



*Кафедра общей и медицинской химии*

## Лекция

# «Поверхностные явления. Адсорбция. Хроматография.»



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

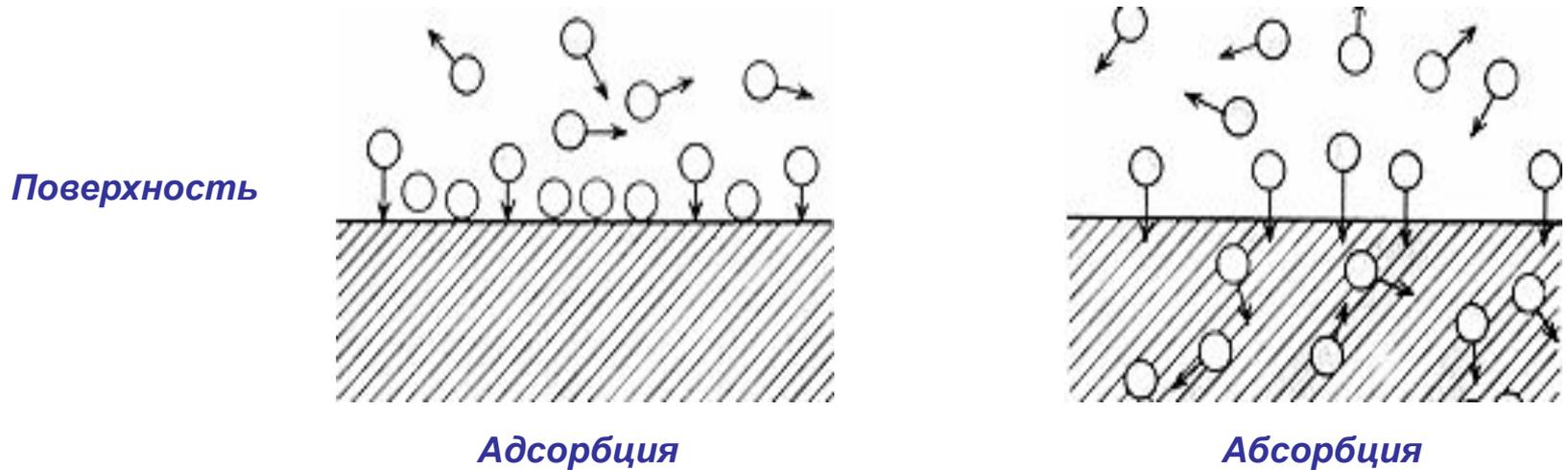
Обратный процесс – **десорбция**  
( эндотермический)

**Адсорбент** – вещество, на поверхности которого происходит адсорбция.

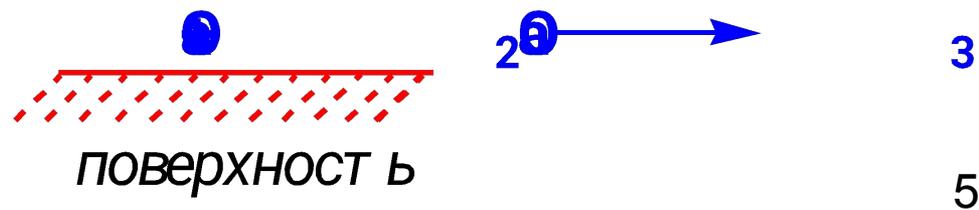
- ✓ *гидрофильные*: силикагель, глины, пористое стекло
- ✓ *гидрофобные*: активированный уголь, графит, тальк

**Адсорбтив** – вещество, которое накапливается на поверхности.

**Абсорбция** – поглощение вещества всей массой адсорбента.



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



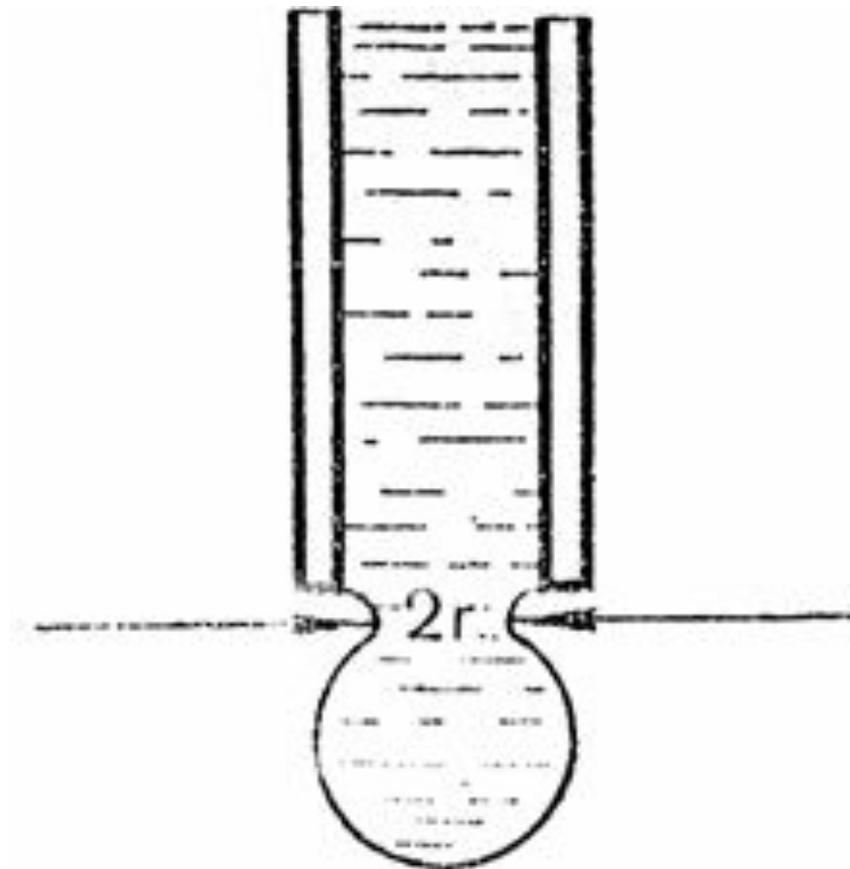
## Причина адсорбции

– уменьшение поверхностного натяжения (энергии)

**Поверхностное натяжение  $\sigma$**  –  
величина, измеряемая энергией Гиббса.

$$G = \sigma \cdot S$$

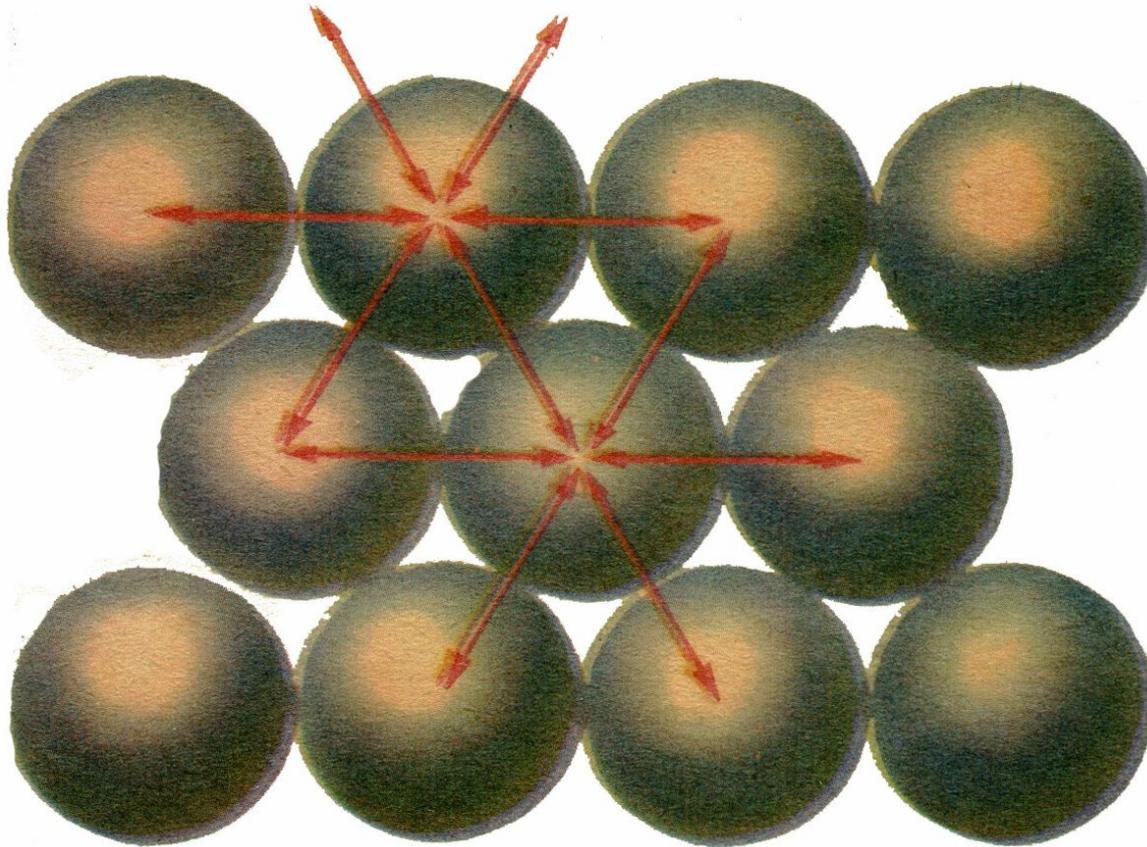
$\sigma$  численно равна работе, которую необходимо совершить в данной системе для образования в ней единицы поверхности раздела фаз при постоянной температуре.



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

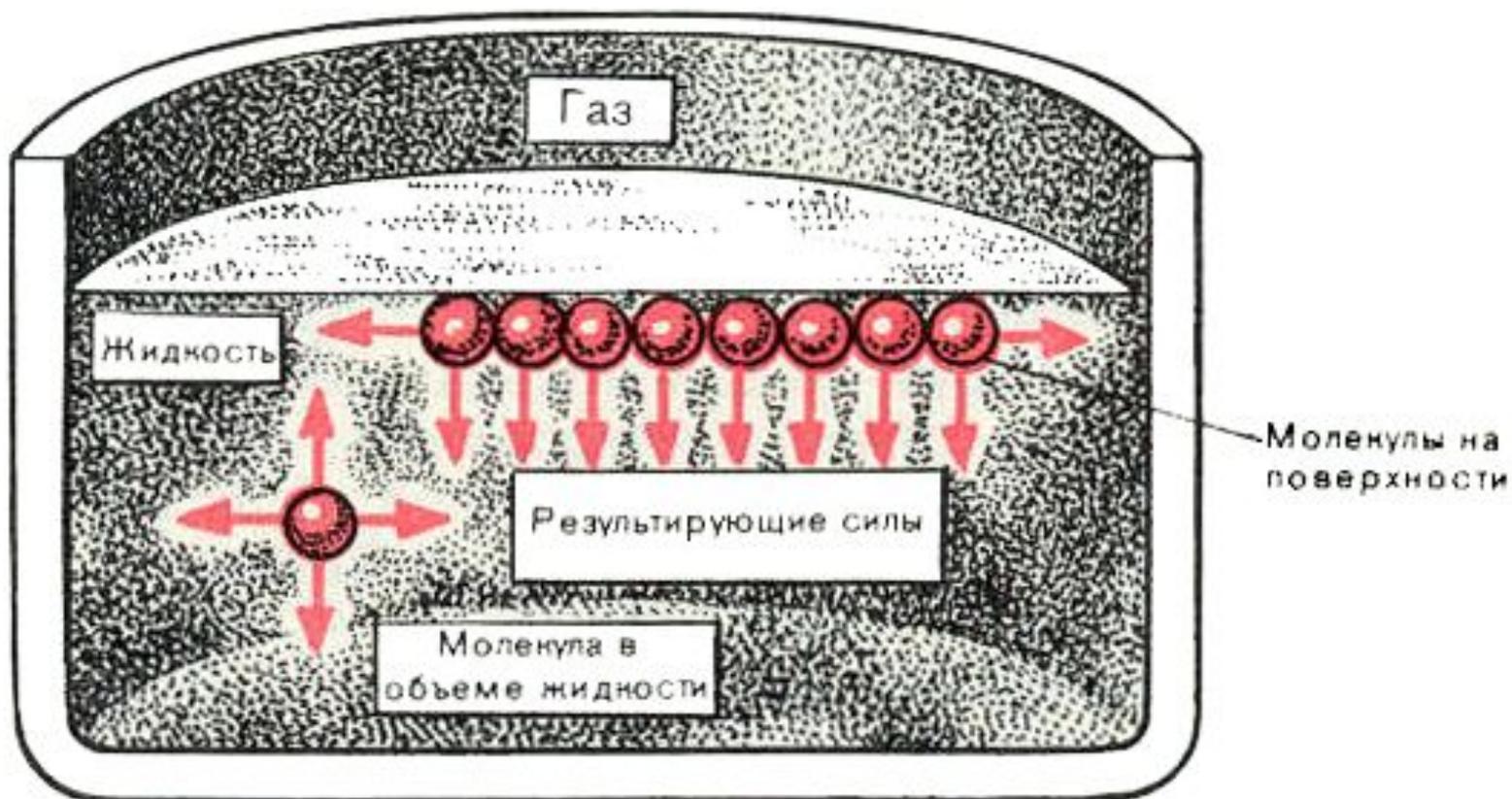
**Каждая из «глубинных» молекул жидкости притягивается друг к другу.**

**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  $\sigma$ .

## **Значения $\sigma$**

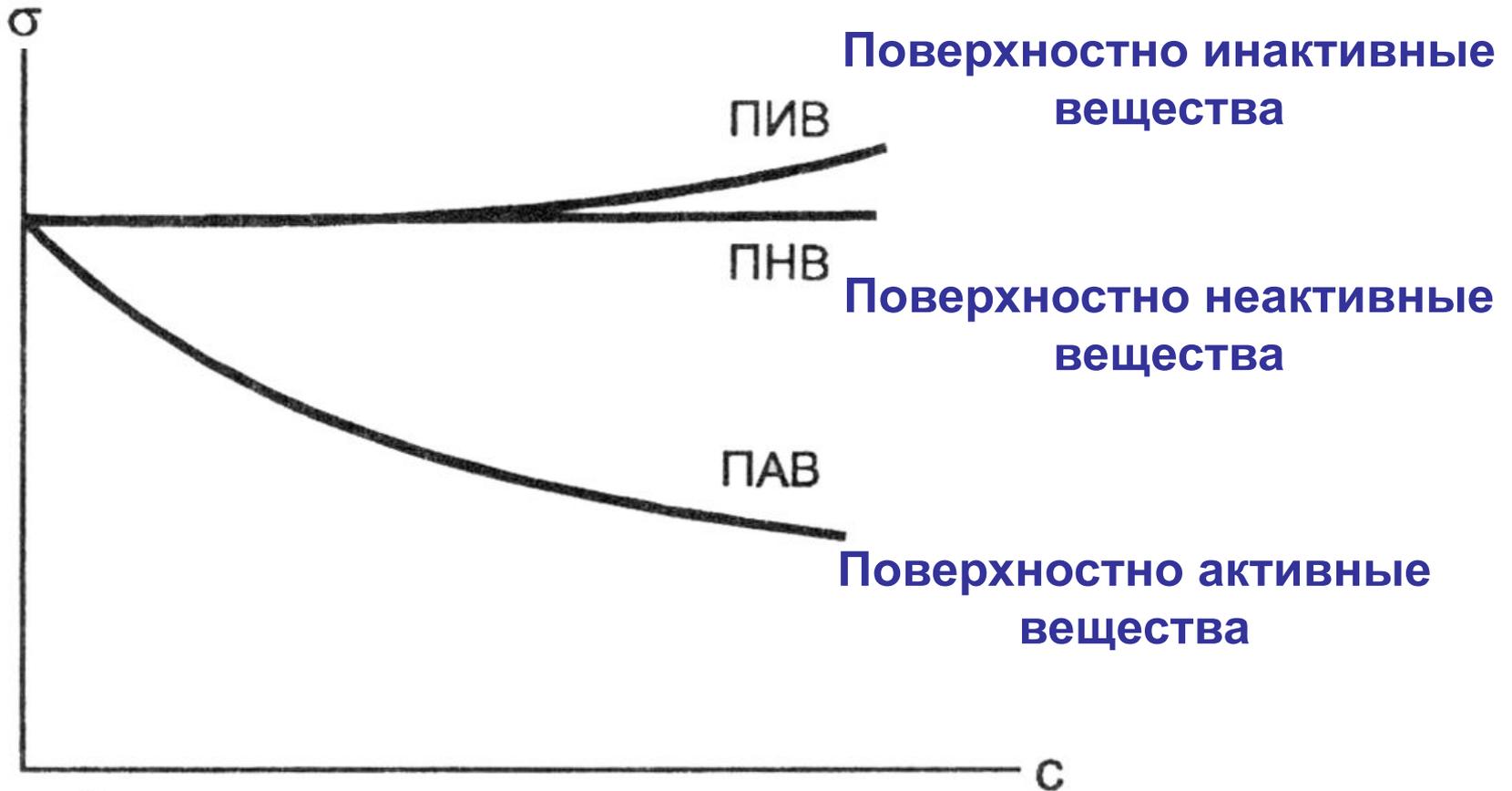
**Этанол – 22.75 эрг/см<sup>2</sup>**

**Вода – 72.75 эрг/см<sup>2</sup>**

**Ртуть – 480.3 эрг/см<sup>2</sup>**

## Поверхностная активность веществ

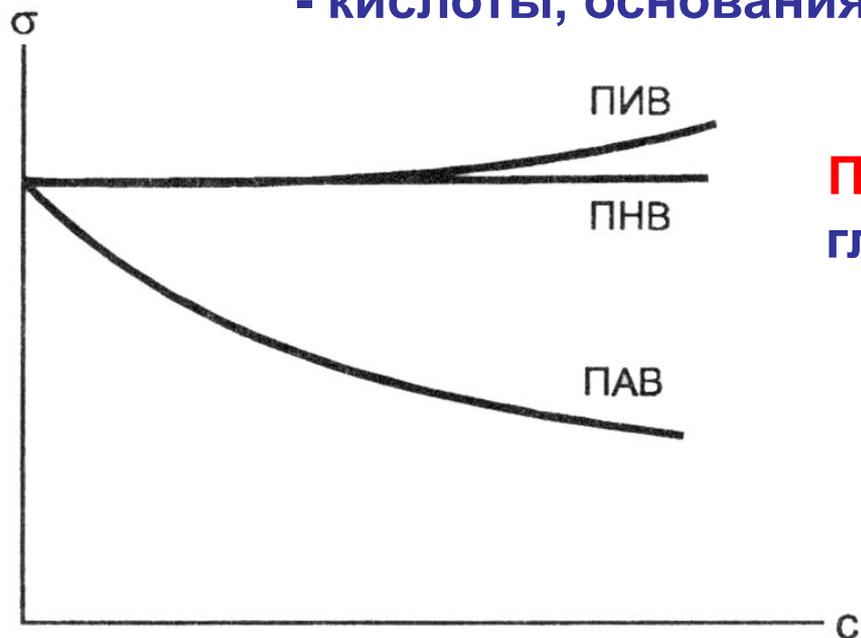
Изотерма поверхностного натяжения при добавлении к чистому растворителю различных веществ



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.

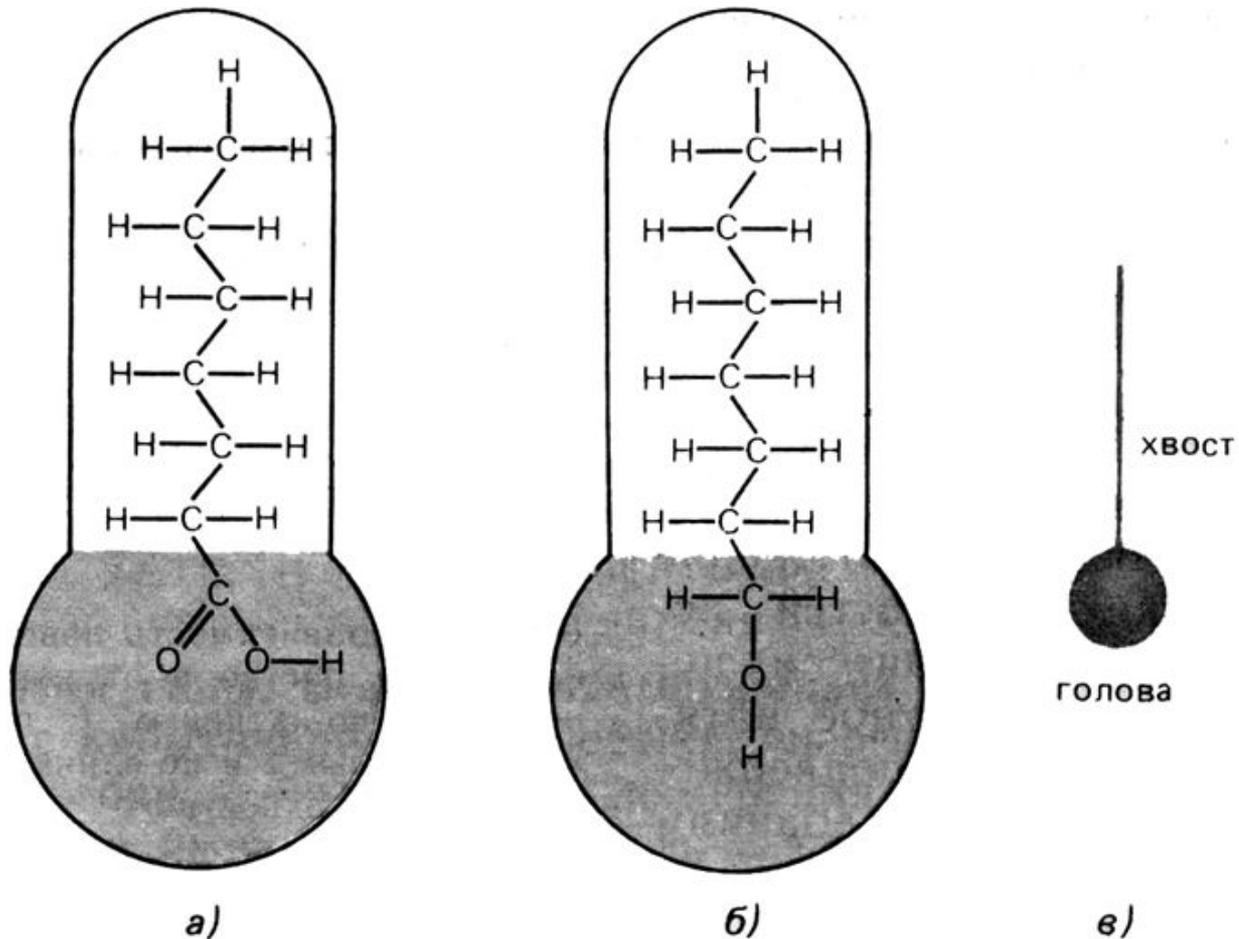
**ПНВ**  $\Delta\sigma/\Delta C = 0$

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



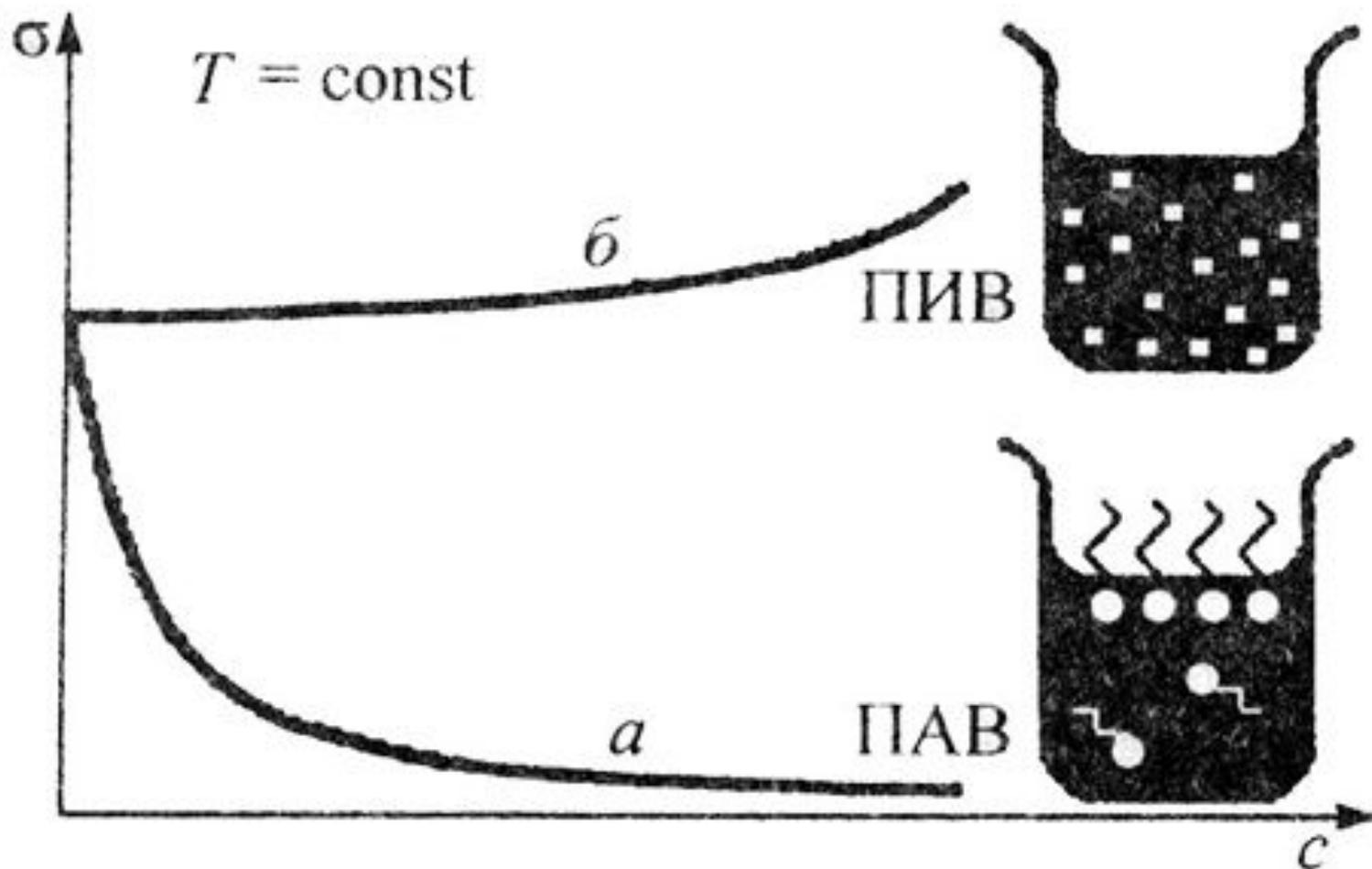
**Модель молекулы поверхностно-активного вещества:**

**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.

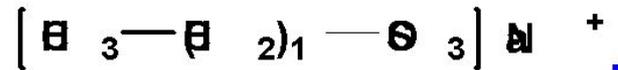
Четвертичные аммониевые основания (ЧАО) обладают ярко выраженной антифаговой активностью.

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

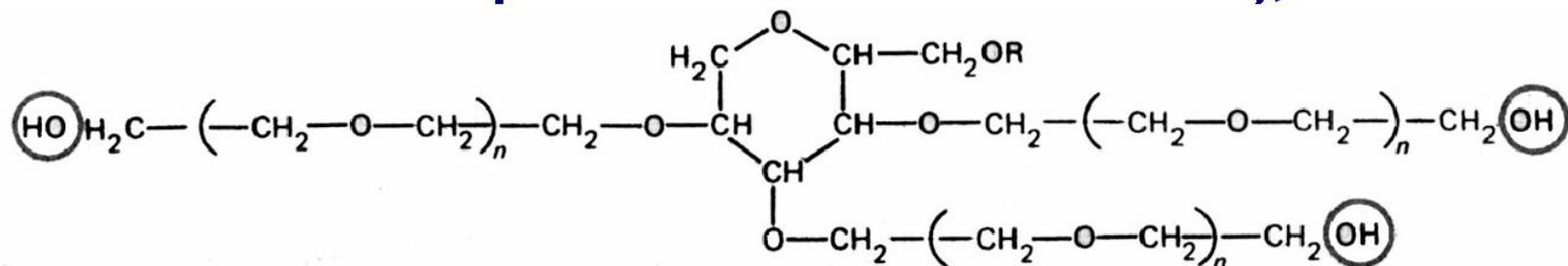
В качестве примера ЧАО, применяемых в медицине, можно привести



анионных ПАВ – натрия лаурилсульфат



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

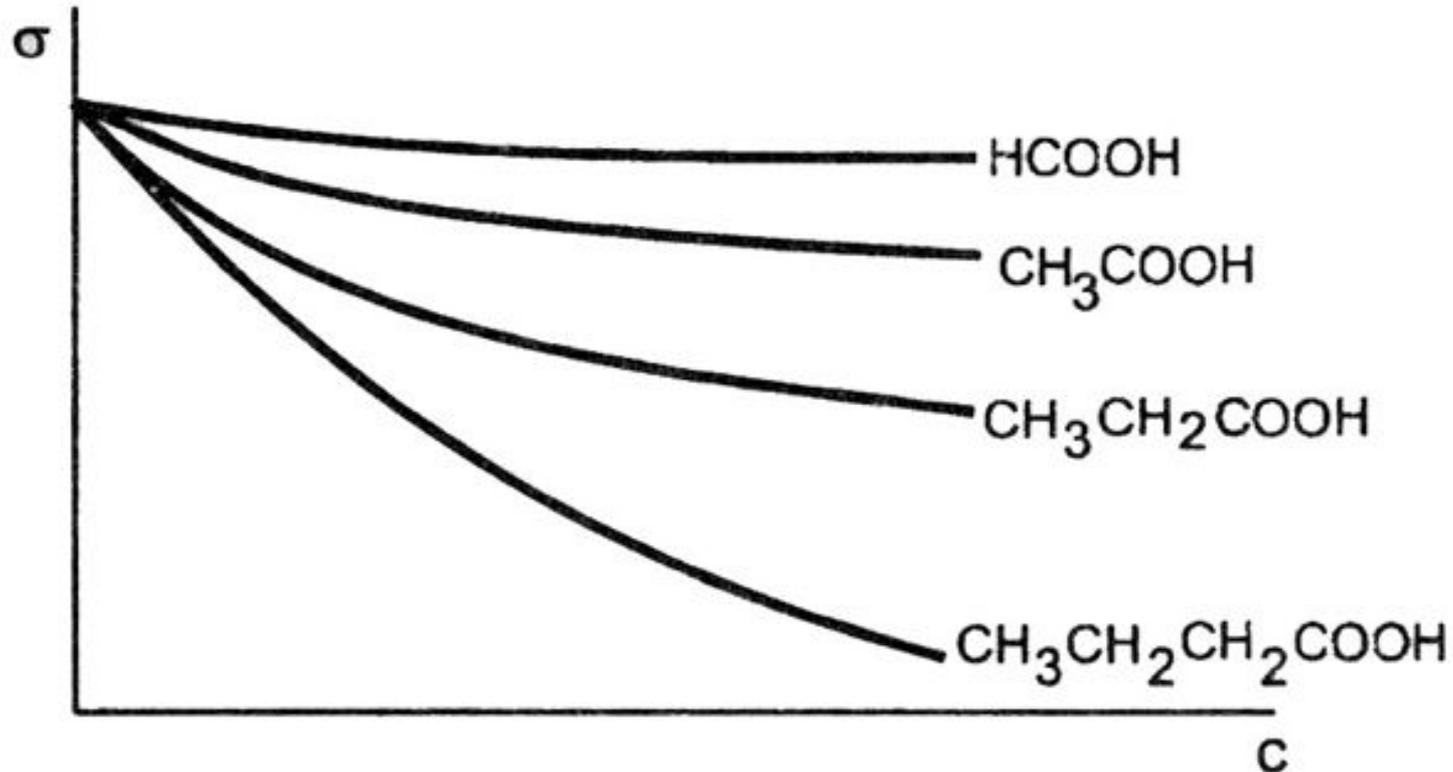


и **СПАНЫ** (сложные эфиры сорбита и жирных кислот), имеющие общую формулу



# Молекулярная адсорбция

Изотерма поверхностного натяжения  
гомологического ряда карбоновых кислот.



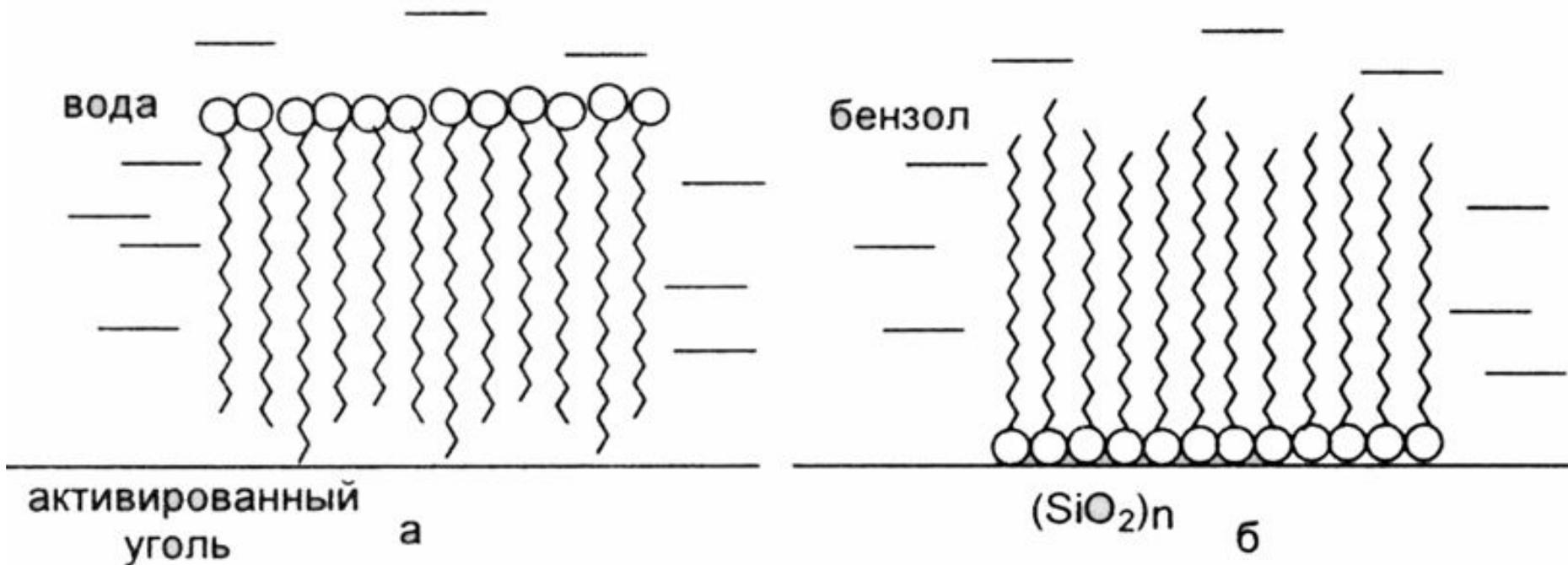
Биологическая активность (наркотическое действие, бактерицидность) веществ одного и того же гомологического ряда возрастает с увеличением их поверхностной активности по **правилу Дюкло-Траубе**

## 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

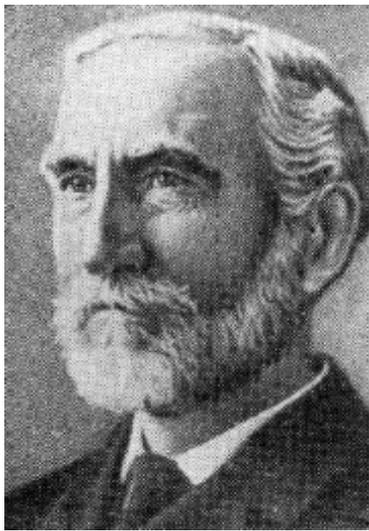
Обратное правило



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

# Связь $\sigma$ 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**

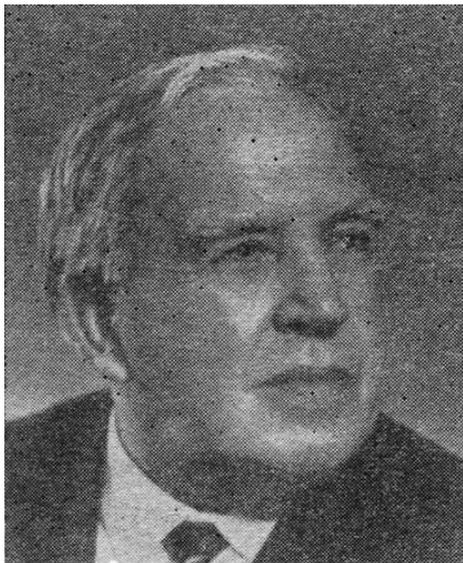
$$\Gamma = - \frac{c_p}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$$

$c_p$  - равновесная концентрация вещества, моль/л или кмоль/м<sup>3</sup>;

$T$  - абсолютная температура;

$\Delta\sigma/\Delta c$  - поверхностная активность, Дж/м<sup>2</sup> или Н/м);

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

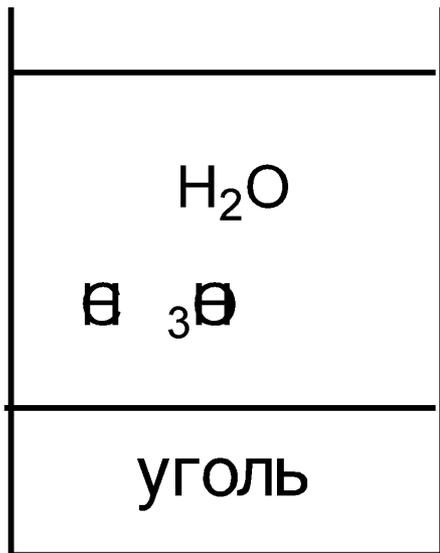


## Ребиндер Петр Александрович (3.10.1898 – 12.07.1972)

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 )



$\epsilon$  угля = 1 <  $\epsilon$  уксусной к-ты = 6 <  $\epsilon$  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)**

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

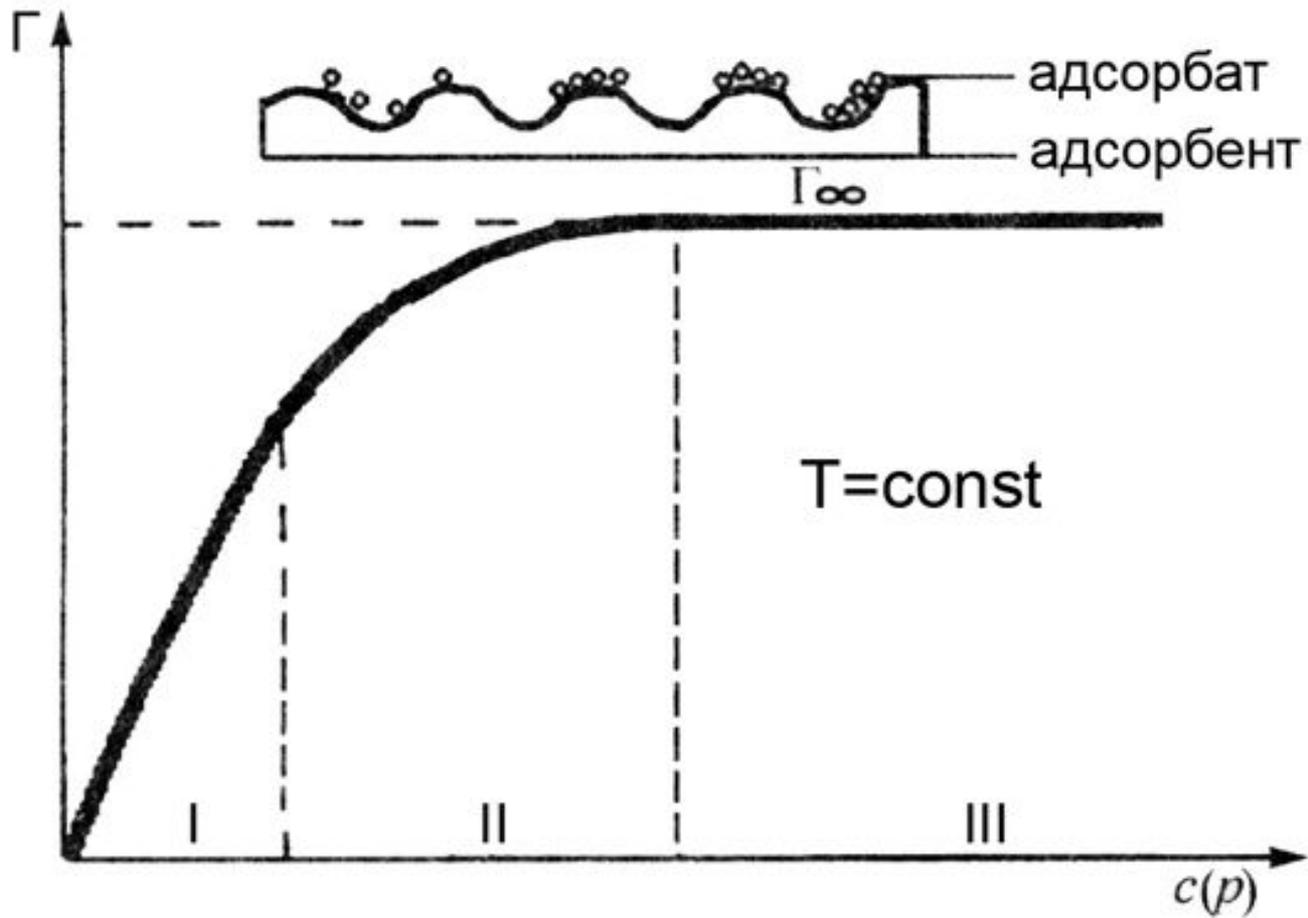
- ✓ гладкие адсорбенты;
- ✓ концентрации адсорбтива большие и малые;
- ✓ границы раздела фаз:  
ТВ – Г, ТВ – Ж, Ж – Ж;
- ✓ слой мономолекулярный.

$\Gamma_{\infty}$  - предельная величина адсорбции;

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

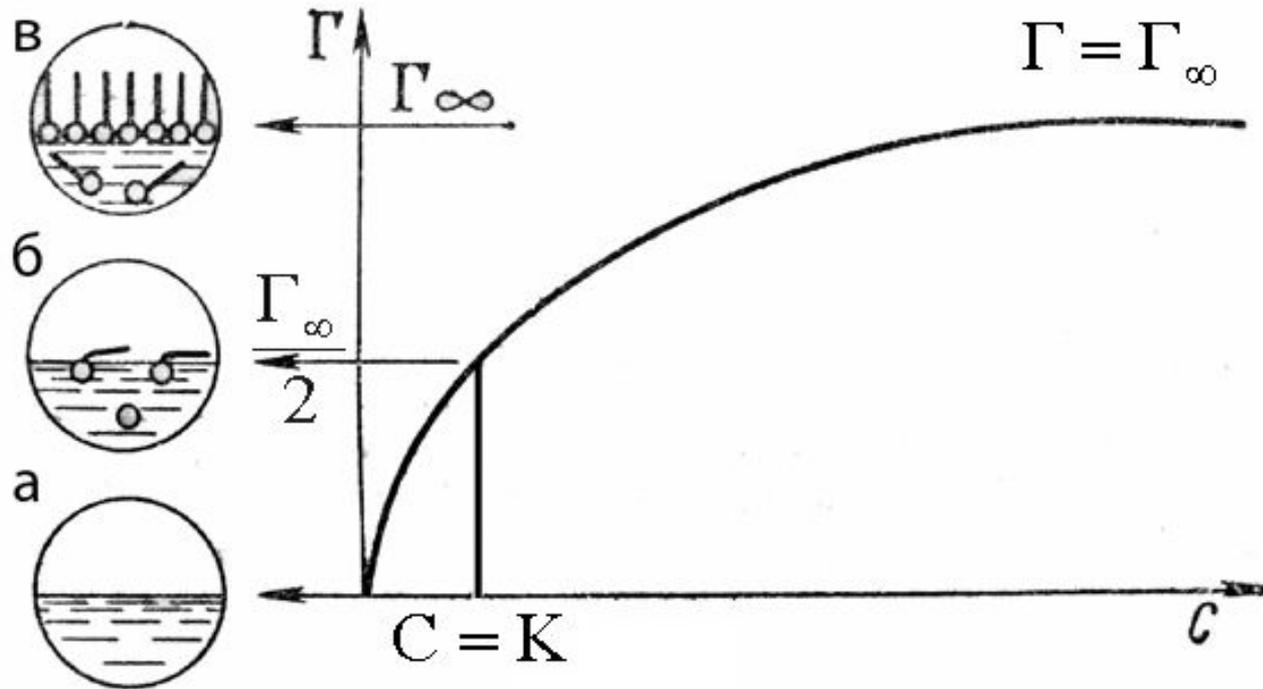
$C_p$  - равновесная концентрация адсорбтива,

## 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.  $C_{\text{равн}} = K$

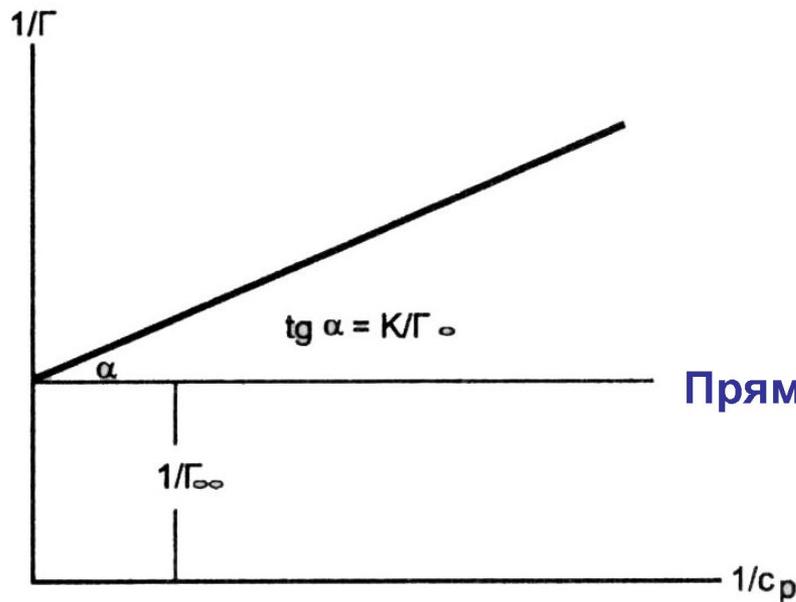
$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty}}{2}$$

3.  $C_{\text{равн}} \ggg K$

$$\Gamma \approx \Gamma_{\infty}$$

Для экспериментального определения предельной величины адсорбции  $\Gamma_{\infty}$  и константы адсорбционного равновесия  $K$  это уравнение преобразуют в уравнение прямой следующим образом:

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



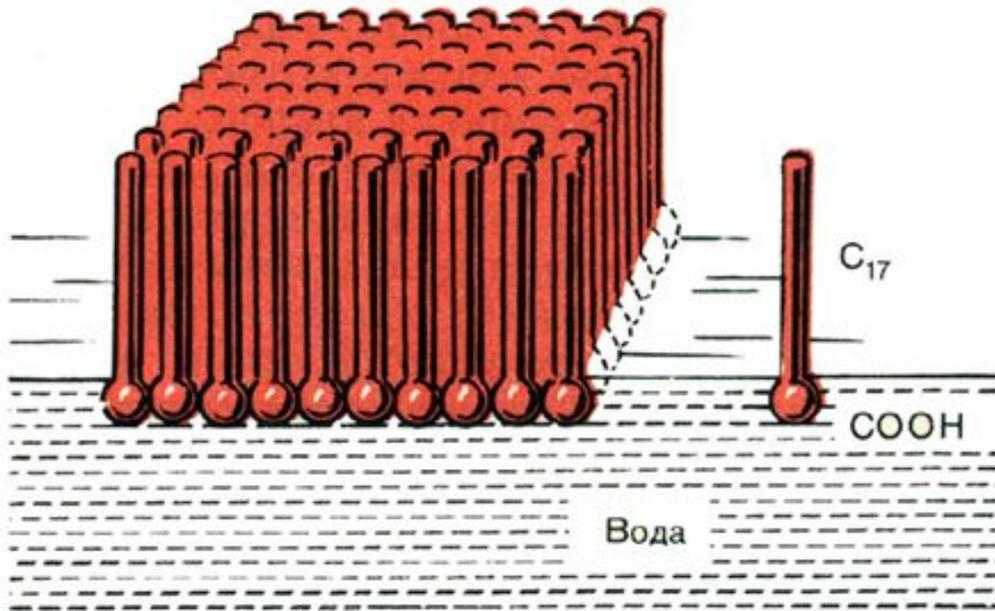
Затем строят зависимость  $\frac{1}{\Gamma}$  от  $\frac{1}{c_p}$ .

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.



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

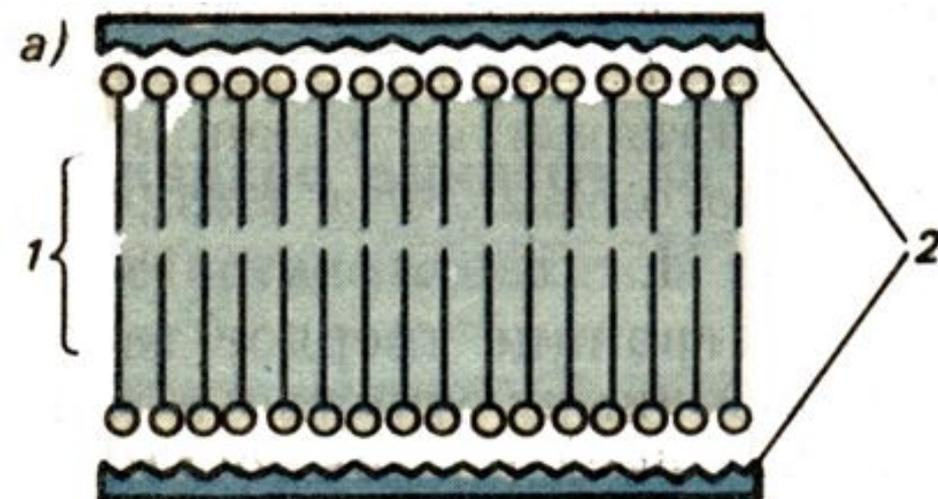
Ориентация молекул стеариновой кислоты  
на поверхности воды.

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.

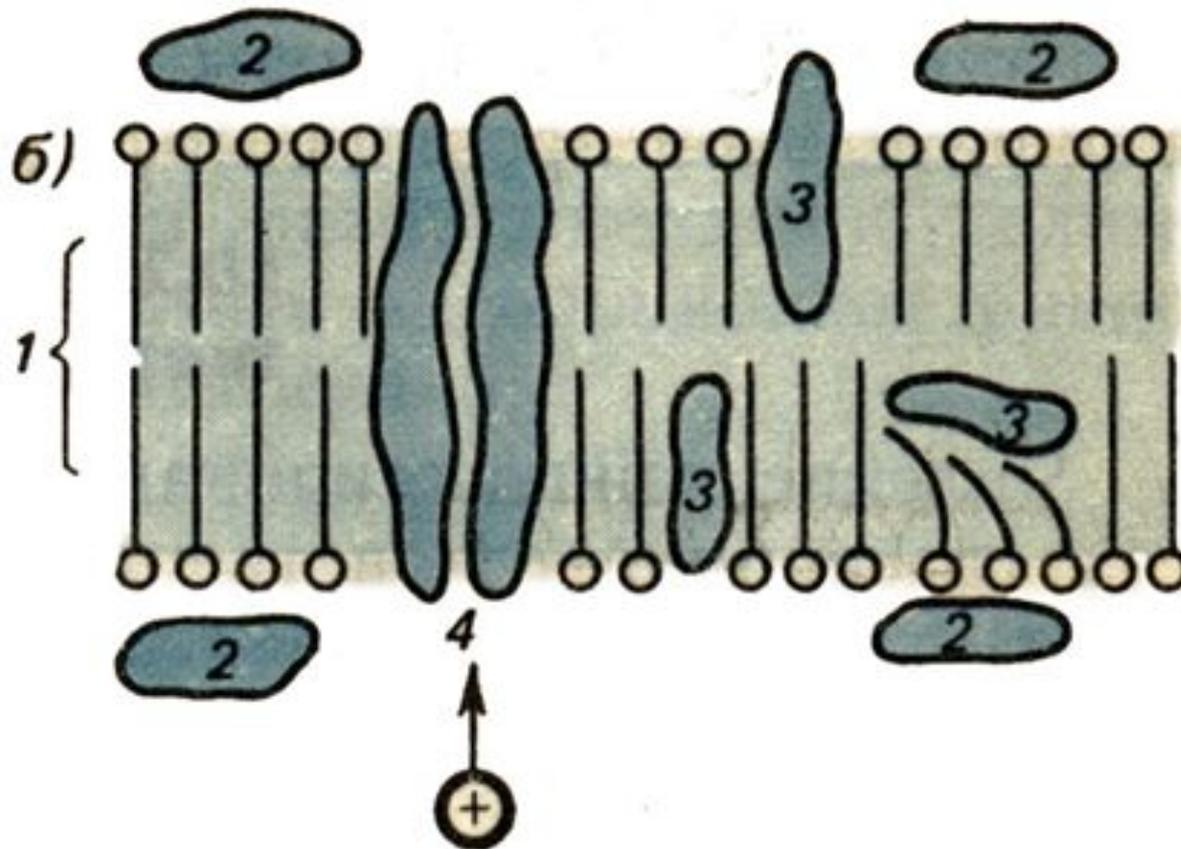
Используя этот факт, Ф.Даниэли и Г.Давсон предложили (1933) модель биологической мембраны основным элементом которой является бимолекулярный слой из липидов.

Полярные группировки липидов направлены наружу, неполярные - внутрь.



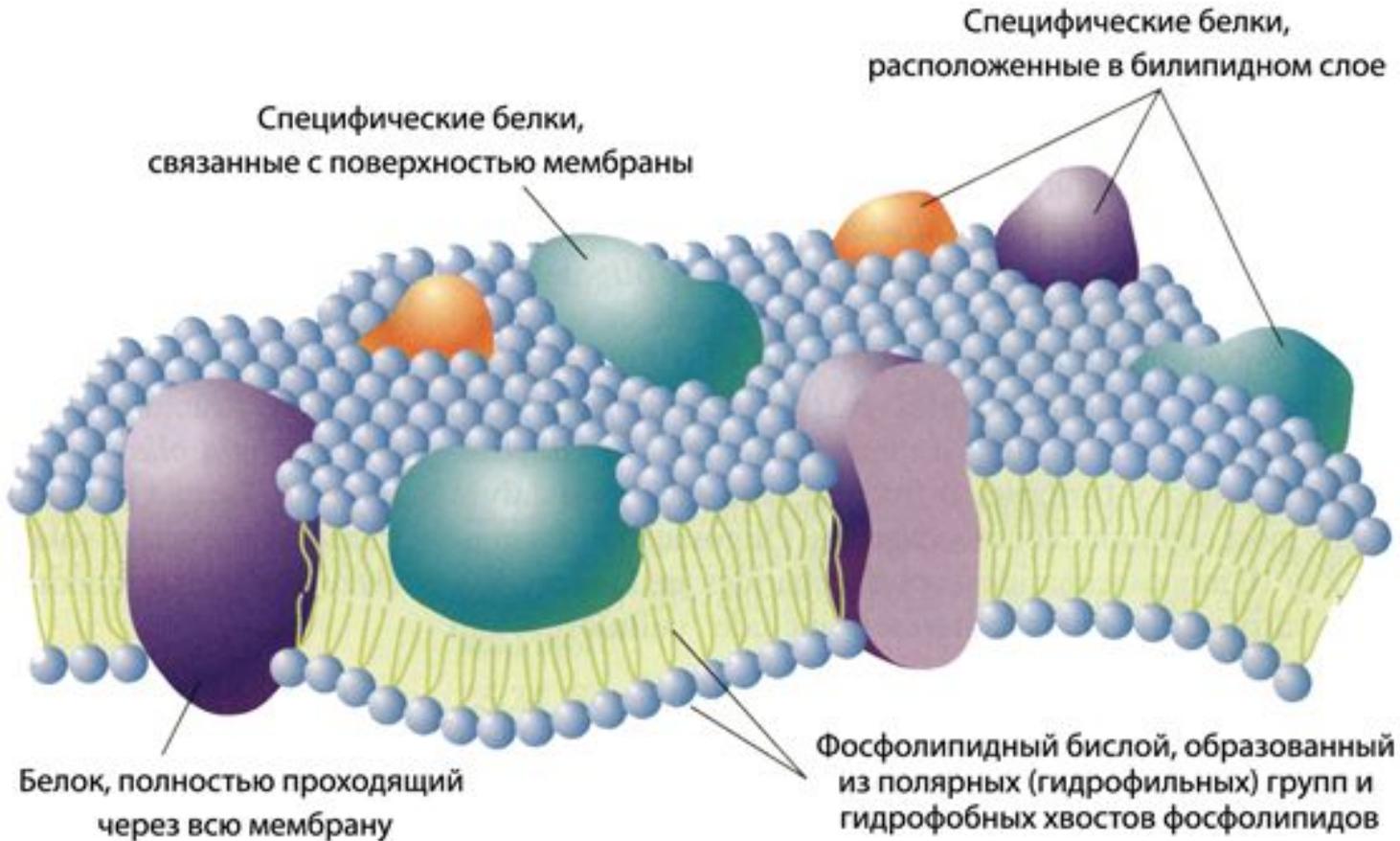
1 – липидный бислой;  
2 – мономолекулярный слой белков;

## Мозаичная модель



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

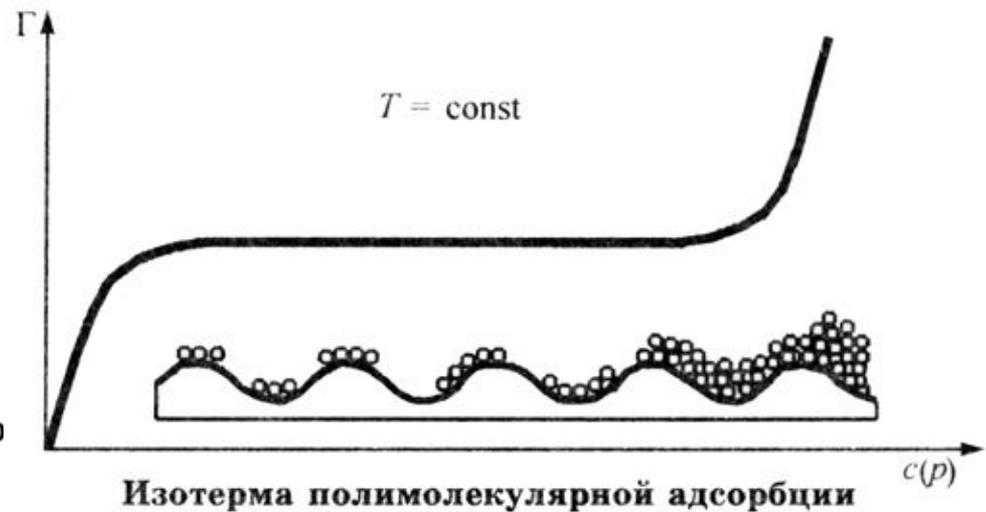
## Мозаичная модель биологической мембраны



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.



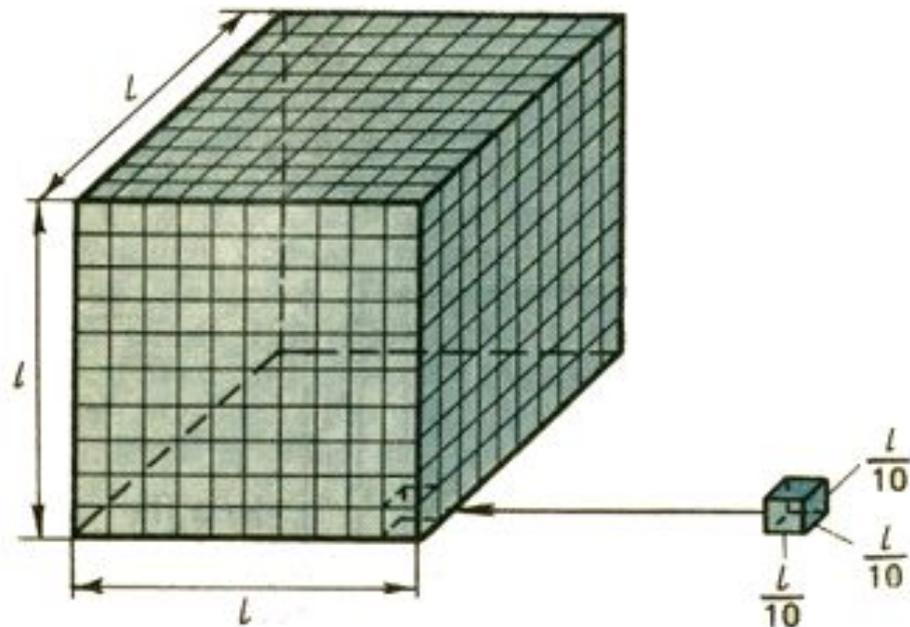
## Пористые адсорбенты

**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 <sup>2</sup>
$10^{-2}$	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).**

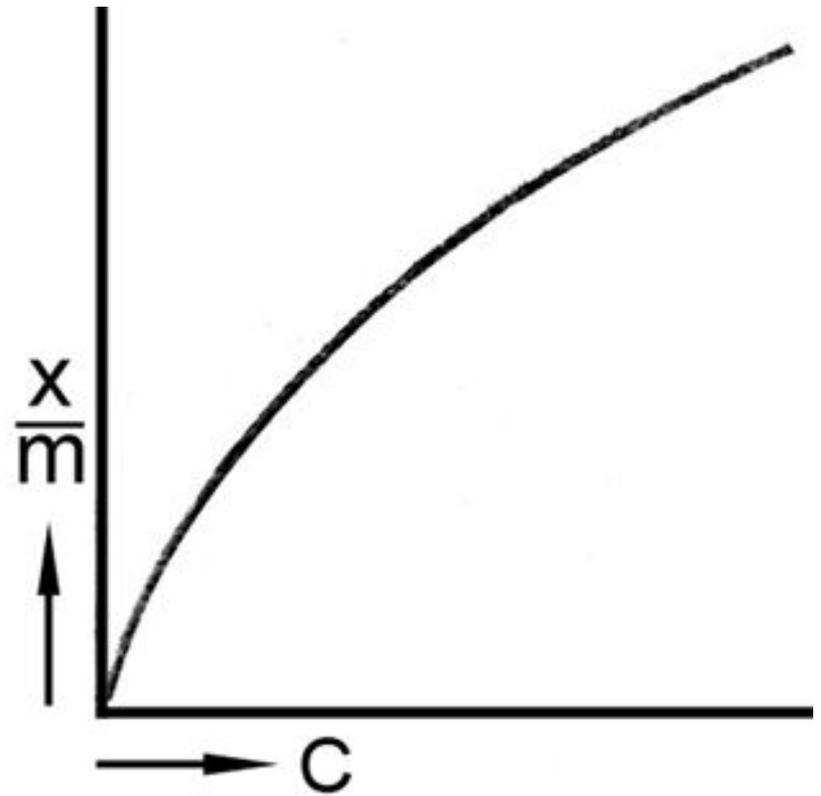
**Открыл явление тиксотропии.**

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

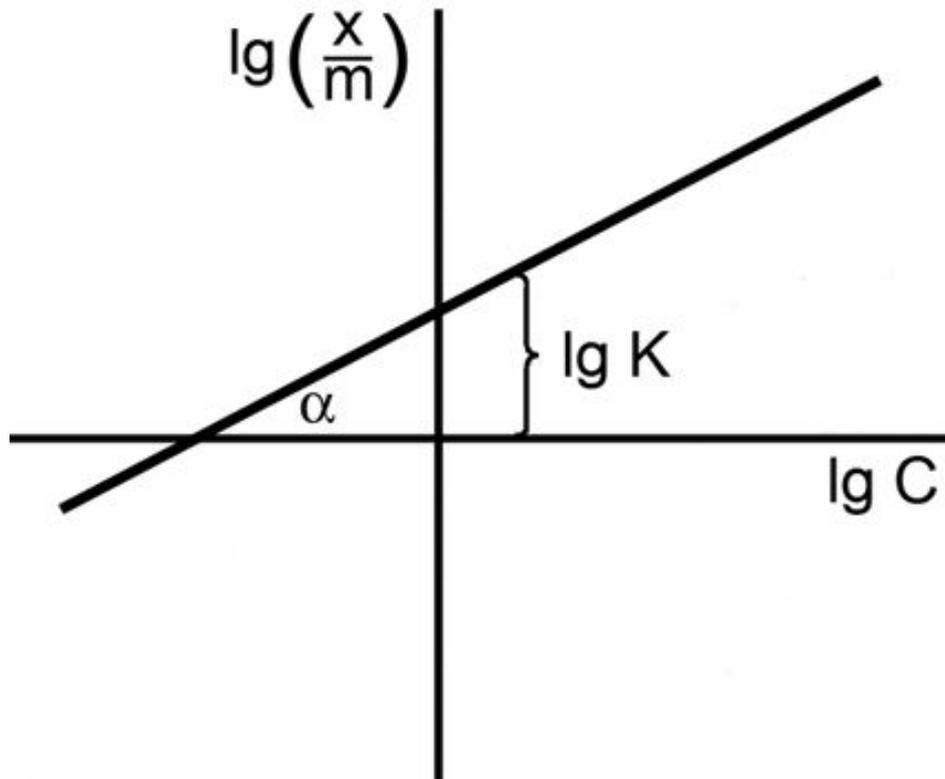
### 3. Изотерма Фрейндлиха

- ✓ 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**

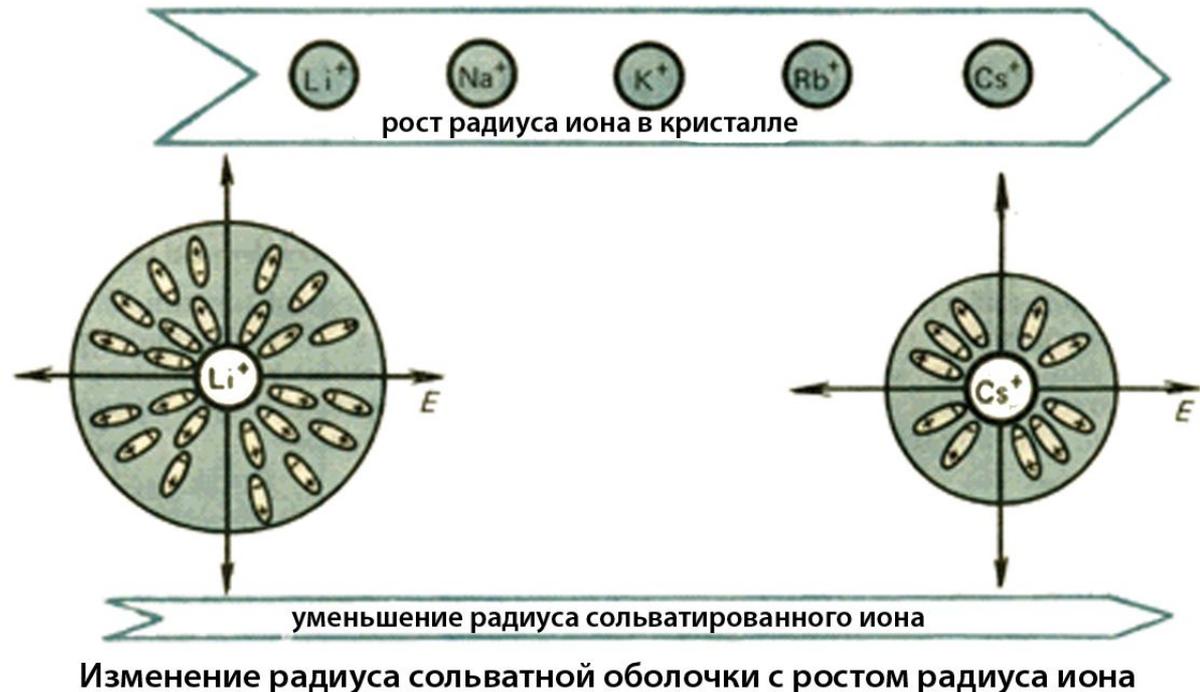
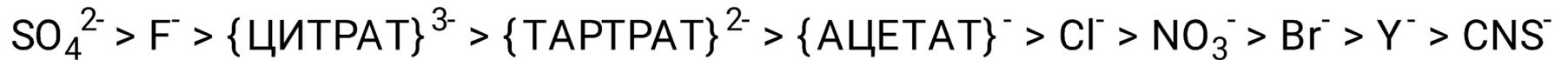
**Живые организмы представляют собой системы с очень развитыми поверхностями раздела, к которым относят кожные покровы, поверхность стенок кровеносных сосудов, слизистые оболочки, клеточные мембраны, мембраны ядер, митохондрий, лизосом.**

### **Поверхность**

**кожи взрослого человека составляет ~ 2,0 м<sup>2</sup>,  
эритроцитов ~ 2500—3800 м<sup>2</sup>,  
капилляров печени ~ около 400 м<sup>2</sup>,  
альвеол ~ около 90-120 м<sup>2</sup>,  
скелета ~ около 2 тыс. км<sup>2</sup>.**

## Ионная адсорбция

**Основное влияние – радиус гидратированного иона.**



**Последние члены лиотропных рядов адсорбируются лучше!**

**Многочарядные ионы адсорбируются лучше!**

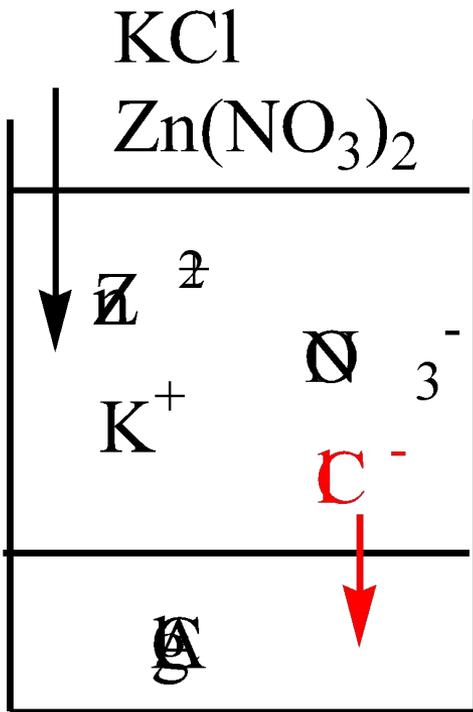
## Правило Панета-Фаянса

В первую очередь из растворов адсорбируются те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки адсорбента (или изоморфны с ней -  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  на поверхность  $\text{As}_2\text{S}_3$ )



**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.

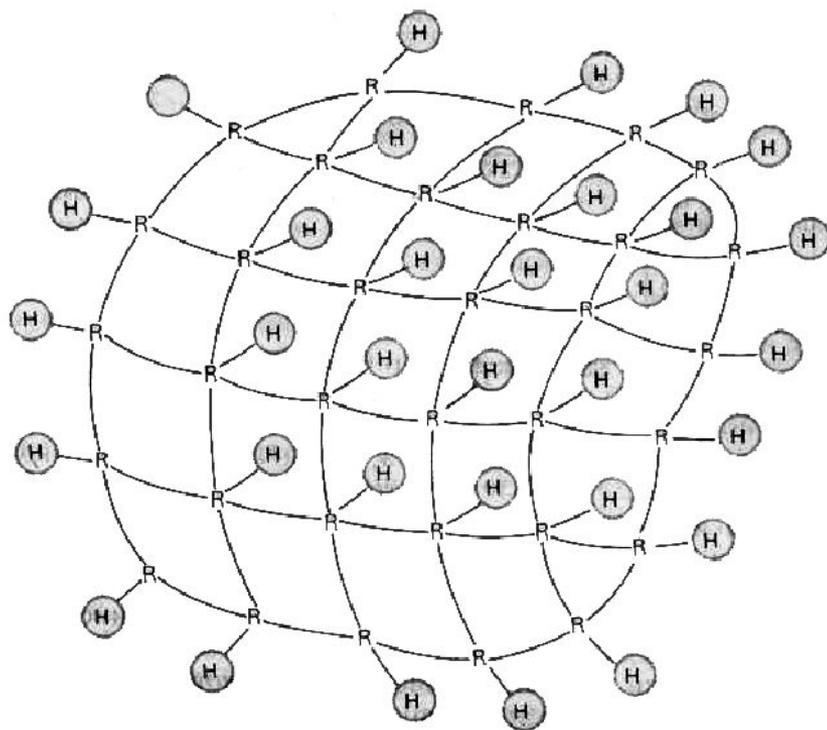
Введение в организм цианистых соединений ( $\text{CN}^{-}$ )  
 вызывает смерть через несколько секунд вследствие  
 блокады железосодержащих дыхательных ферментов.

# Ионообменная адсорбция

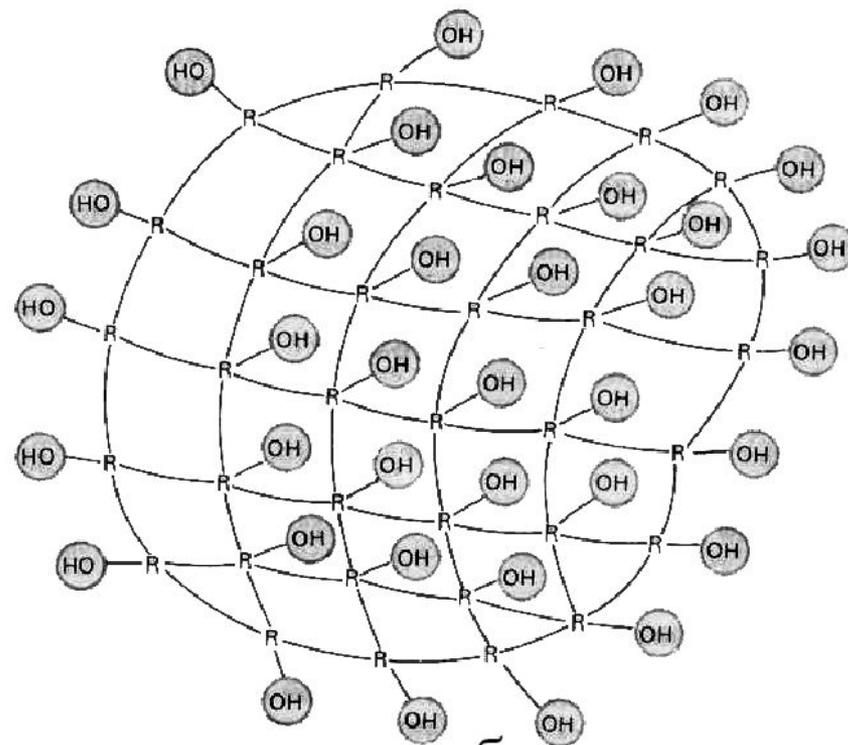
- процесс, в котором адсорбент и раствор обмениваются между собой в эквивалентных количествах одноименно заряженными ионами.



Ионообменные смолы, или иониты, разделяют на катиониты



а



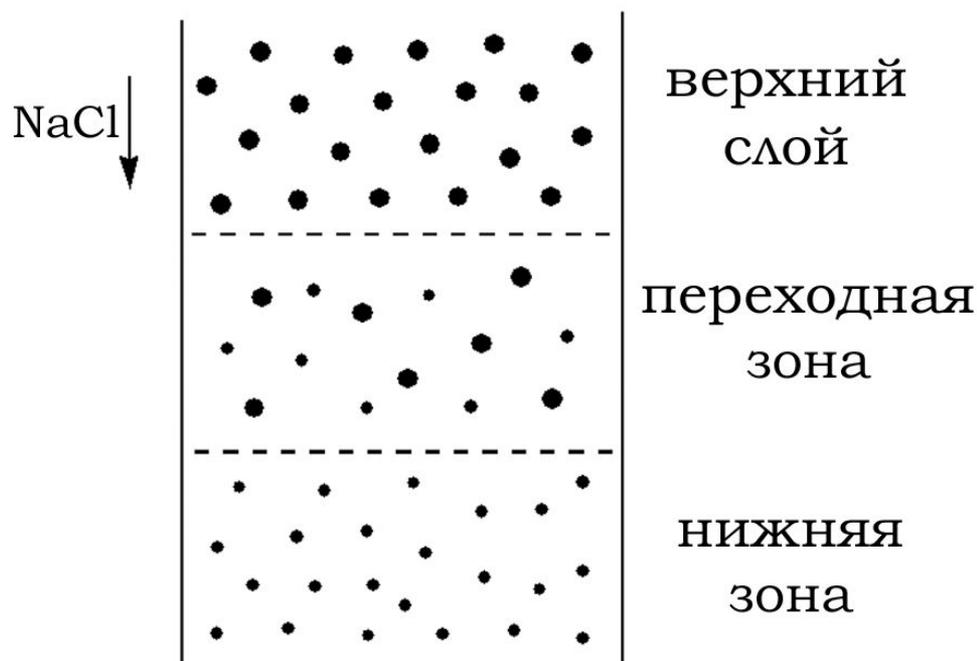
б

**Строение зерна:**

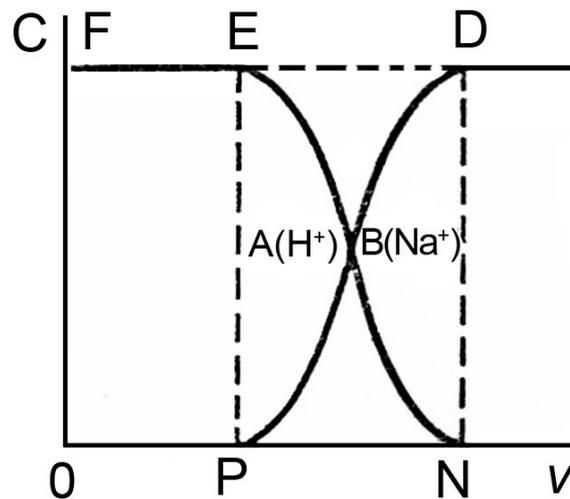
а - катионита; б - анионита

**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.

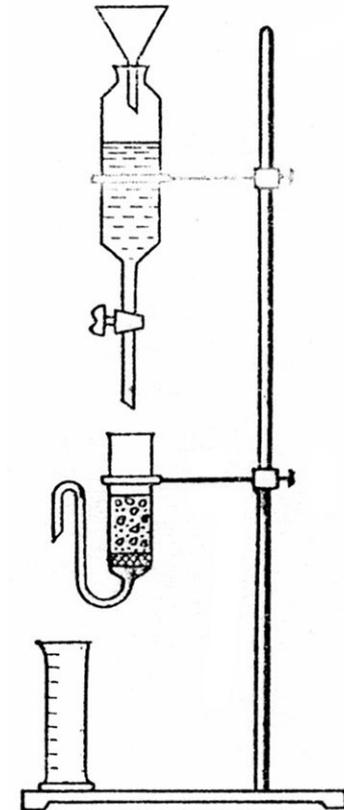
**Динамическая обменная емкость  $\Gamma_{\text{полн.}}$**  - число ммоль-экв ионов, поглощенных 1 г сухого ионита при полном поглощении ионов в динамических условиях.



# Определение динамической обменной емкости ионита (микроаналог схемы опреснения воды)



Выходные кривые  
обмена  
H<sup>+</sup> на Na<sup>+</sup>



Хроматографическая  
колонка

Иониты после использования легко регенерируются  
посредством обработки кислотой или щелочью

# Применение ионитов

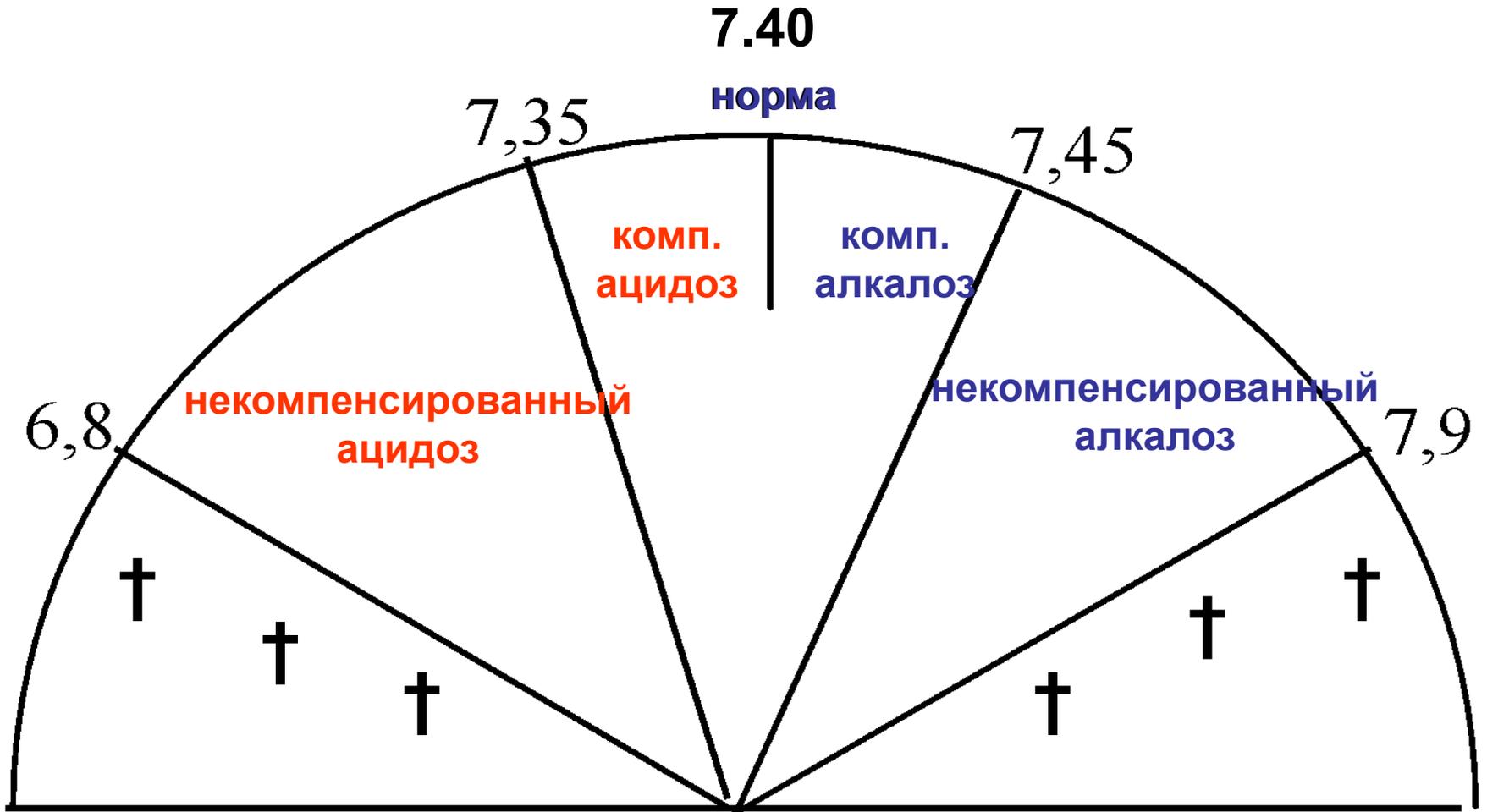
## 1. Разделение и очистка аминокислот и белков

(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



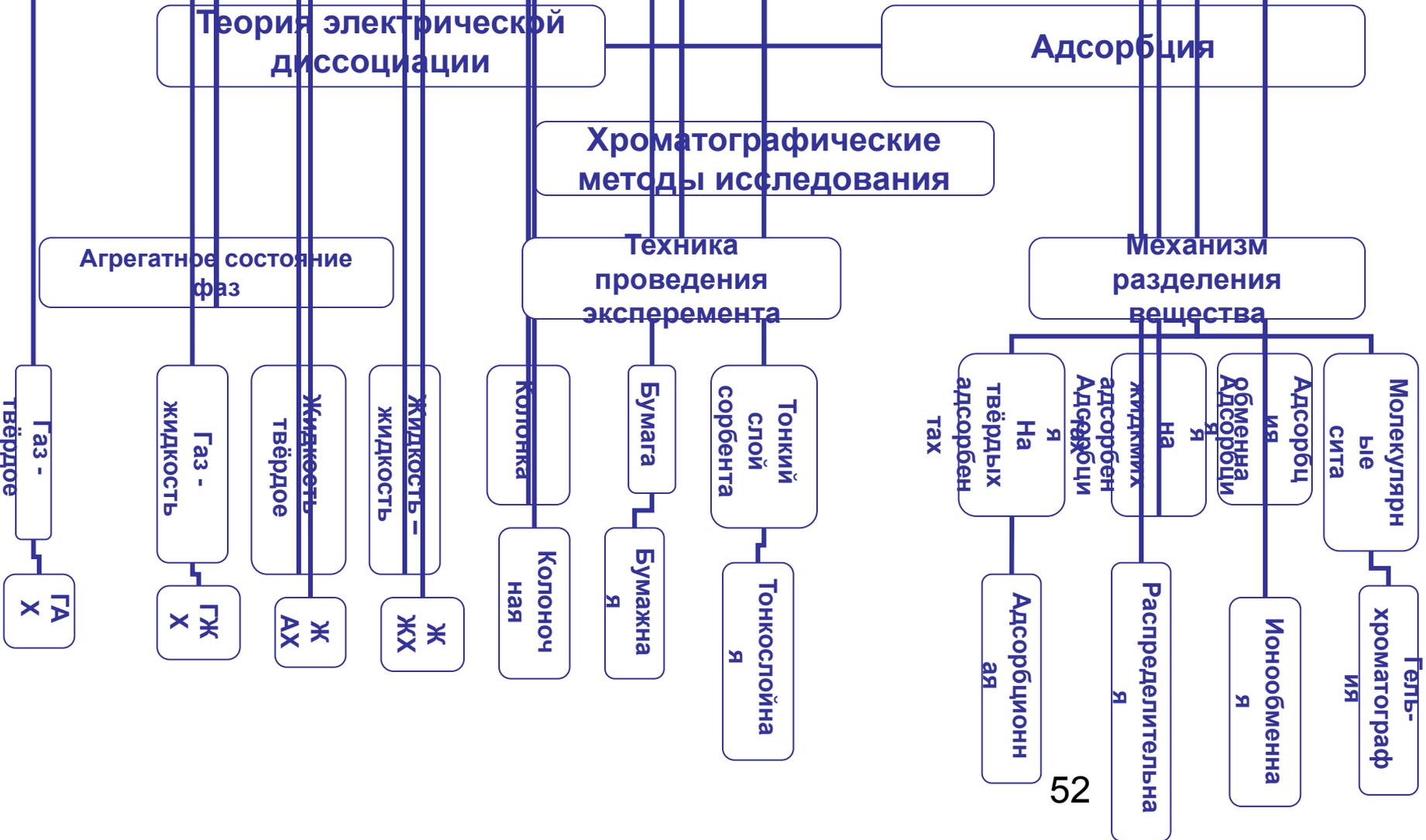
## 5. Очистка сточных вод

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

## 7. Опреснение воды

# Хроматография

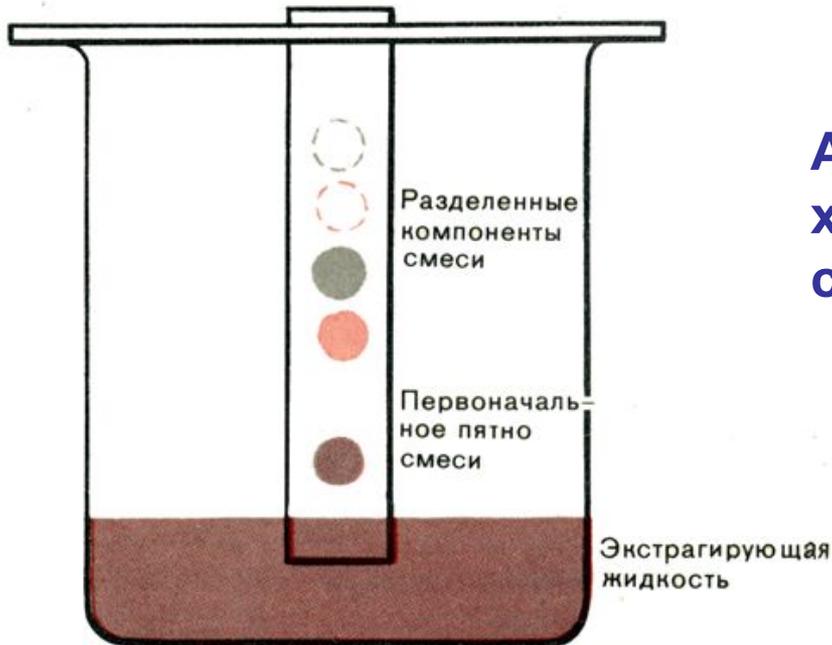
## Граф структуры



# 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.*

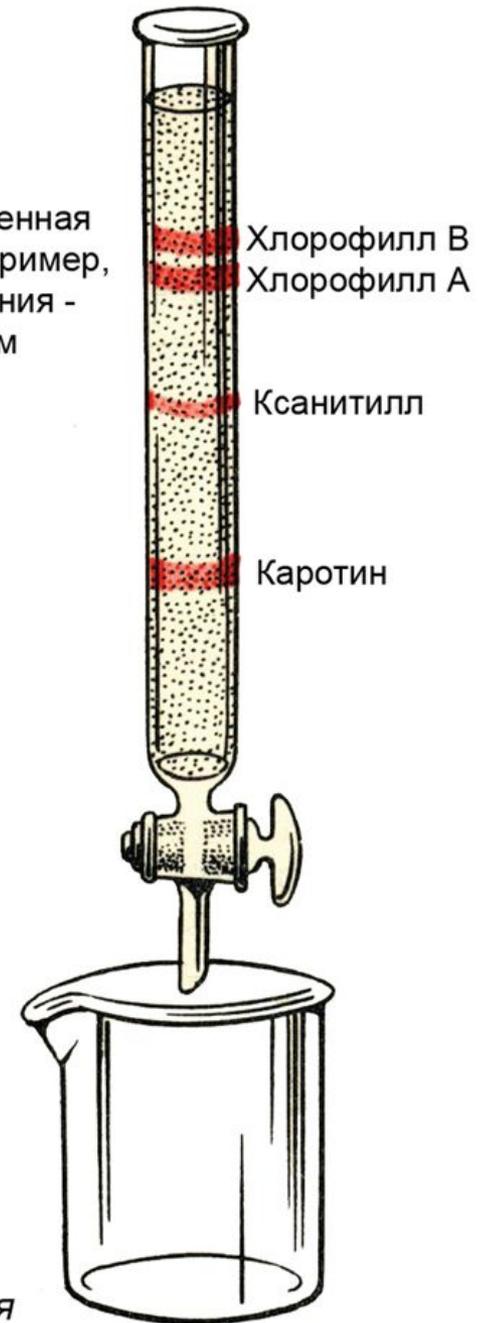
Адсорбент не должен вступать в химическую реакцию и проявлять свойства катализатора



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

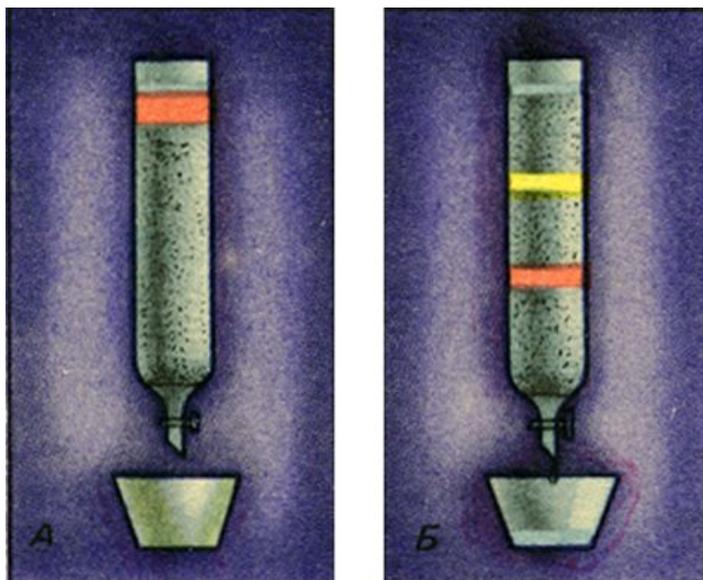
Русский ботаник, физиолог, биохимик. Исследовал пигменты растений и искал методы их разделения. Хроматографический метод описан был впервые в статье «Об одной новой категории адсорбционных явлений и о их применении в биохимическом анализе», напечатанной в 1903 году. Принципы хроматографии М.С.Цвет изложил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

Колонка, наполненная адсорбентом, например, оксидом алюминия - кремнеземом



*Колоночная хроматография*

**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.

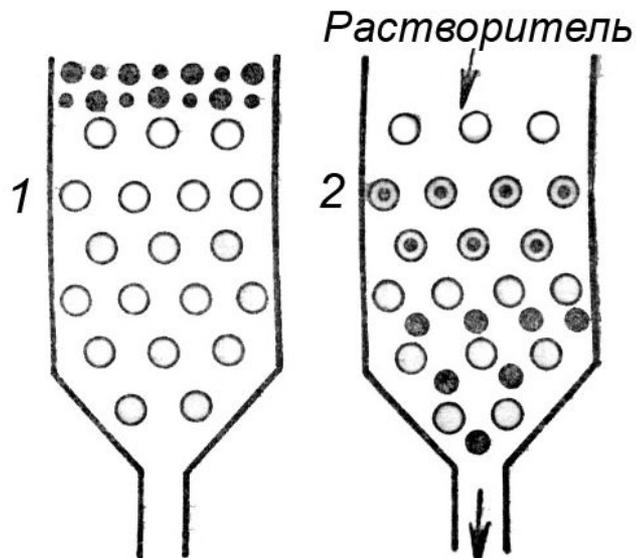
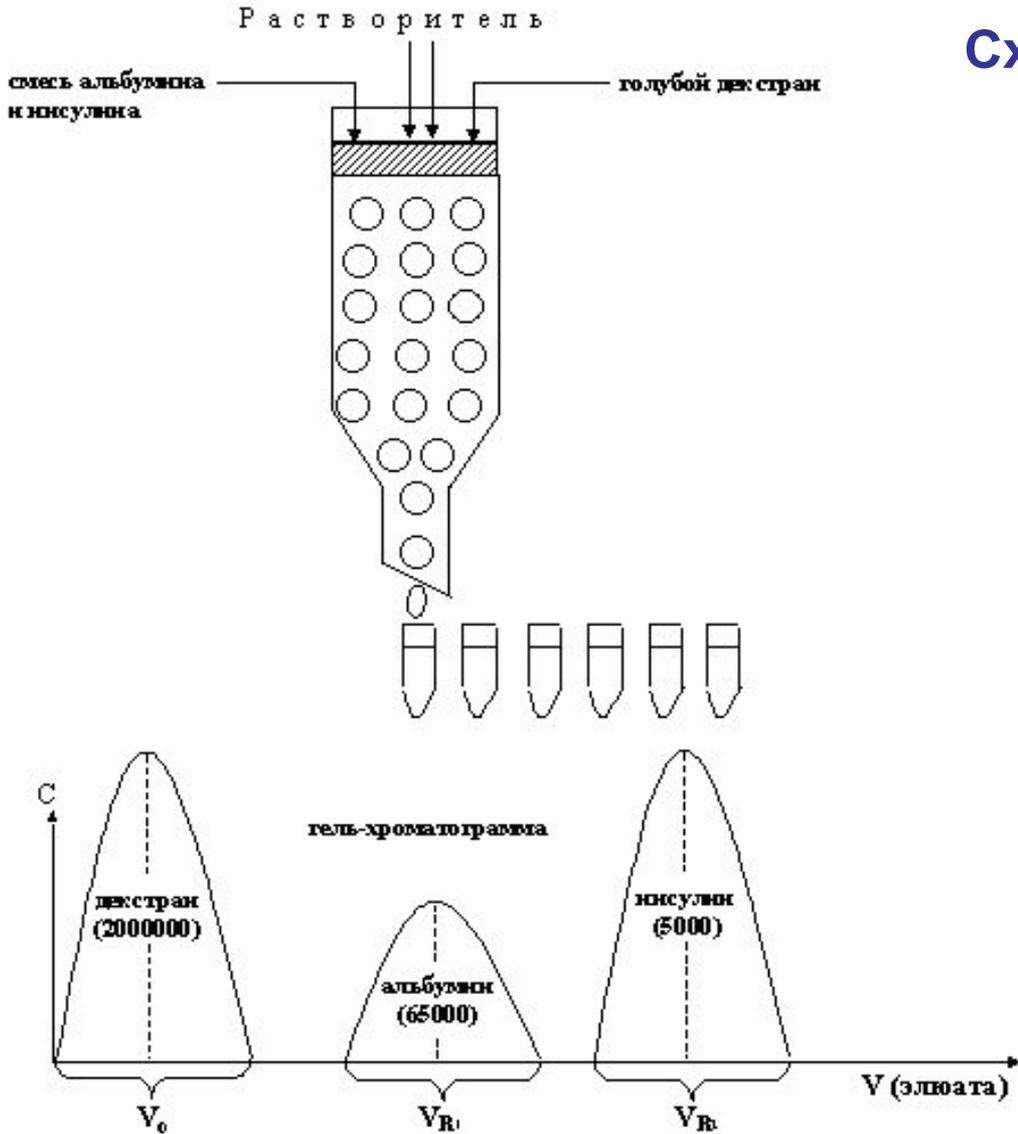


Схема гель-хроматографии:

- 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.**

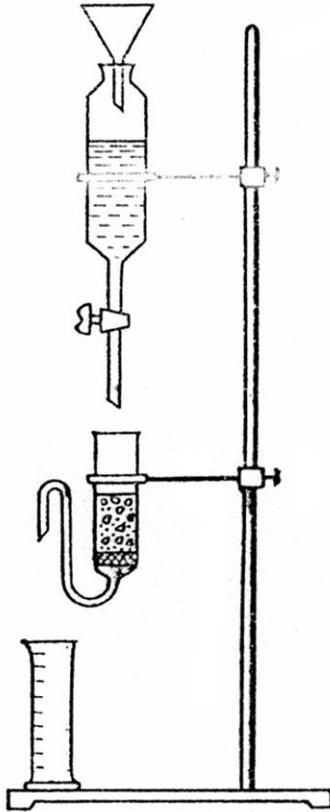
**Принцип афинной хроматографии в сочетании с абсорбцией используется в марлевых повязках**

**Современные активные медицинские сорбенты можно разделить на четыре группы:**

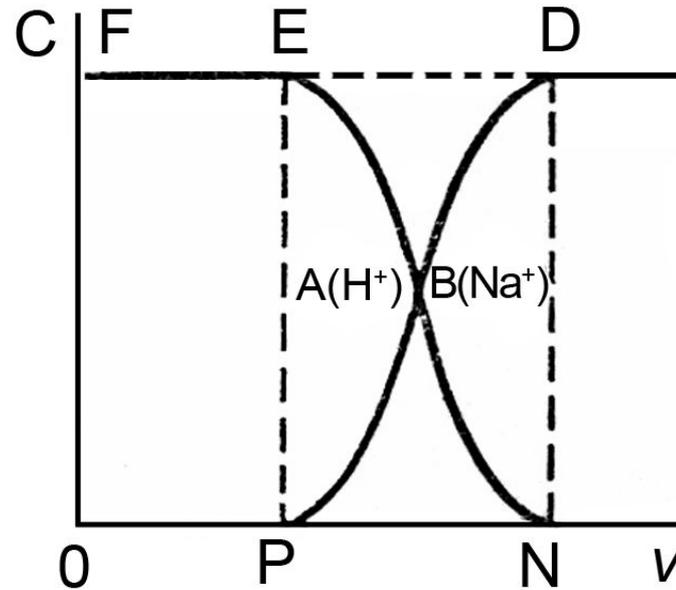
- 1. Дренирующие сорбенты** - обеспечивают отток раневого отделяемого и микрофлоры со дна раны;
- 2. Биологически активные сорбенты** – содержат иммобилизованные в их структуре лекарственные вещества;
- 3. Избирательные сорбенты** - необратимо адсорбируют микрофлору в пористой структуре;
- 4. Комбинированные 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  $Na^+$



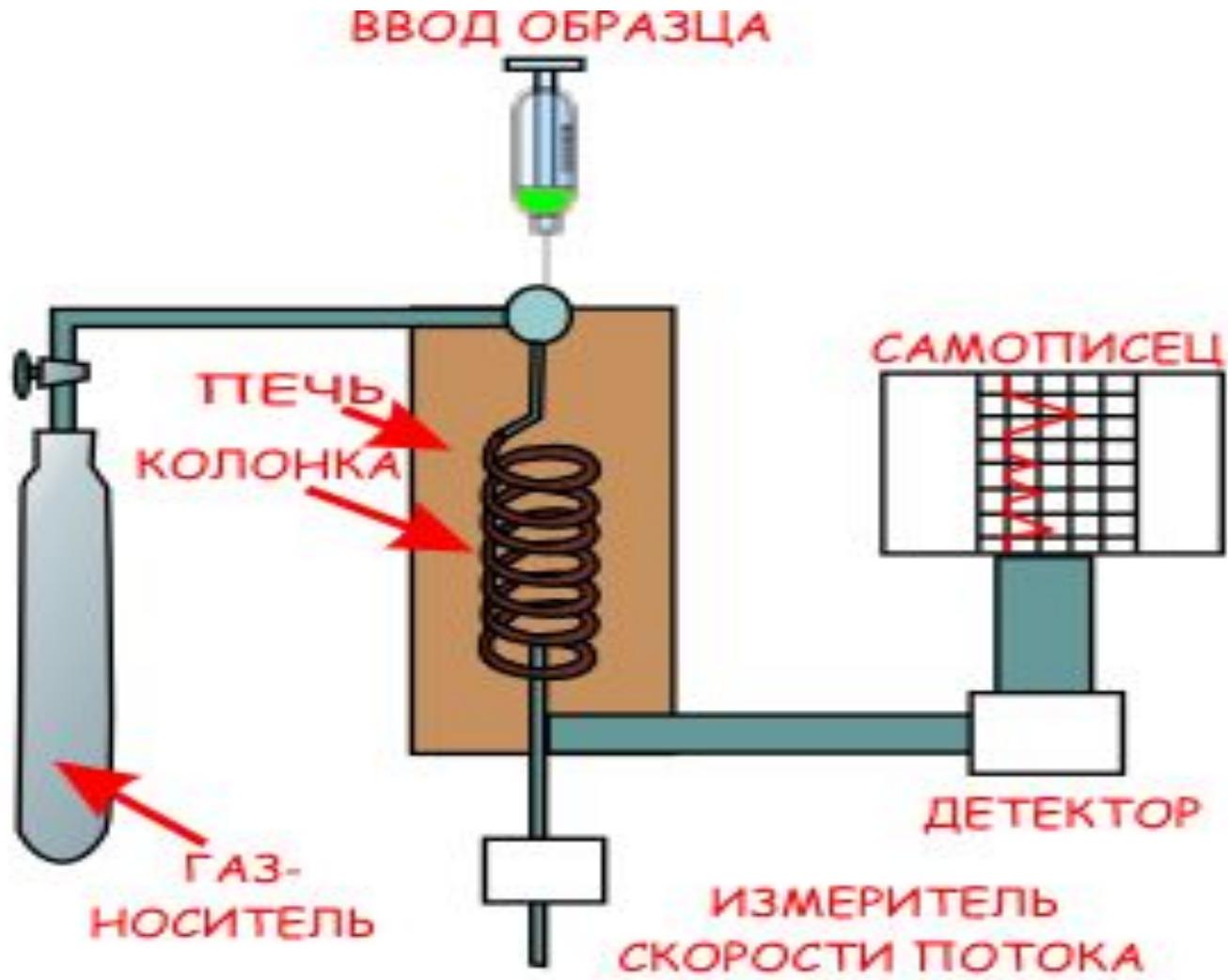
## Уравнение Б.П.Никольского:

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

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.

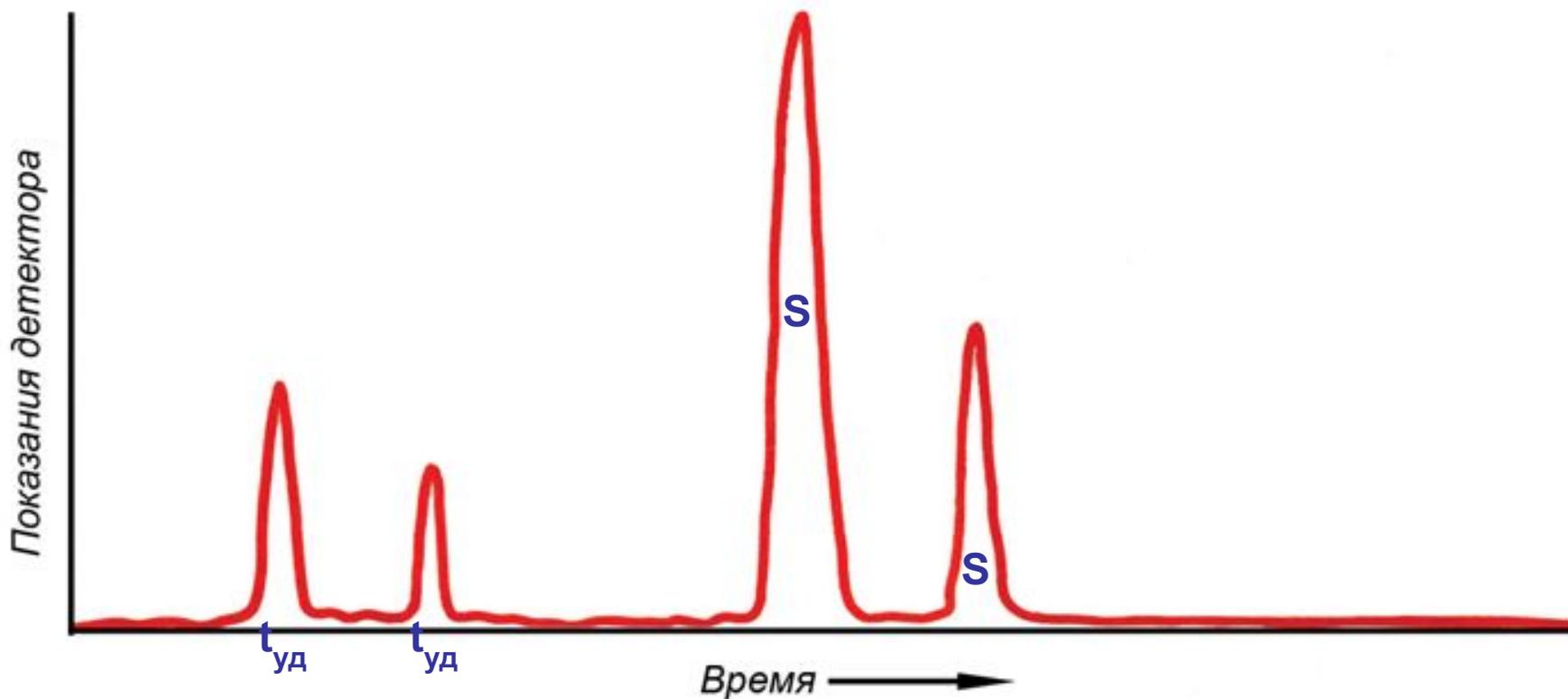
## 6. Газо-адсорбционная хроматография



## Степень разделения зависит от:

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

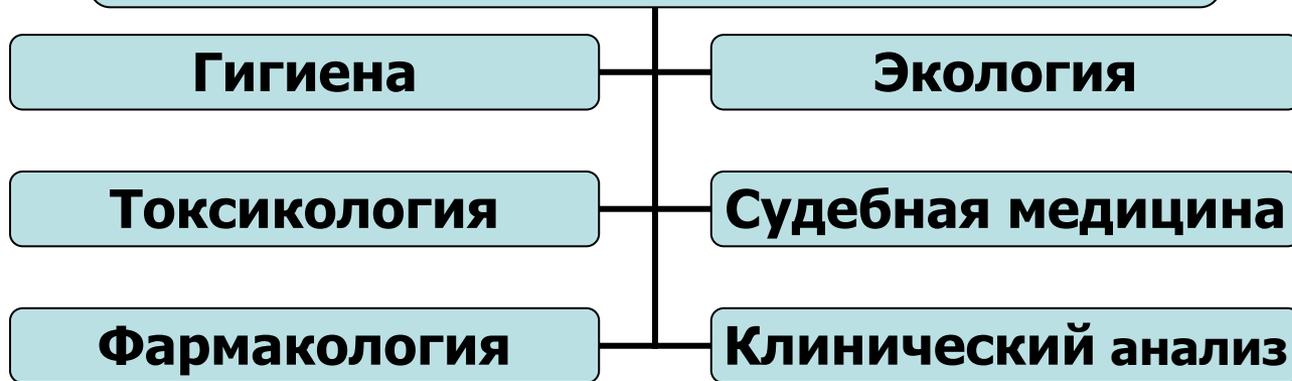
Типичная запись показаний прибора при хроматографическом разделении газов.



Первыми из колонки выходят газы, которые адсорбируются хуже.

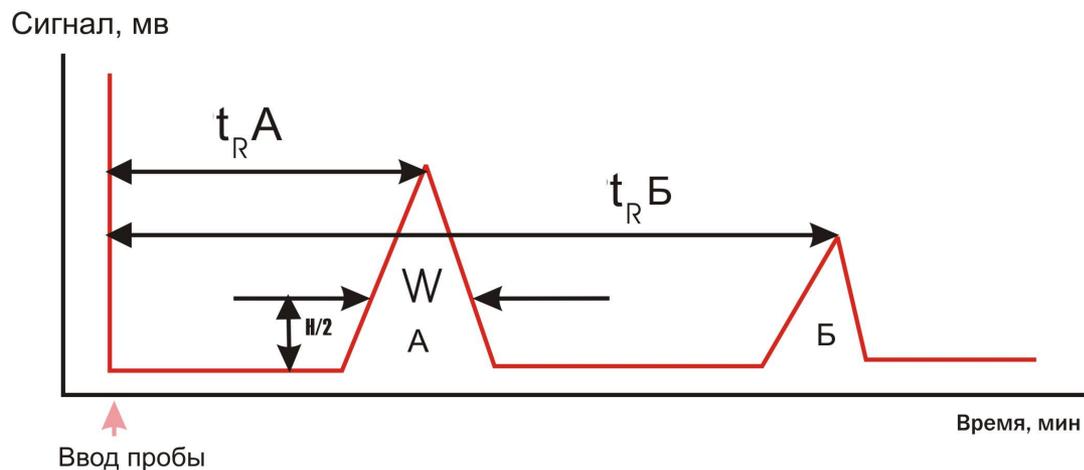
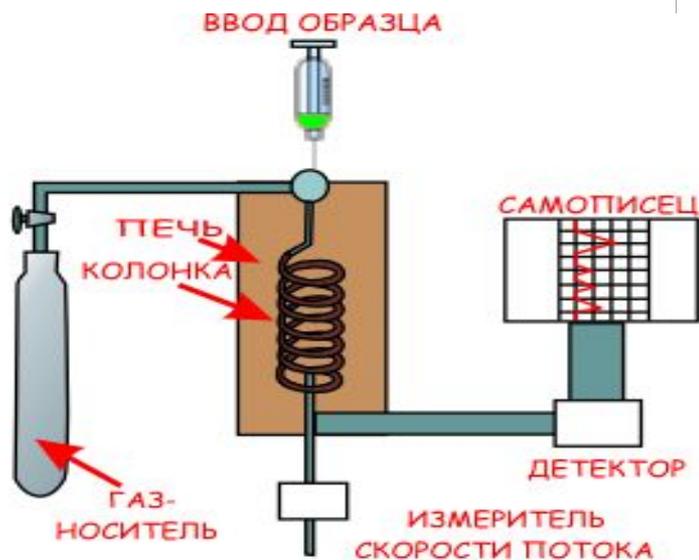
$t_{уд}$  – время удерживания - качественная характеристика;  
S - площадь пика - количественная характеристика.

# Газовая хроматография



## 7. Газо-жидкостная хроматография

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



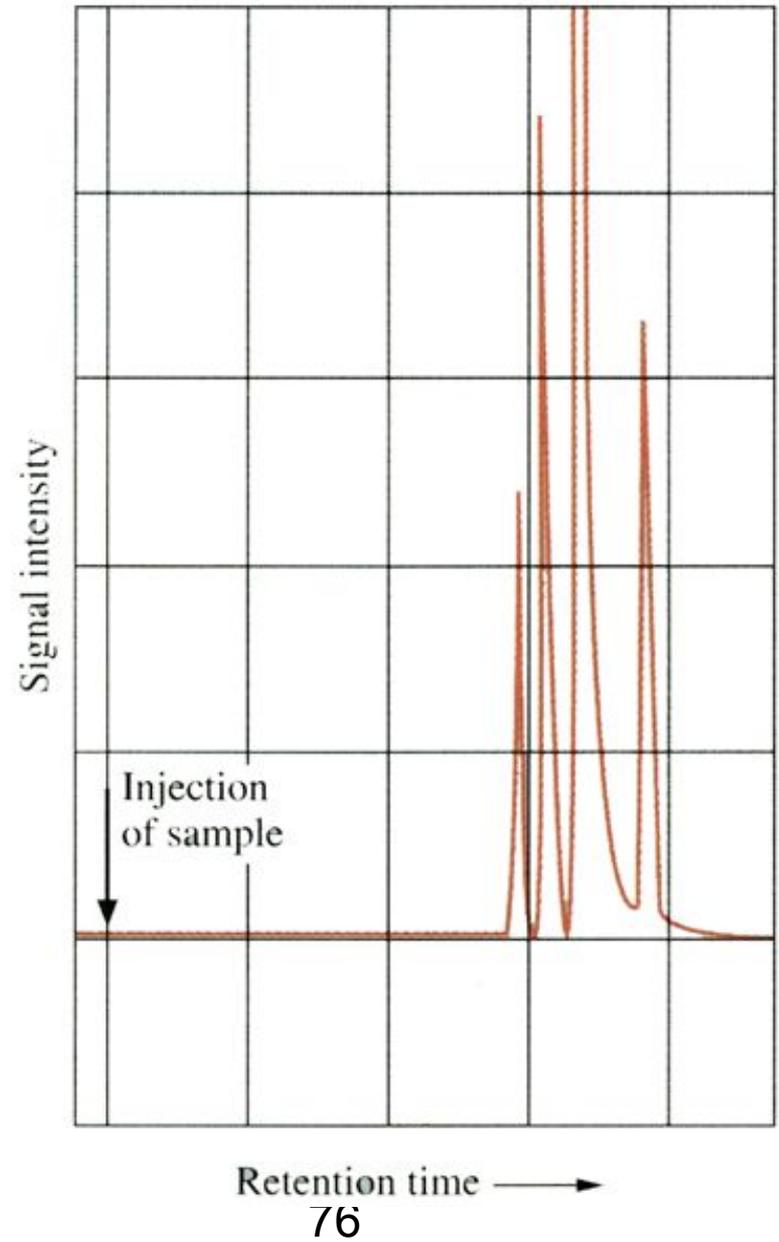
**Первыми из колонки выходят плохо растворимые вещества**

**Хроматограмма смеси изомерных ксилолов.**

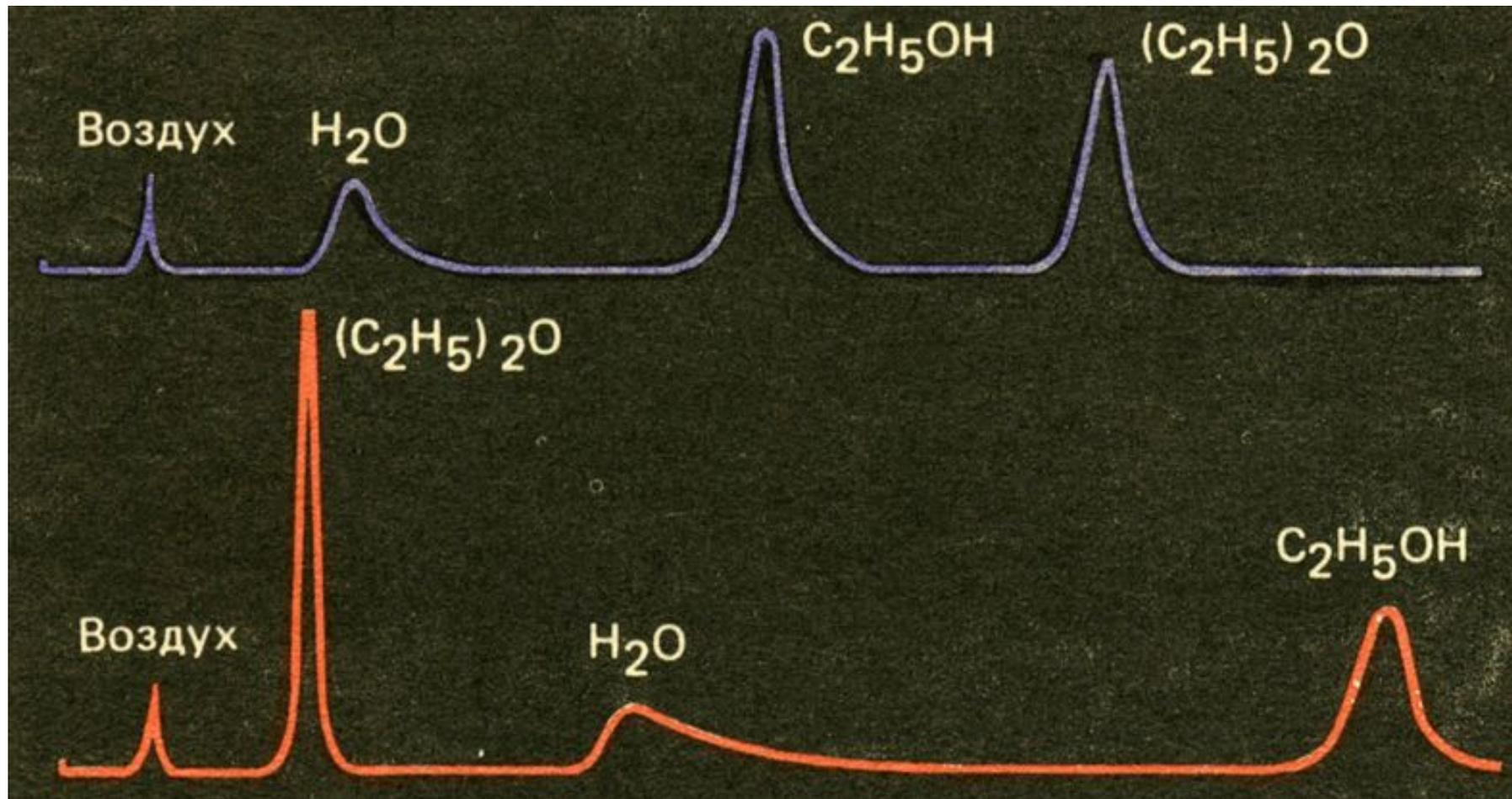
**Разделение великолепное: 75**

**Пики, соответствующие изомерам, далеко отстоят друг от друга.**

# Газо-жидкостная хроматограмма



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



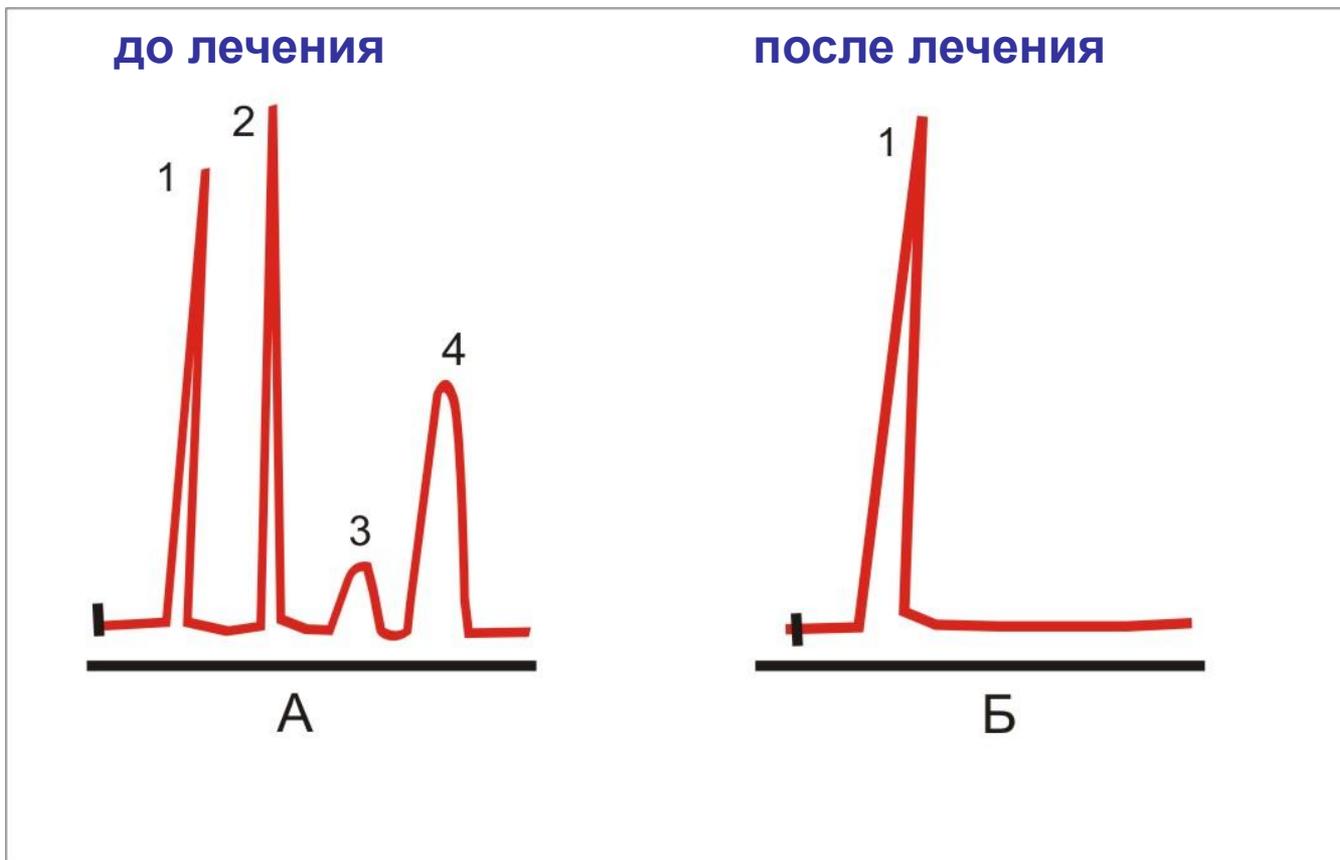
# Применение хроматографии

## 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:

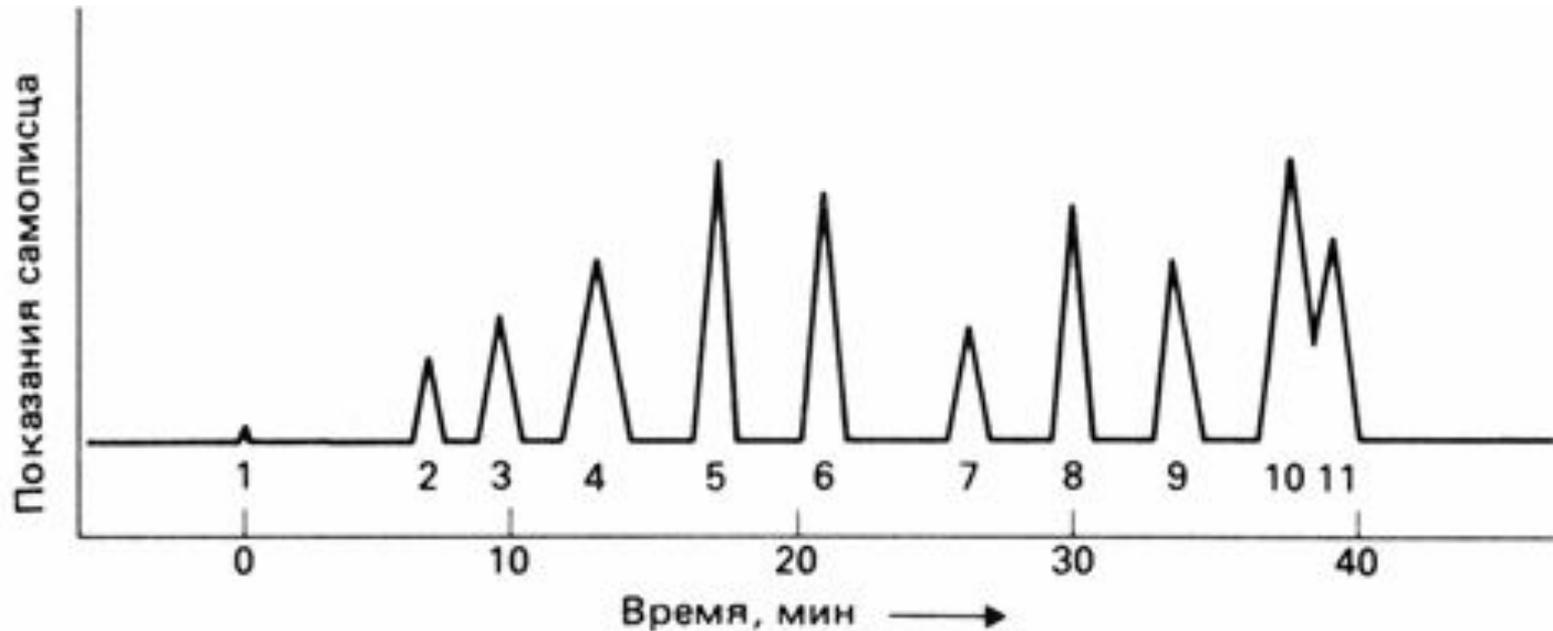


Кислоты:

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**

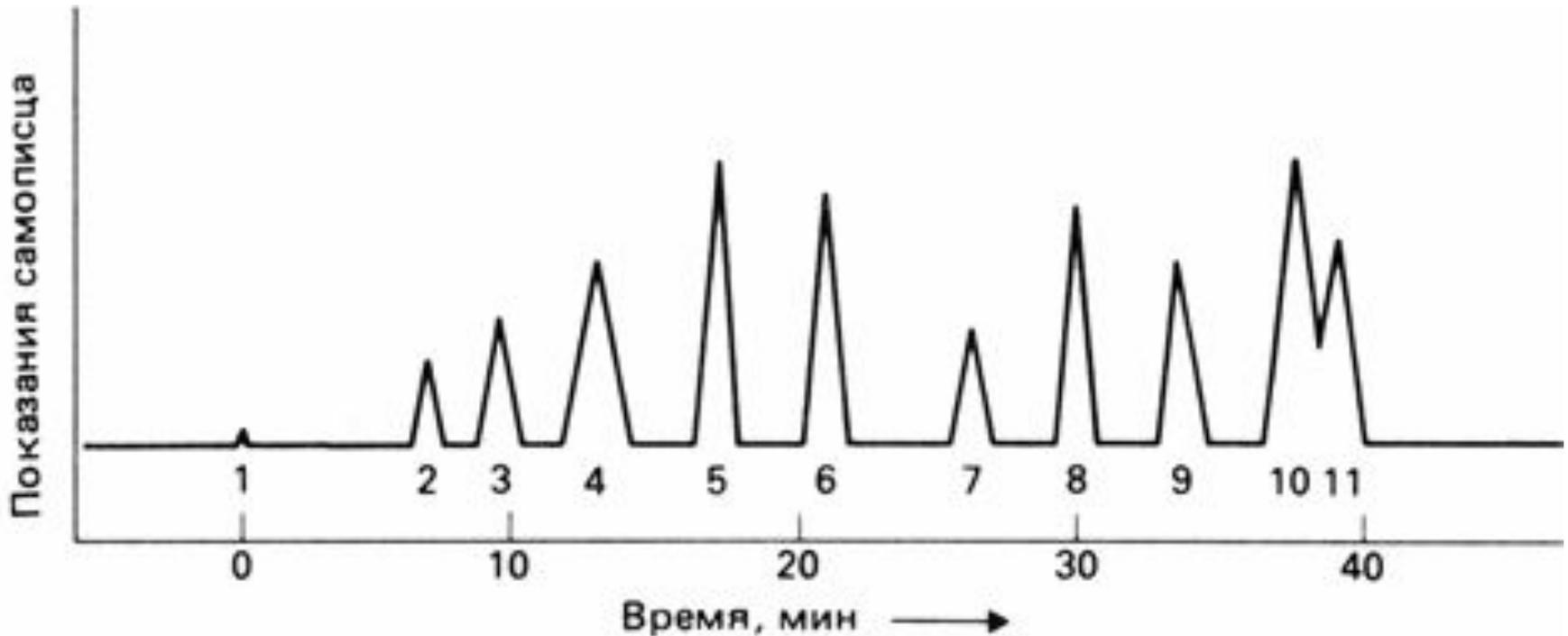
**АНТИБИОТИКОВ**

**ГОРМОНОВ**

**ФЕРМЕНТОВ**

#### 4. В пищевой и парфюмерной промышленности

Определяется состав эфиров и масел в продуктах



## **5. При борьбе с воздушным терроризмом.**



**Спасибо за внимание!**