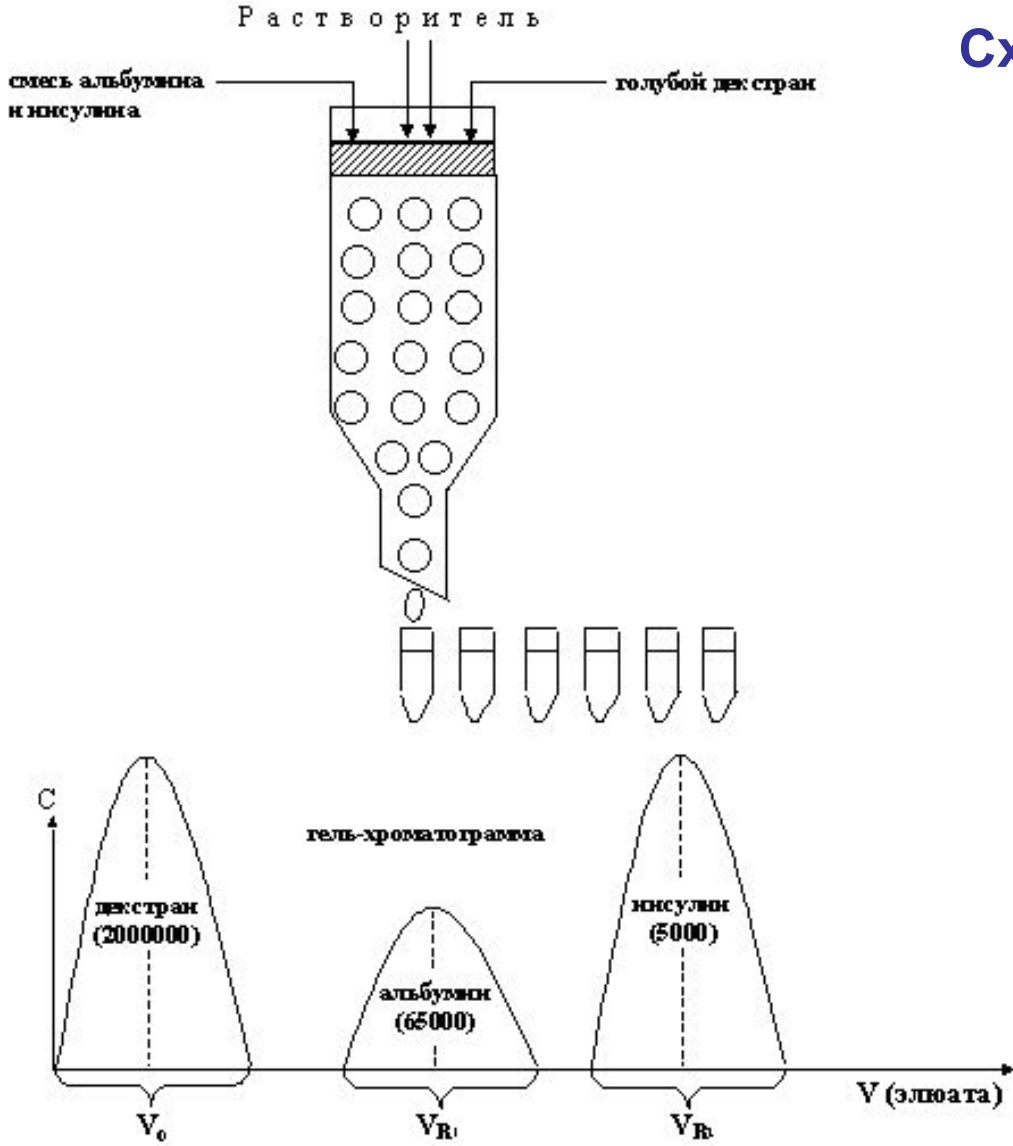


Схема гель-хроматографии:

- 1 – на колонку с гелем (сферические светлые частицы) нанесен исследуемый раствор;
- 2 – после промывания колонки растворителем.

Схема фракционирования полимеров.



Из гель-хроматограммы видно, что вещества из колонки выходят в следующем порядке:

- 1) декстран ($M_r=200000$);
- 2) альбумин ($M_r=65000$);
- 3) инсулин ($M_r=5000$).

4. Афинная хроматография (биоспецифическая)

Основана на специфичности взаимодействия ферментов.

Стационарная фаза содержит либо фермент, либо субстрат.

Иммобилизация

закрепление веществ на твердой поверхности адсорбента-носителя (силикагели, силохромы)

Иммобилизованные ферменты можно многократно применять в проточных системах и они не теряют активности при длительном хранении (до полугода)

Из анализируемой смеси с высокой степенью специфичности будет «вылавливаться» партнер соответствующей фермент-субстратной реакции.

Размеры каждого кармана и природа образующих его радикалов определяют тип аминокислотной цепи, которую он удерживает лучше всего.

Иммобилизация уреазы широко применяется при аналитическом определении мочевины и в аппарате «искусственная почка»

Для удаления токсических веществ из биологических жидкостей через адсорбент пропускают:

кровь – гемосорбция (гемоперфузия);

плазму – плазмсорбция (плазмперфузия);

лимфу – лимфосорбция (лимфоперфузия).

Клиренс -

объем крови, полностью очищаемый в данном аппарате за единицу времени при заданной объемной скорости крови или среды.

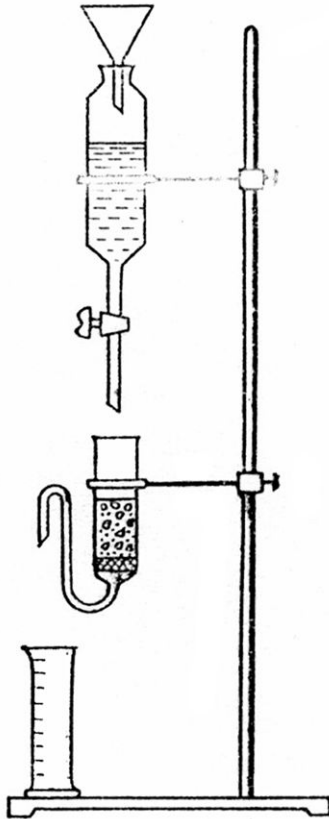
Принцип афинной хроматографии в сочетании с абсорбцией используется в марлевых повязках

Современные активные медицинские сорбенты можно разделить на четыре группы:

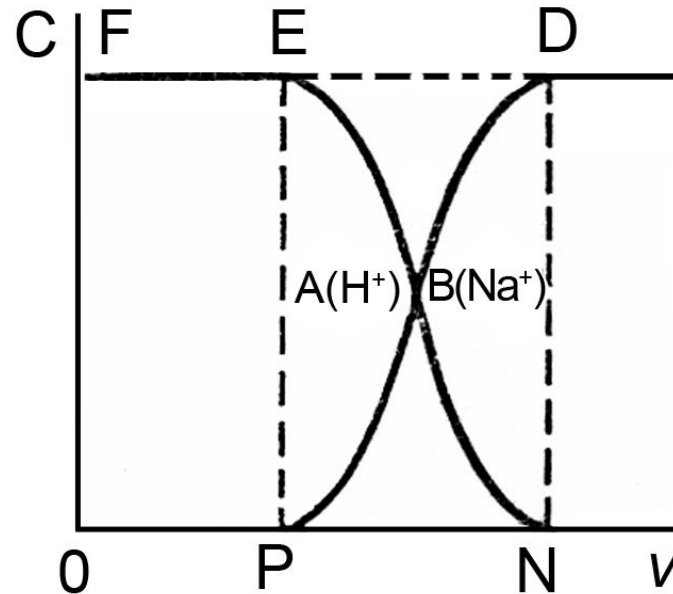
- 1. Дренирующие сорбенты** - обеспечивают отток раневого отделяемого и микрофлоры со дна раны;
- 2. Биологически активные сорбенты** – содержат иммобилизованные в их структуре лекарственные вещества;
- 3. Избирательные сорбенты** - необратимо адсорбируют микрофлору в пористой структуре;
- 4. Комбинированные сорбенты** - это перевязочные средства, содержащие различные по механизму действия сорбенты.

5. Ионообменная хроматография

Разделение вещества связано с различием термодинамических констант ионного обмена определяемых ионов.



Хроматографическая колонка



Выходные кривые обмена H⁺ на Na⁺



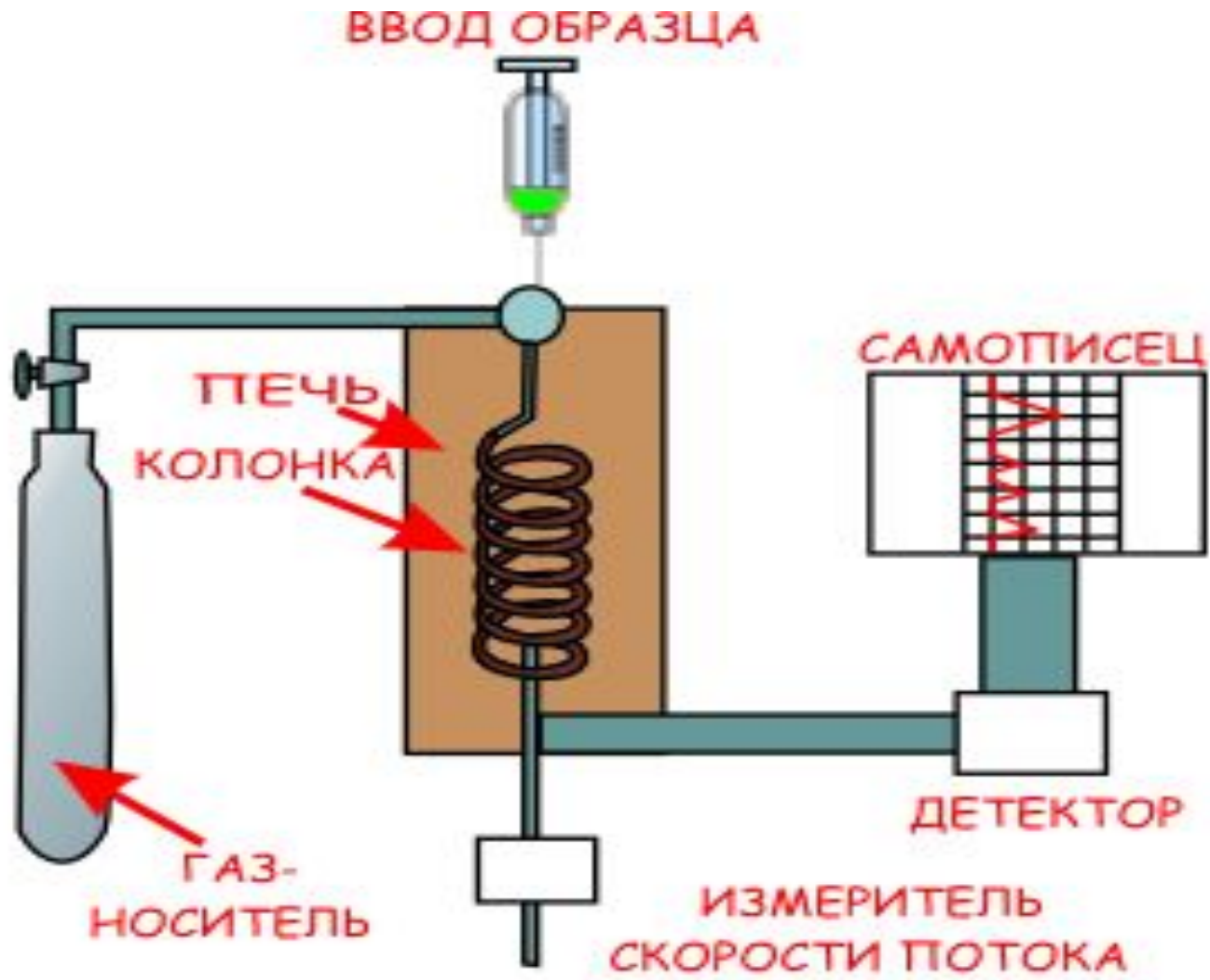
Уравнение Б.П.Никольского:

$$\frac{z_1 \sqrt{x_1}}{z_2 \sqrt{x_2}} = K \frac{z_1 \sqrt{a_1}}{z_2 \sqrt{a_2}},$$

где x_1 и x_2 – количество
поглощенных ионов
(мг-экв/г);

a_1 и a_2 – активности ионов;
 z_1 и z_2 валентности ионов;
 K – константа обмена.

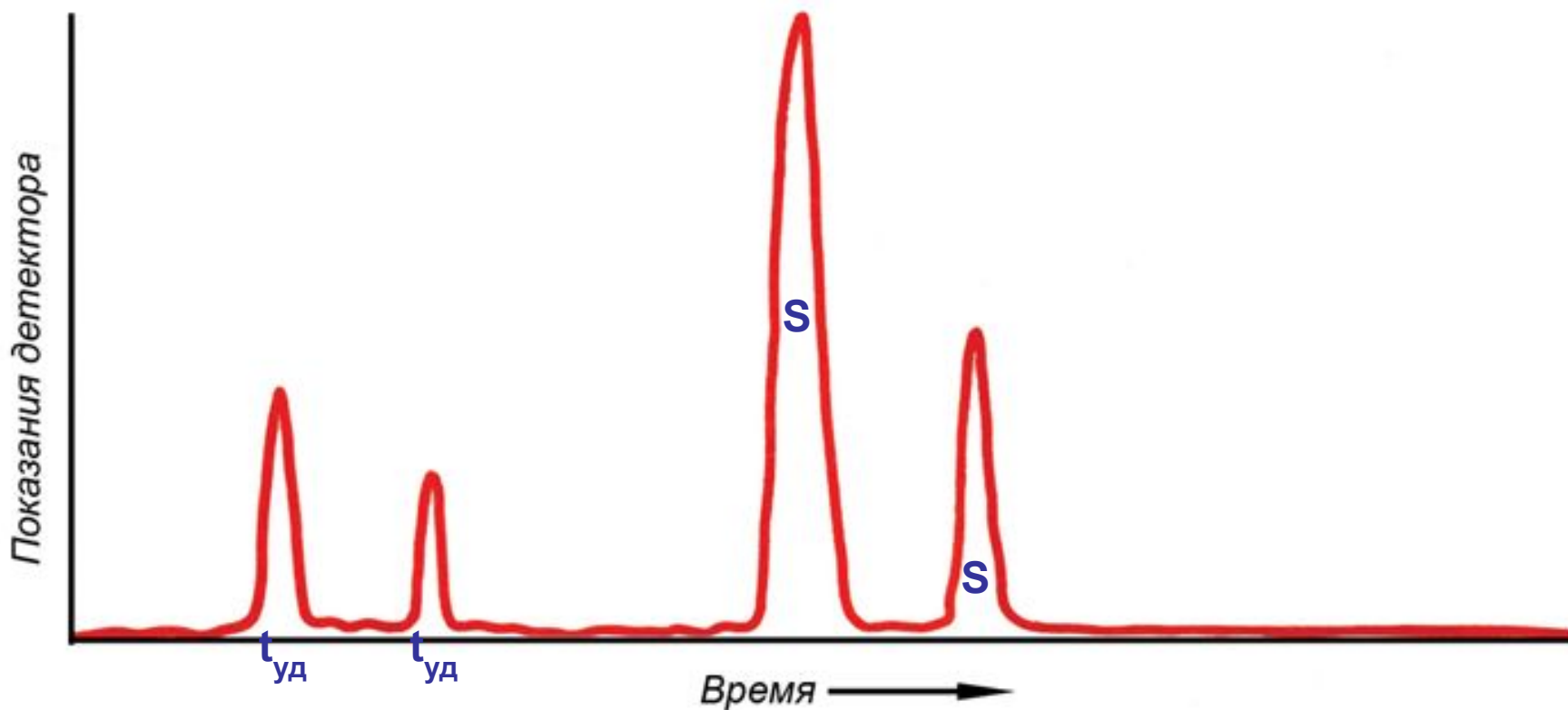
6. Газо-адсорбционная хроматография



Степень разделения зависит от:

- ✓ длины колонки;
- ✓ природы адсорбента;
- ✓ природы адсорбтива;
- ✓ температуры.

Типичная запись показаний прибора при хроматографическом разделении газов.



Первыми из колонки выходят газы, которые адсорбируются хуже.

$t_{уд}$ – время удерживания - качественная характеристика;
S - площадь пика - количественная характеристика.

Газовая хроматография

Гигиена

Экология

Токсикология

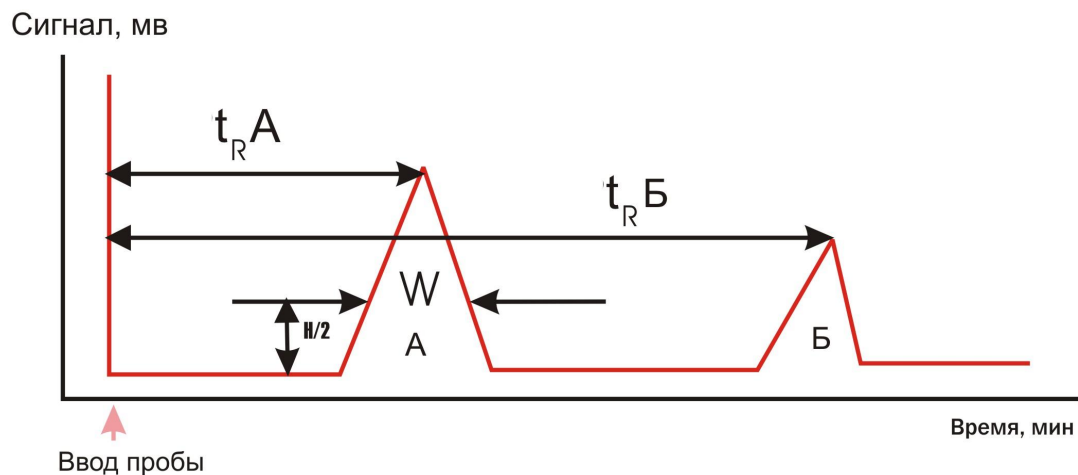
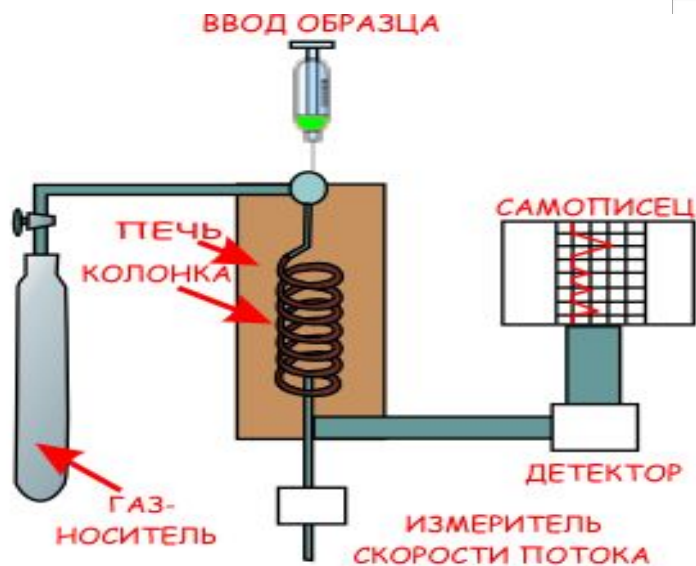
Судебная медицина

Фармакология

Клинический анализ

7. Газо-жидкостная хроматография

На твердый адсорбент наносится тончайший слой растворителя, что позволяет разделять жидкие смеси



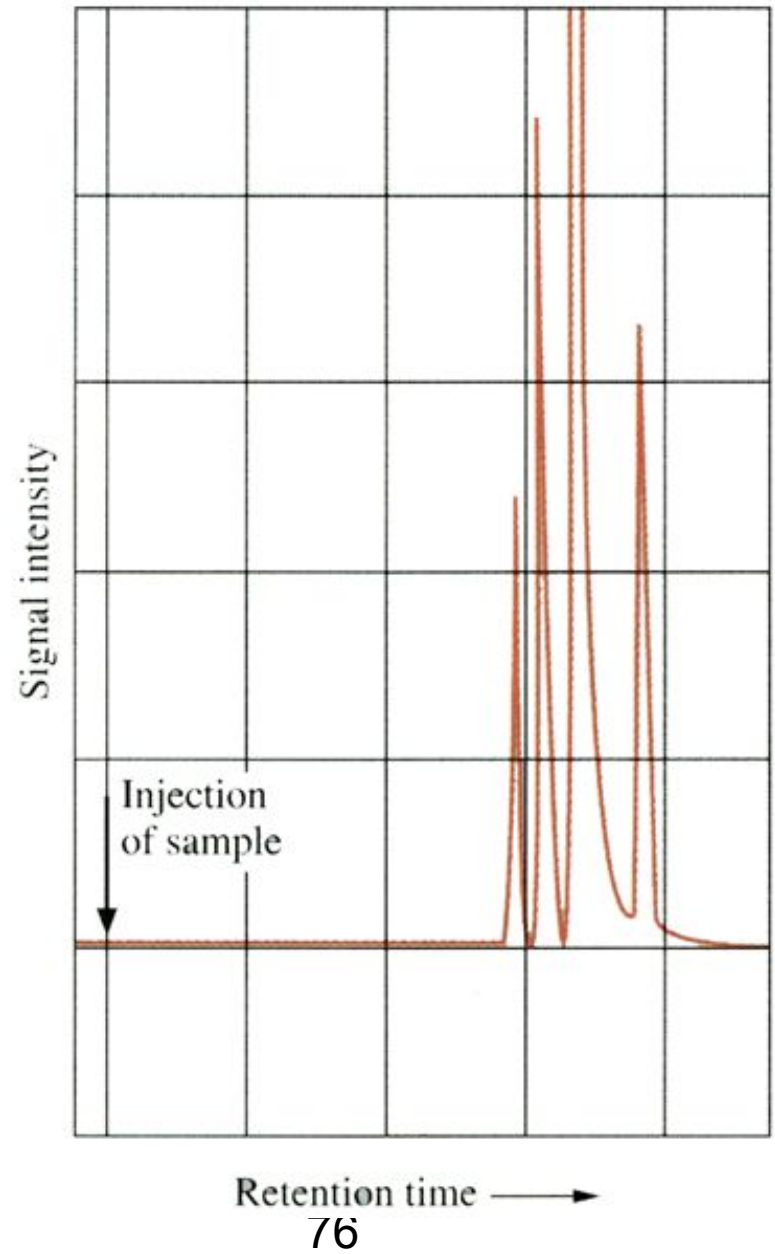
Первыми из колонки выходят плохо растворимые вещества

Хроматограмма смеси изомерных ксилолов.

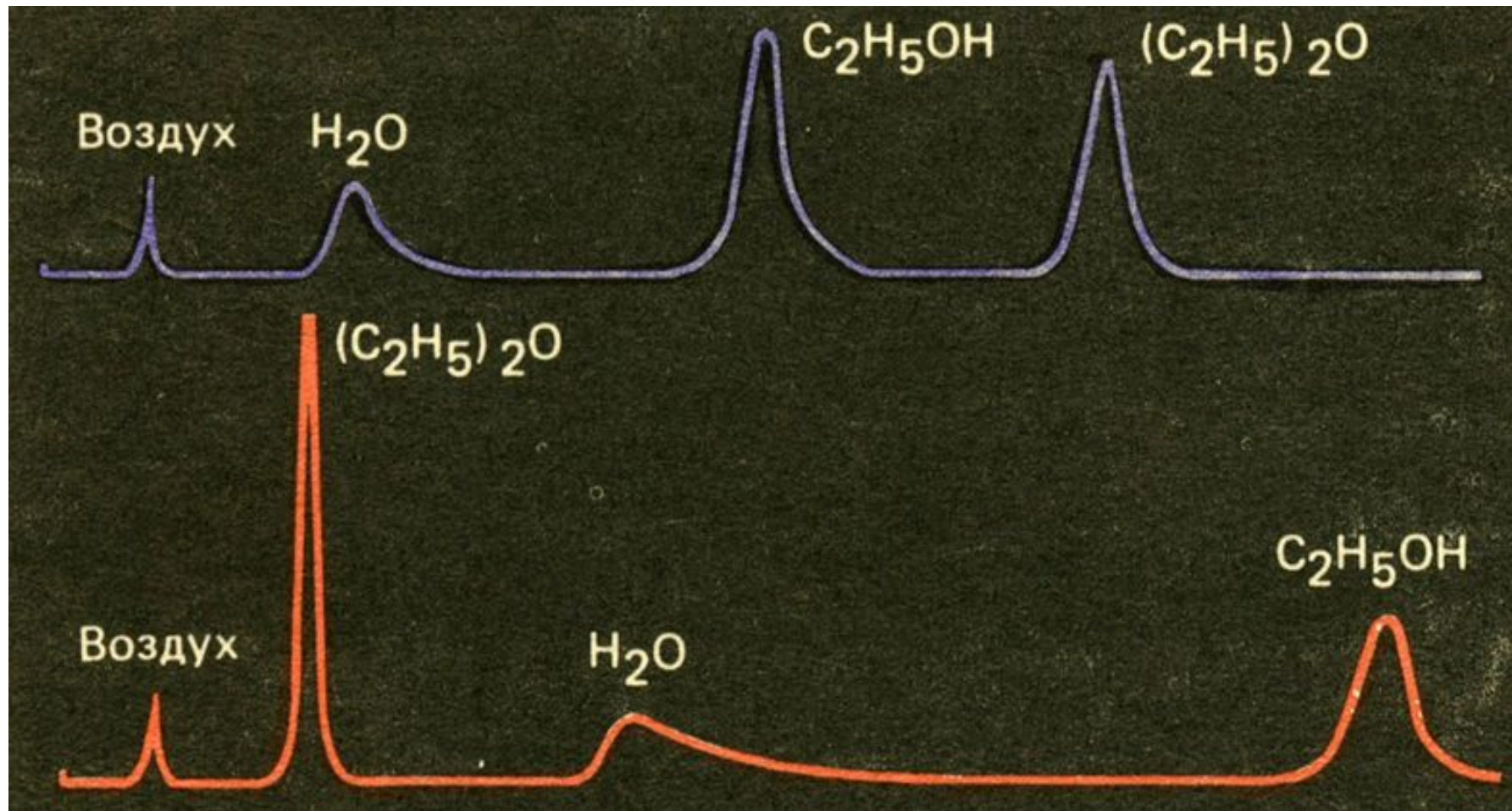
Разделение великолепное: 75

Пики, соответствующие изомерам, далеко отстоят друг от друга.

Газо-жидкостная хроматограмма



Изменение порядка выхода из колонки компонентов
разделяемой смеси при смене неподвижной фазы



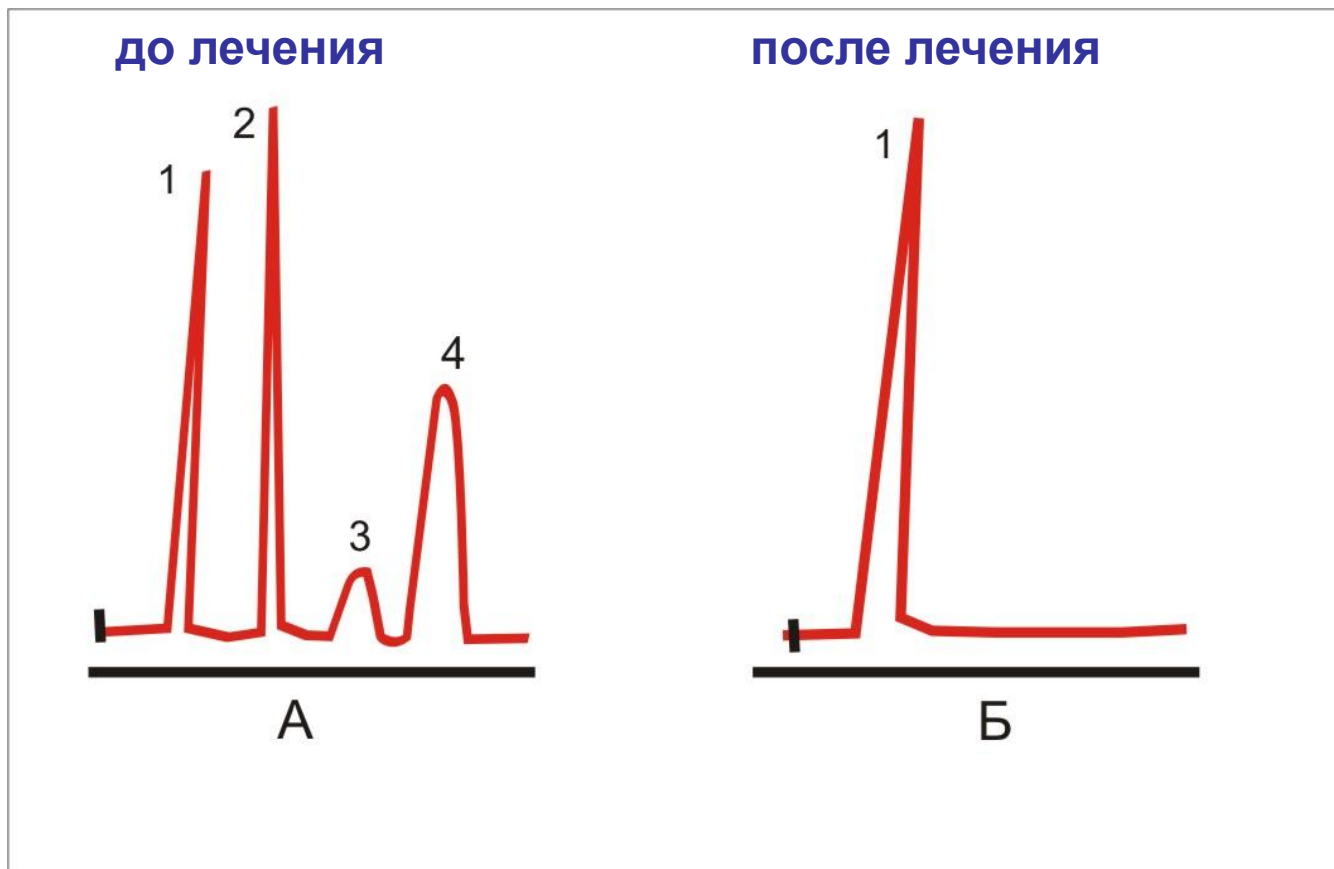
Применение хроматографии

1. В медицине

Каждый двадцатый раненый в годы второй мировой войны страдал от гнойно-септических осложнений, вызванных анаэробными бациллами – возбудителями газовой гангрены.

Применение хроматографических методов сделало возможным верификацию диагноза анаэробной инфекции в течение нескольких часов, что позволило снизить число осложнений, вызванных анаэробными микроорганизмами почти в 100 раз.

Хроматограмма гноя из плевральной полости при анаэробном сепсисе:

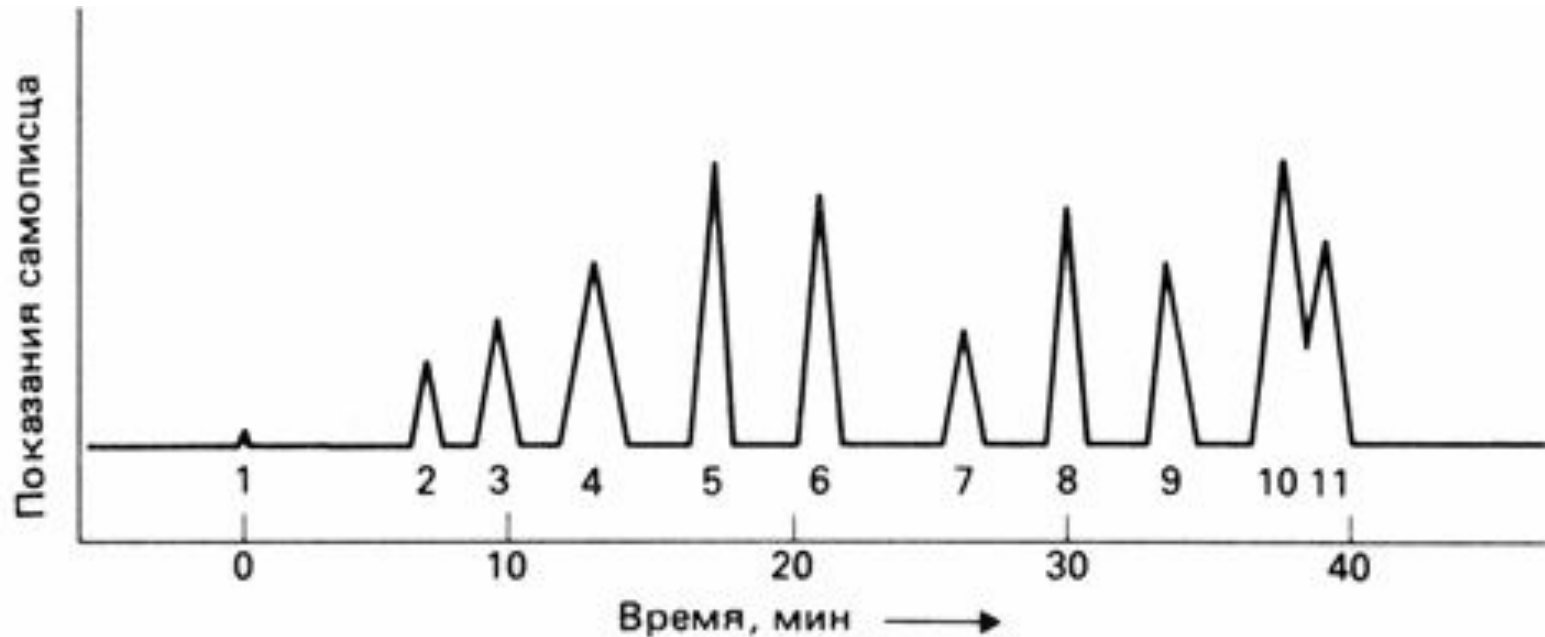


Кислоты:

1 - уксусная 2 - пропионовая, 3 - масляная, 4 – изовалериновая

2. В сельском хозяйстве

Определение микроколичеств ферромонов (аттрактивов) используется для борьбы с насекомыми-вредителями



3. В фармакологической промышленности

Для получения и очистки биологически активных веществ:

ВИТАМИНОВ

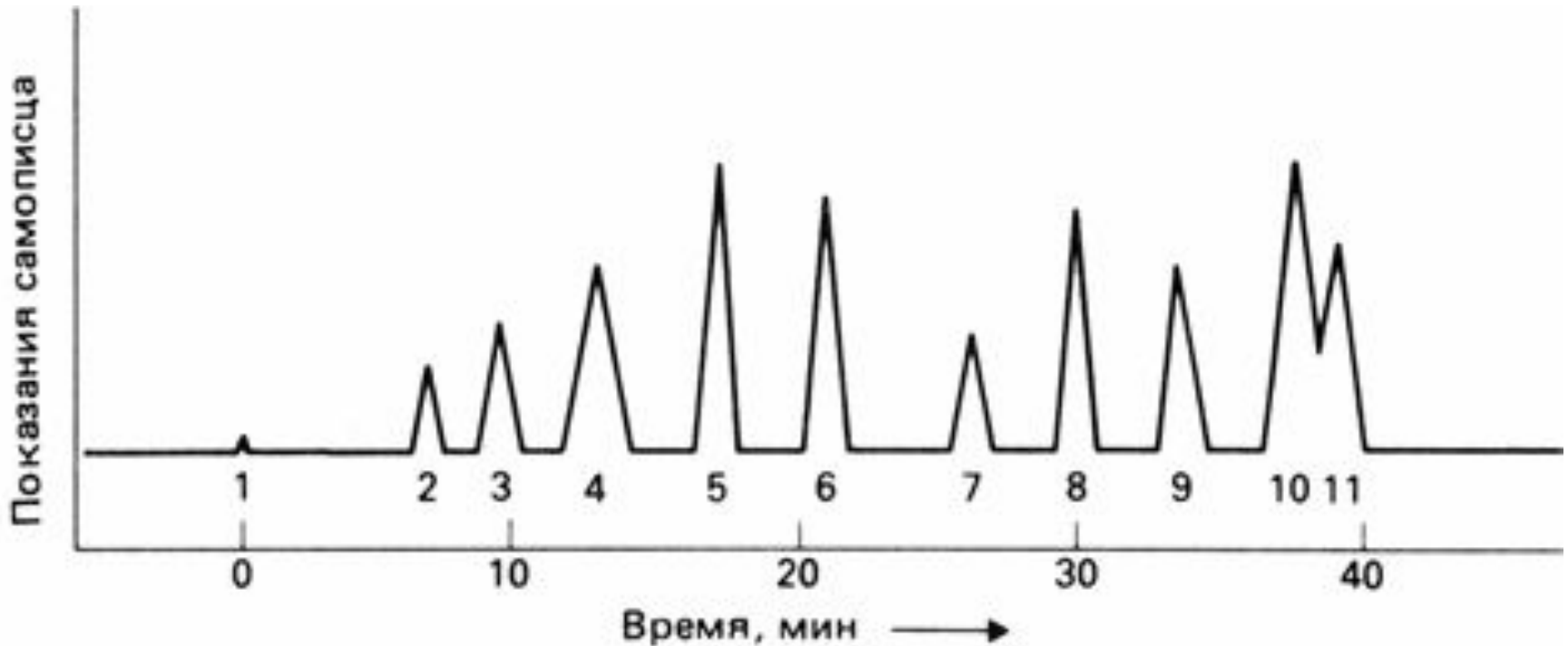
АНТИБИОТИКОВ

ГОРМОНОВ

ФЕРМЕНТОВ

4. В пищевой и парфюмерной промышленности

Определяется состав эфиров и масел в продуктах



5. При борьбе с воздушным терроризмом.



Спасибо за внимание!