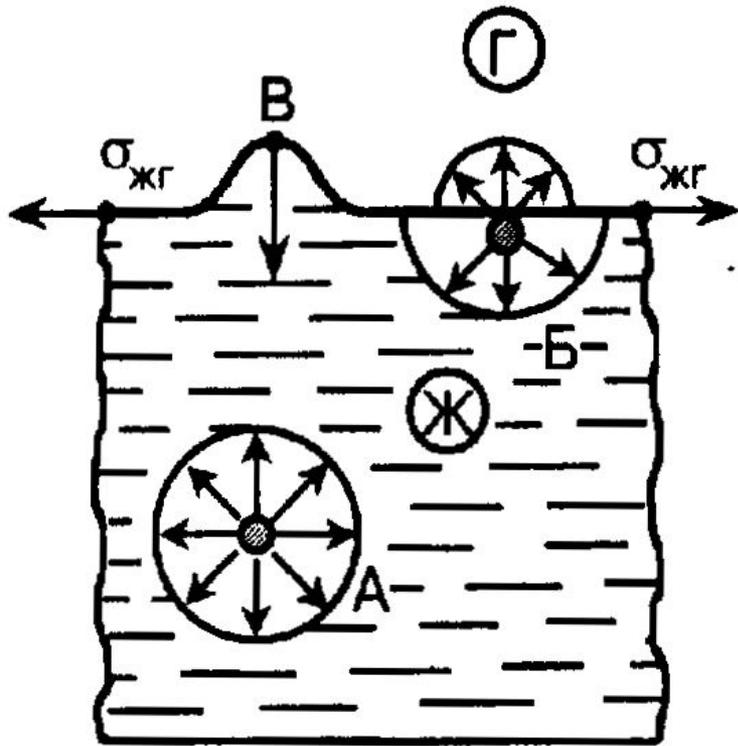


Кафедра химии



Тема лекции:
Адсорбция. Хроматография

Поверхностные явления



А - молекула в
объеме

Б - молекула на
поверхности

В — молекула на
гребне

Поверхностные явления

- ✓ На поверхностный слой молекул действует сила, направленная вглубь объема. Она называется поверхностным натяжением (σ).
- ✓ Под действием этой силы поверхность раздела **Ж/Г** становится предельно гладкой и сокращается до минимума. Поверхность жидкости эквипотенциальна в спокойном состоянии.
- ✓ Любая поверхность имеет избыточную свободную поверхностную энергию (**СПЭ**)

Величины коэффициента поверхностного натяжения (Ж/Ж, Ж/Т)

Вещество	$\sigma \times 10^3 (20^\circ\text{C}), \text{ н/м}$
Гексан	17,2
Масляная кислота	26,5
Сыворотка крови	46-47
Вода	72,5
Ртуть	480,3
Алмаз	11400 (расчет)

СПЭ в биологии и медицине

- Полная альвеолярная поверхность легких при вдохе равна 70—80 м², что примерно в 40 раз больше наружной поверхности тела.
- Суммарная поверхность эритроцитов, контактирующих со всеми альвеолами в течение 1 мин – 3750 м².
- В печени суммарная площадь внутренней митохондриальной мембраны составляет 40м² на 1 г белка.

Большая удельная поверхность органов и тканей необходима для активного обмена веществ: он происходит лишь в том случае, когда уменьшается СПЭ.

Расчет и определение СПЭ

$$\text{СПЭ} = \sigma \times V$$

коэффициент
поверхностного
натяжения (Дж/м² , н/м)

площадь (м²)

$\sigma \rightarrow \min, V = \text{const}$

$V \rightarrow \min, \sigma = \text{const}$

Адсорбция



Образование
сферических капель

Укрупнение частиц
(коагуляция)

Идеально гладкая жидкая
поверхность.

Демонстрационный опыт

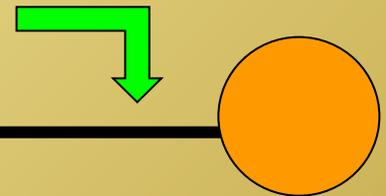
масляная кислота

26,5

$\sigma \times 10^3$ н/м

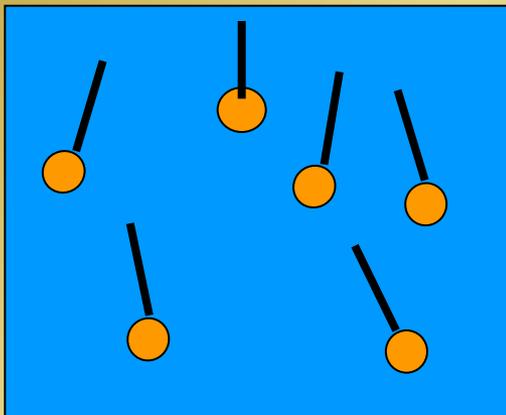


Гидрофобный хвост



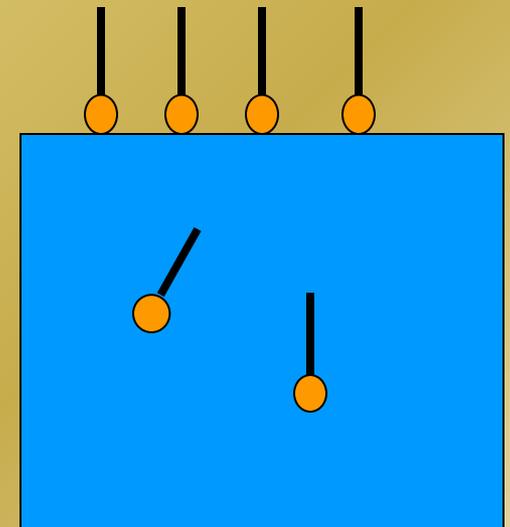
Гидрофильная
головка

вода
72,5



Начальное
состояние

Равновесное
состояние



Основные термины

- **Адсорбция** – самопроизвольный процесс накопления вещества на поверхности раздела фаз.
- **Адсорбент** – вещество, на котором происходит адсорбция.
- Вещество, молекулы которого могут адсорбироваться, называется **адсорбтивом**, а уже адсорбированные молекулы – **адсорбатом**.
- **Абсорбция** – процесс поглощения одного вещества всем объемом другого, а не только его поверхностью.
- **Сорбция** – любой процесс поглощения вещества (как адсорбция, так и абсорбция).

Адсорбция

□ Процесс самопроизвольный

$$\Delta G < 0 \quad \Delta S < 0 \quad \Delta H < 0$$

□ Процесс избирательный

□ $E_{\text{активации}}$ мала, $V_{\text{адсорбции}}$ высокая

Первые исследования в области адсорбции – **Т.Е. Ловиц** (1757-1804)

Предложил использовать уголь для очистки спирта от сивушных масел и для дезодорации воздуха.

Поверхность раздела таблетки активированного угля равна 125 м^2

Расчет адсорбции

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_p)V}{B} \frac{\text{моль}}{\text{см}^2} \quad \Gamma = \frac{(C_0 - C_p)V}{m} \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$$

Г (гамма) - адсорбция,

C₀ – начальная концентрация адсорбтива, моль/л;

C_p – равновесная концентрация адсорбтива, моль/л;

V – объем раствора, л или м³.

B – площадь адсорбента, см² или м²

m – масса адсорбента, г или кг

Адсорбция в медицинской практике

**Физиотерапевтические процедуры –
ванны, аппликации, обертывания**

**Энтеросорбция – удаление
ядовитых веществ и газов
из желудочно-кишечного тракта**

**Гемосорбция – удаление
ядовитых веществ из кровяного русла**

**Мази, эмульсии, присыпки
при лечении кожных заболеваний**

Уравнения адсорбции

$\Gamma = f(\text{природа адсорбента/адсорбтива, } C(P), T)$

□ Уравнение Гиббса
(универсальное)

Изотермы ($T = \text{const}$) адсорбции для твердых адсорбентов

□ Уравнение
Лэнгмюра

□ Уравнение
Фрейндлиха

Уравнение Гиббса

$$\Gamma = -\frac{C_p}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \approx -\frac{C_p}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$$

1. $\Delta C > 0; \Delta\sigma >$

$\Gamma < 0$ (отрицательная адсорбция)

$C_{\text{адсорбата на поверхности}} < C_{\text{адсорбтива в объеме}}$

2. $\Delta C > 0; \Delta\sigma <$

$\Gamma > 0$ (положительная адсорбция)

$C_{\text{адсорбата на поверхности}} > C_{\text{адсорбтива в объеме}}$

Вещества, вызывающие отрицательную адсорбцию, называются
поверхностно-инактивными веществами (ПИАВ)

Для воды:

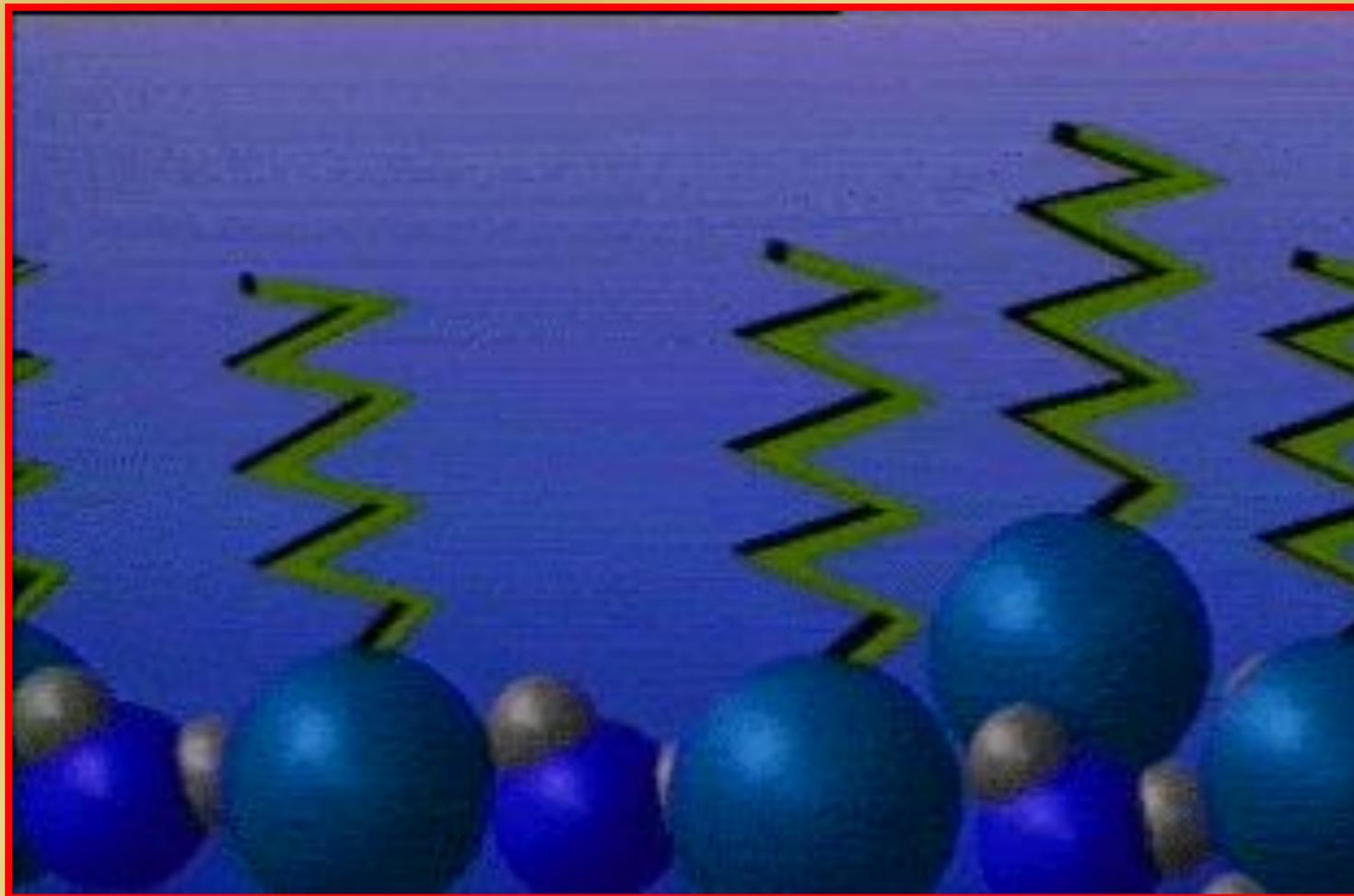
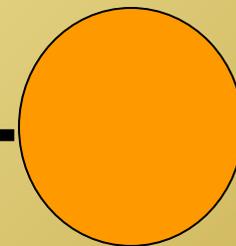
**неорганические соединения:
кислоты, основания, соли.**

Вещества, вызывающие положительную адсорбцию, называются
поверхностно-активными веществами (ПАВ)

ПАВ

$C_{10} - C_{18}$

Полярные
органические молекулы



ПАВ

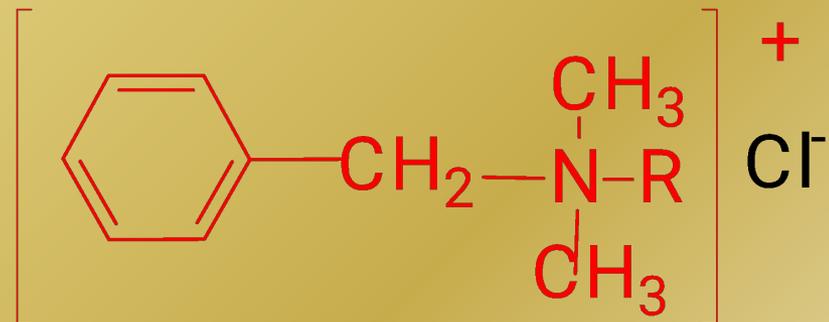
Анионактивные ПАВ



Катионактивные ПАВ

Соли аммония и пиридиния

роккол



Неионногенные мыла



Применение ПАВ в медицине

- Моющие средства;
- бактерицидные препараты (катионактивные ПАВ);
- эмульгаторы при стабилизации эмульсий для внутривенного применения;
- стабилизаторы лекарственных суспензий;

Хроматография

Метод разделения, анализа и физико-химического исследования веществ, основанный на распределении компонентов смеси между двумя фазами.

Первооткрыватель: М.С. Цвет (1903)

НФ Первая фаза – неподвижная, с большой поверхностью раздела.

ПФ Вторая фаза (элюент) – подвижная, фильтрующаяся через первую.

«Ни одно другое открытие не имело такого влияния и не расширило в такой степени область исследования химика-органика, как хроматографический анализ. Только благодаря этому методу удалось достигнуть такого быстрого и значительного прогресса в исследовании природных веществ».

П. Карер (Нобелевская премия за цикл работ по химии каротиноидов, 1932).

Работы, удостоенные Нобелевской премии, в которых применение хроматографических методов сыграло важную роль

Год	Авторы	Тема
1955	В. Дю-Виньо	Работы по гипофизным гормонам
1958	Ф. Сэнгер	Структура инсулина
1961	М. Келвин	Работы по химизму фотосинтеза
1970	Б. Катц, У. Фон Эйлер, Д. Аксельрод	Изучение медиаторных веществ в синапсе
1972	Р. Портер, Г. Эдельман	Исследования структуры антител

Типы хроматографии

Адсорбционная хроматография

Разделение совершается благодаря разной адсорбционной активности компонентов.

НФ

мелкодисперсный инертный адсорбент
(Al_2O_3 , SiO_2 , CaCO_3 , полисахариды)

ПФ

жидкость, газ

Распределительная хроматография

Разделение совершается благодаря разной растворимости компонентов в разных средах.

НФ

жидкость на носителе
(носитель – бумага, твердый адсорбент)

ПФ

жидкость, газ

Типы хроматографии

Биоспецифическая (аффинная) хроматография

Разделение совершается благодаря разной биологической активности компонентов.

НФ

биологически активное вещество на носителе
(носитель – бумага, твердый адсорбент)

ПФ

водные буферные растворы

Виды хроматографии

(по геометрии сорбционного слоя
и задачам исследования)

- Колоночная хроматография:
- препаративная;
- аналитическая (информационная).
- Плоскослойная хроматография:
- тонкослойная (ТСХ);
- бумажная (БХ).

Плоскослойная хроматография также может
быть и препаративной и аналитической

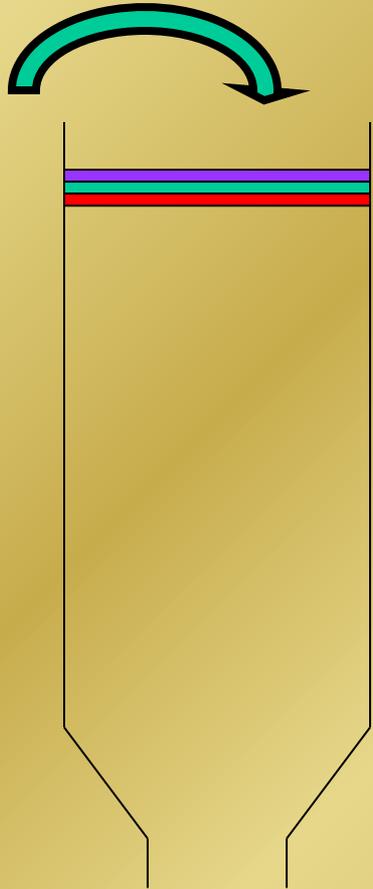
Преимущества хроматографии

- Быстрота выполнения анализа
- Высокая чувствительность (до 10^{-8} %)
- Отсутствие химических превращений анализируемого вещества

Иногда хроматография – единственный метод разделения смеси и выделения чистого вещества

Колоночная адсорбционная хроматография

Цвет (1903)



Смесь:
экстракт из
зеленых листьев

НФ: мел

ПФ:
петролейный
эфир

Разделяемая смесь

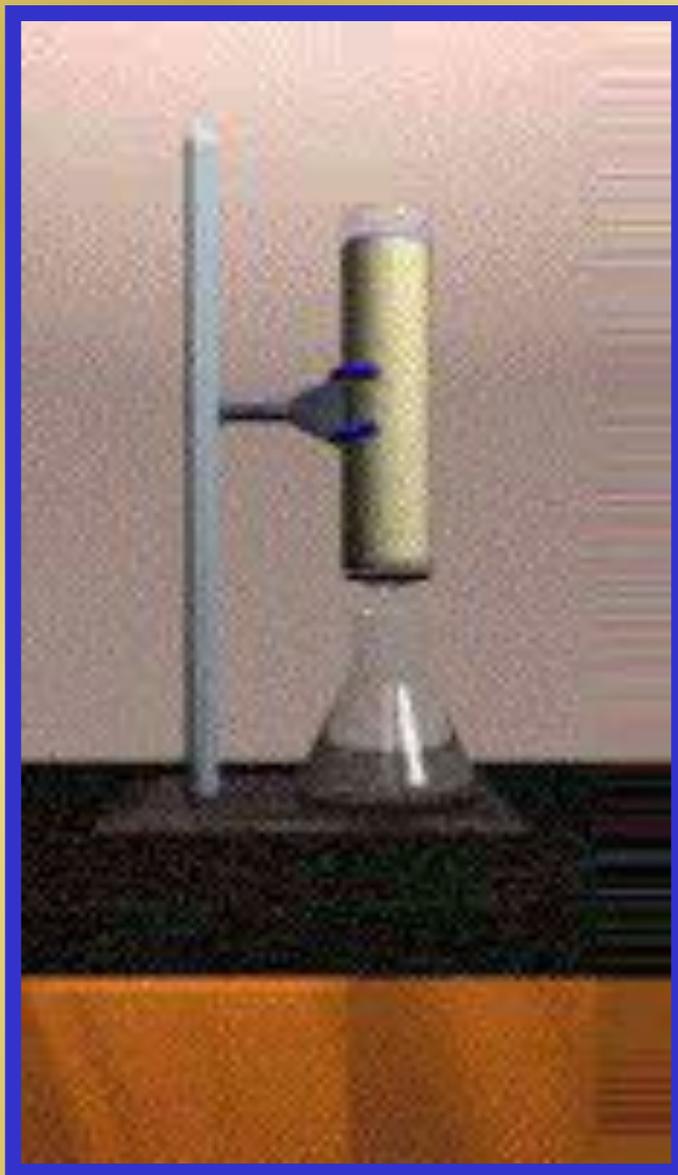
$$\Gamma_A > \Gamma_B > \Gamma_C$$



Непроявленная ХГ

Проявленная ХГ

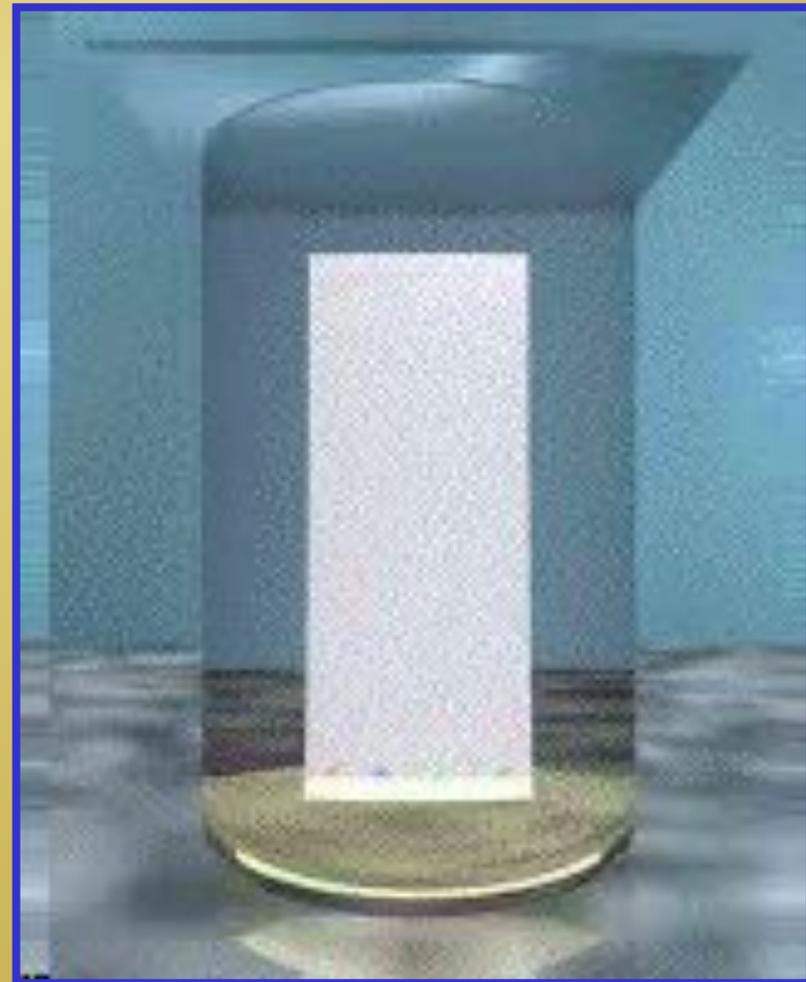
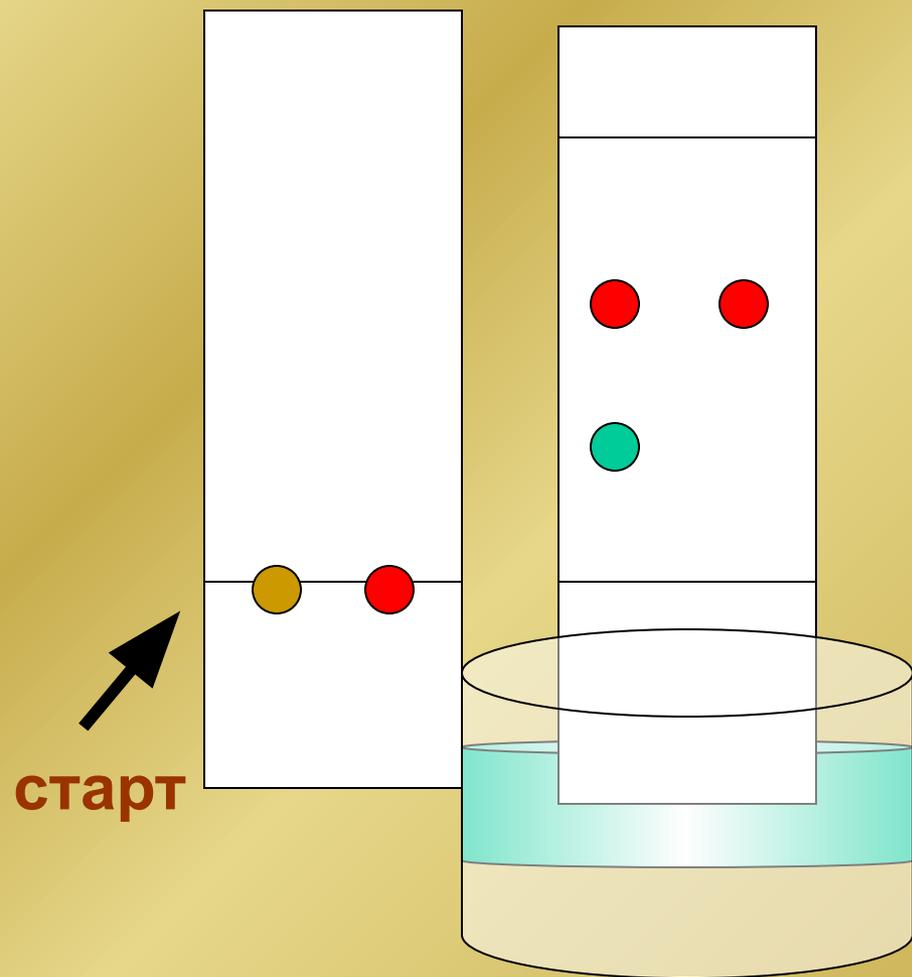
Колоночная адсорбционная хроматография



Тонкослойная хроматография

Адсорбент: окись алюминия, силикагель

Носитель: алюминиевая фольга, полимер



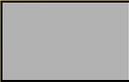
Распределительная хроматография

основана на различии в растворимости компонентов в двух несмешивающихся фазах

- **Неподвижная фаза: жидкость на носителе.**
- **Носитель:**
 - бумага (бумажная хроматография);
 - твердый адсорбент (газо-жидкостная хроматография, ГЖХ);
 - жидкость (жидко-жидкофазная хроматография).
- **Подвижная фаза: газ, жидкость**

Экстракция

Извлечение компонента из смеси с помощью избирательного растворения

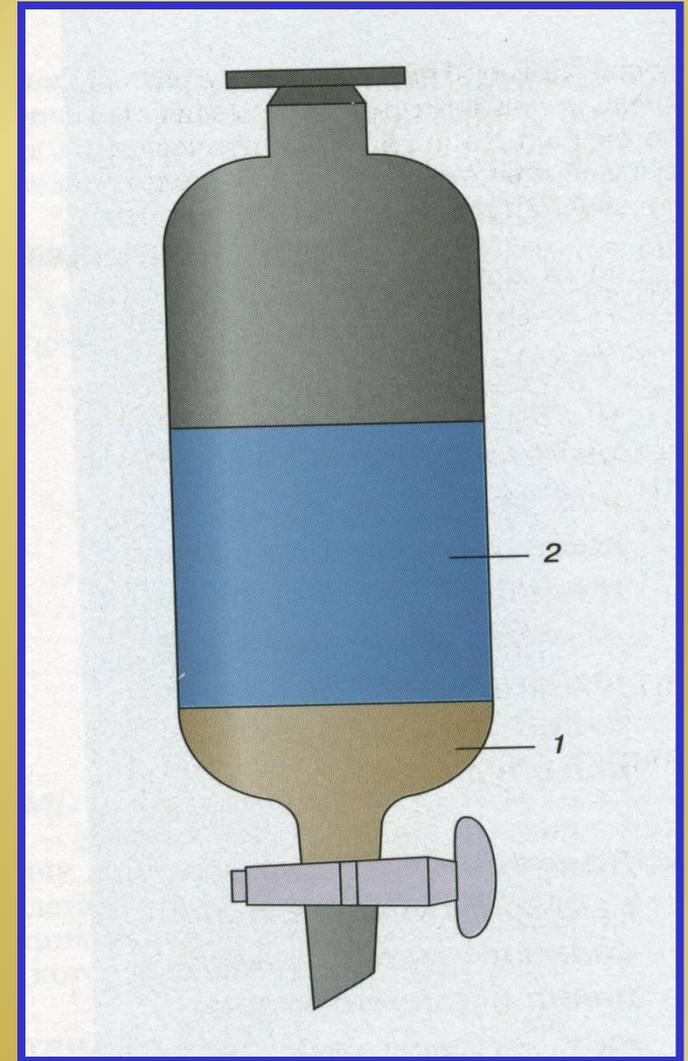
 Органический растворитель

 Вода

$$D = \frac{C_{орг}}{C_{водн}},$$

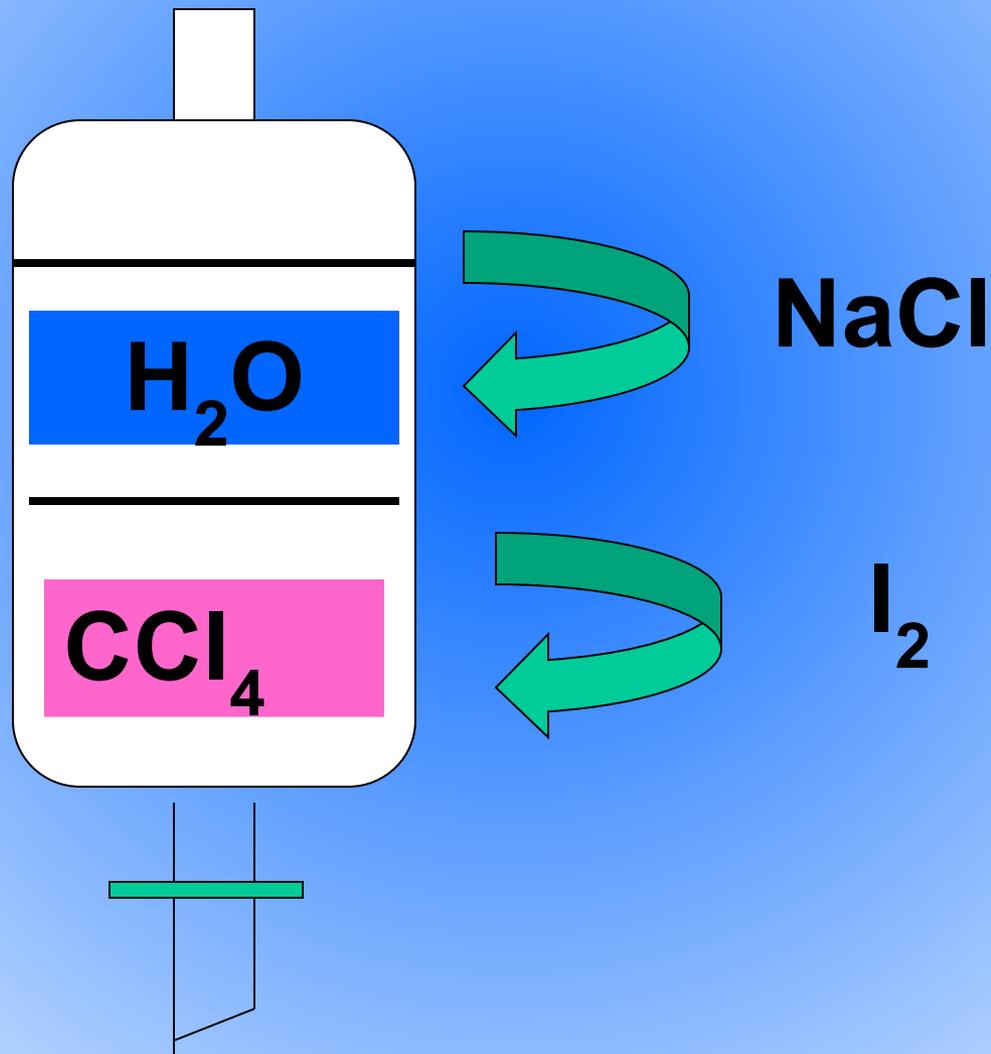
D - коэффициент распределения,

$C_{орг}$, $C_{водн}$ - концентрация вещества в органической и водной фазах.

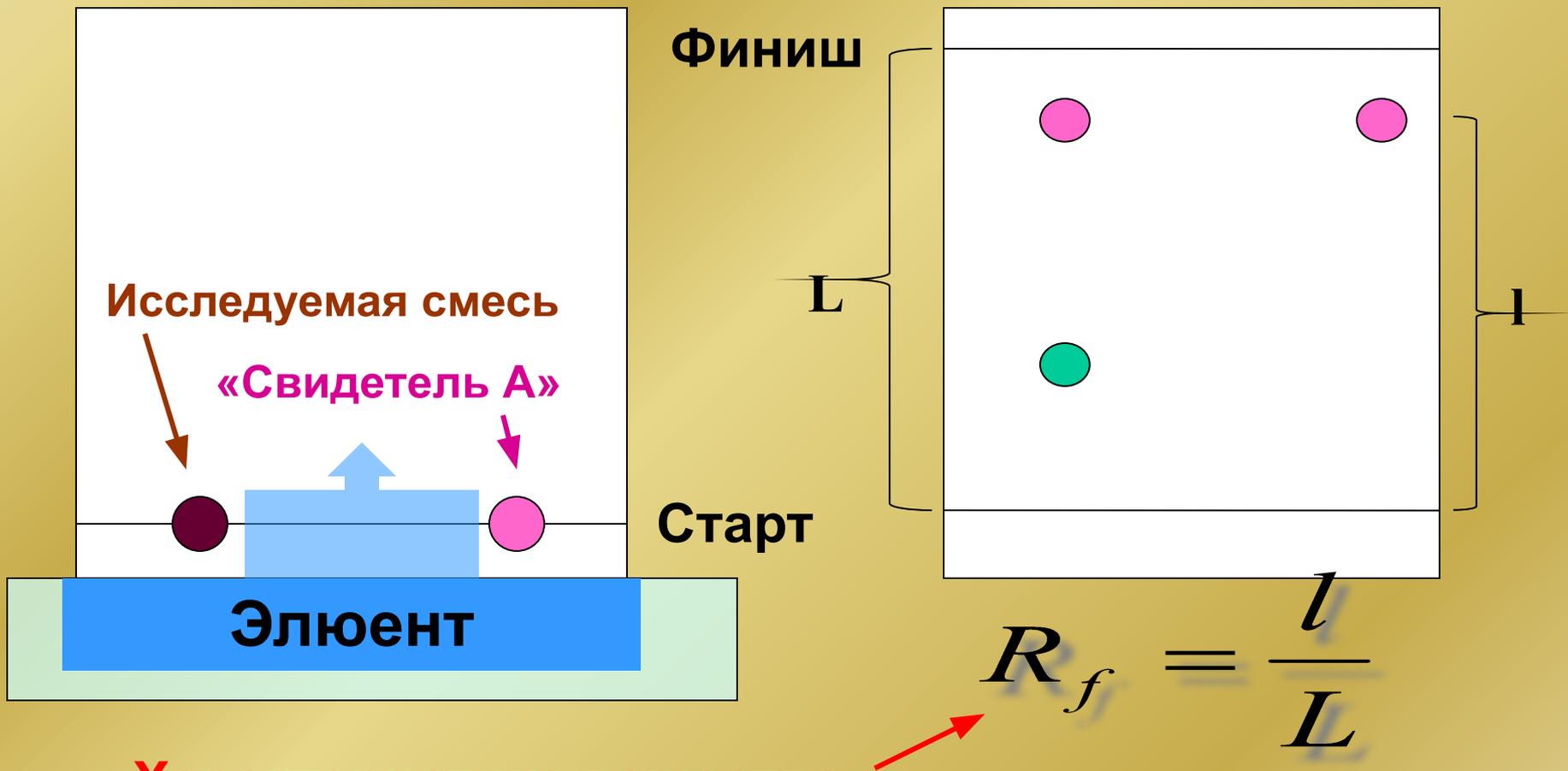


Делительная воронка

Задача: разделить смесь NaCl и I₂ методом экстракции.



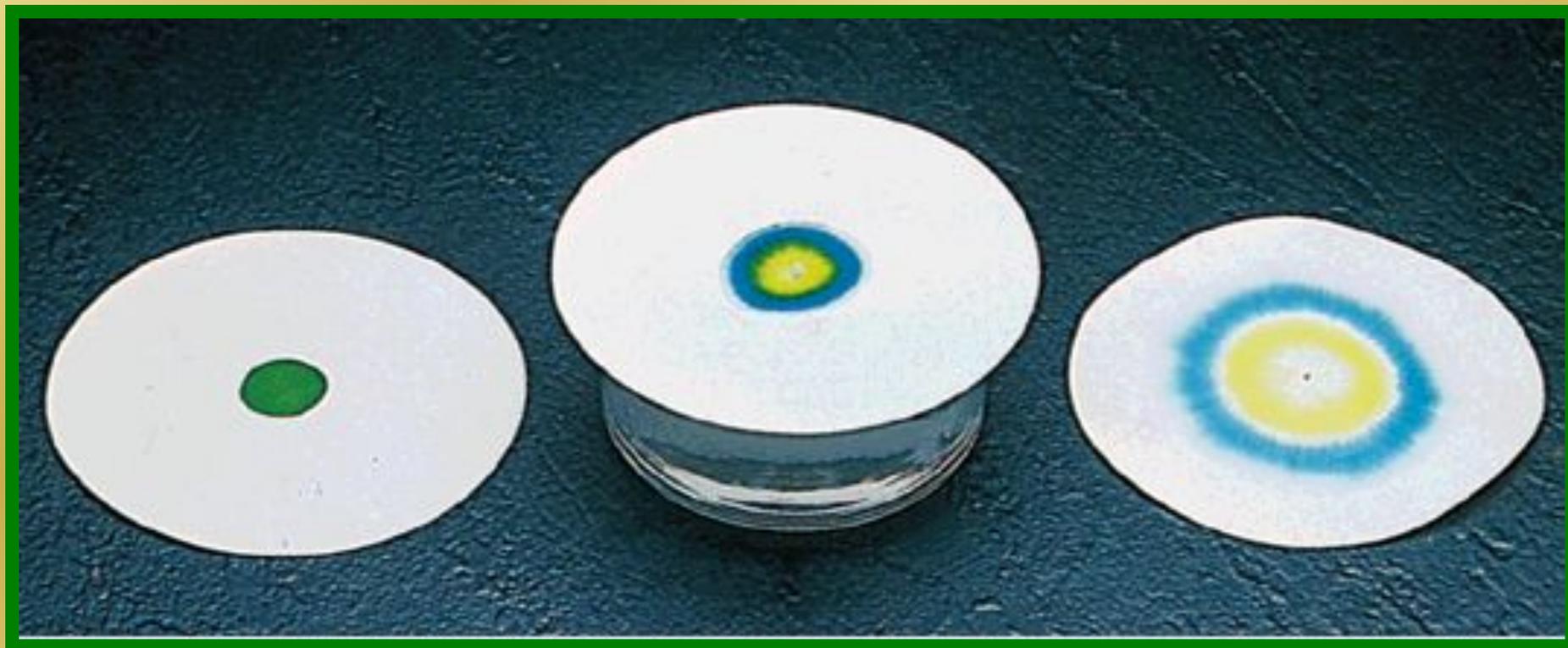
Бумажная хроматография



Характеристика вещества
(точность – до 0,01; обязательно указание элюента)

Пример грамотной записи: R_f 0,45 (вода)

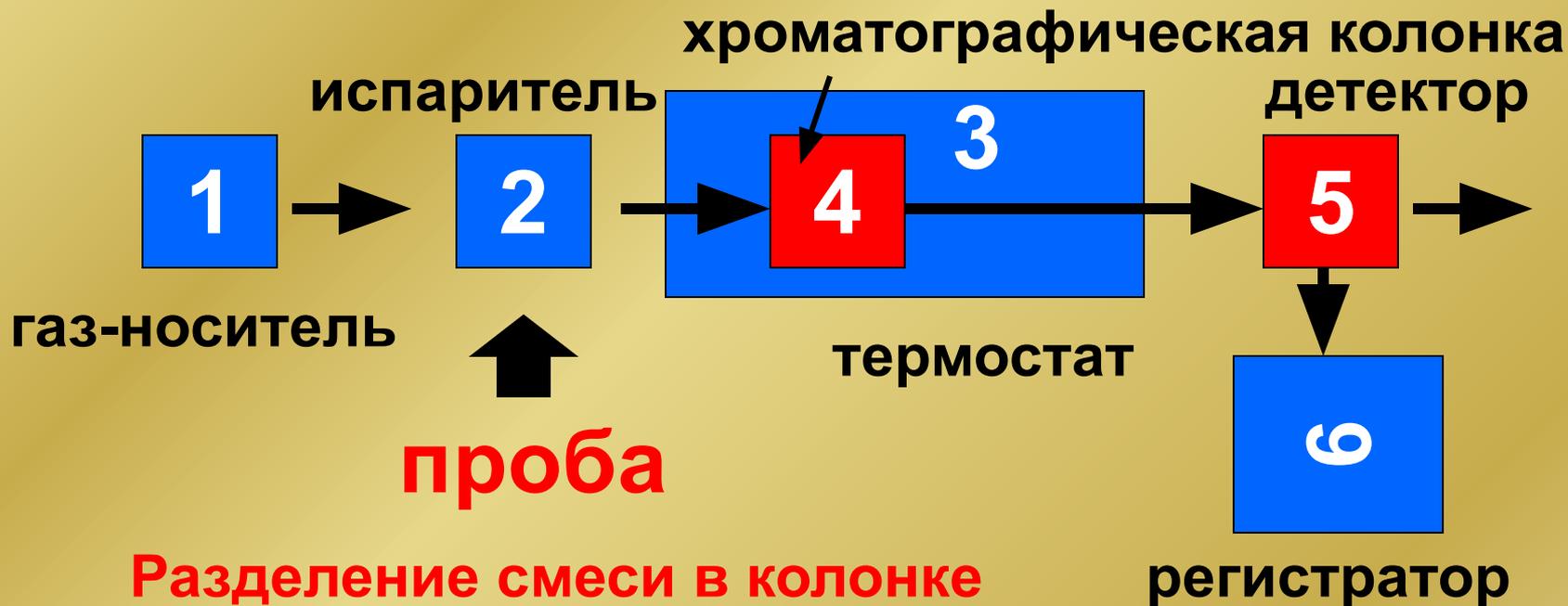
Круговая бумажная хроматография



Газо-жидкостная хроматография (ГЖХ)

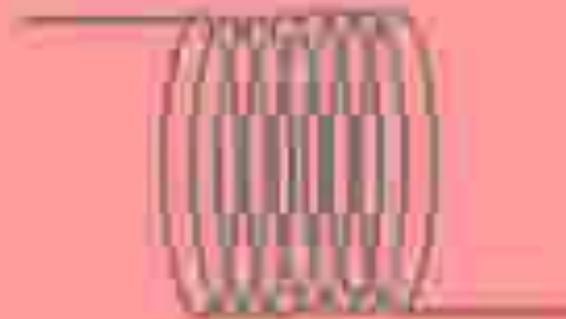
НФ: жидкость на адсорбенте

ПФ: газ-носитель (N_2 , He)



Газо-жидкостная хроматография (ГЖХ)

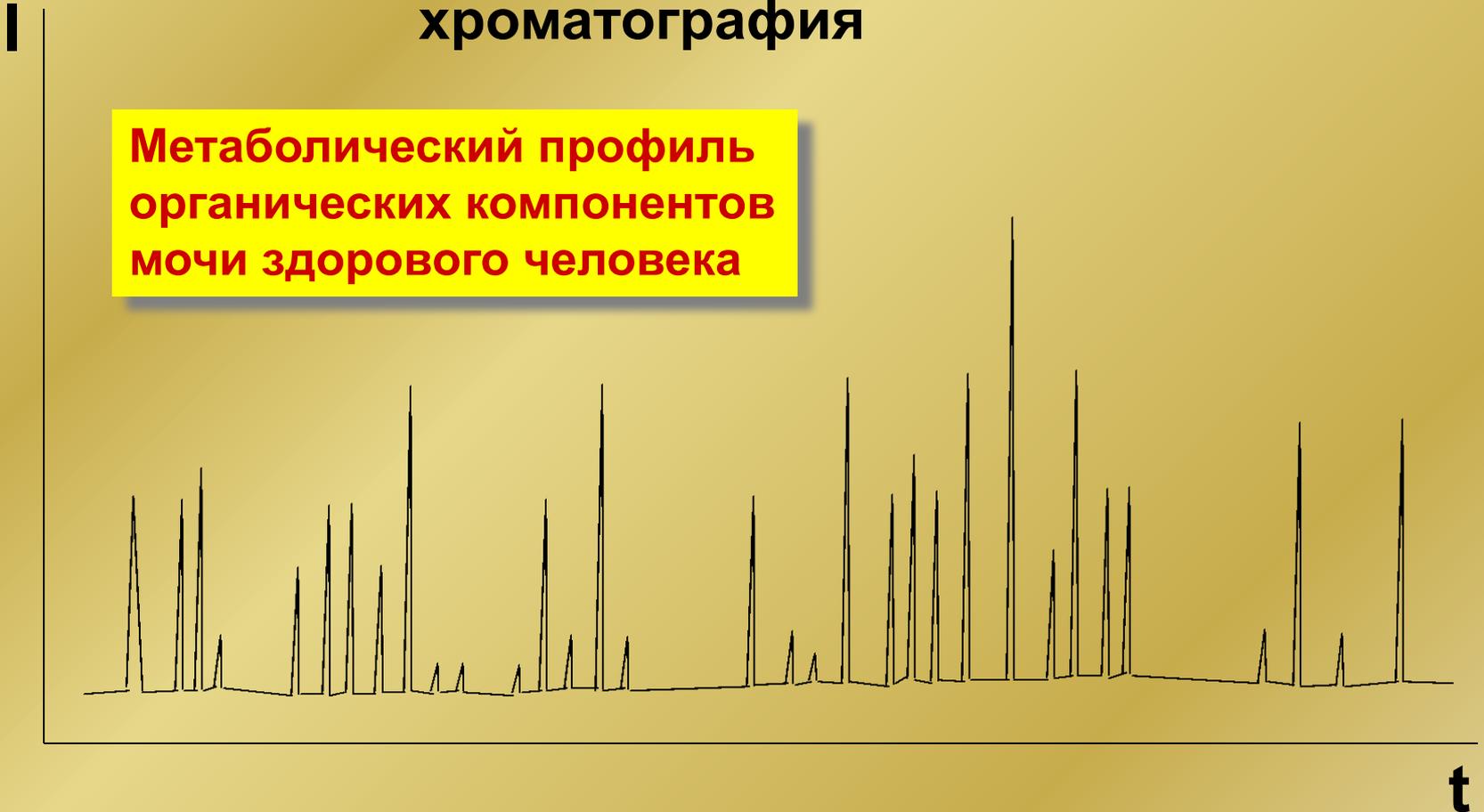
Gas Chromatography



Возможности современных методов химического анализа в медицине

Высокоэффективная газожидкостная хроматография

Метаболический профиль органических компонентов мочи здорового человека



Возможности современных методов химического анализа в медицине

Анализ пробы воздуха
(проба взята на Пироговской
набережной)



1 - 1,2,3-триметилбензол

3 - 1,2,4-триметилбензол

5 - м,п-диметилтолуол

8 - п-ксилол

9 - м-ксилол

11 - этилбензол

12 - нонан

13 - толуол

14 - н-октан

15 - н-гептан

16 - 3-метилгексан

17 - 2-метилгексан

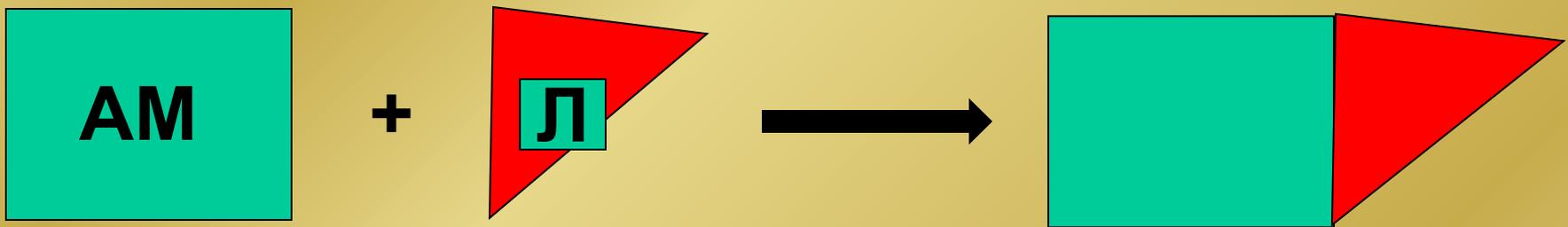
18 - н-гексан

19 - 2-метилпентан

20 - н-пентан

Биоспецифическая (аффинная) хроматография

1. Иммуобилизация лиганда

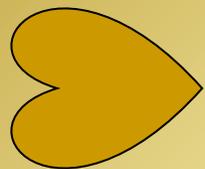


АМ – агарозная матрица

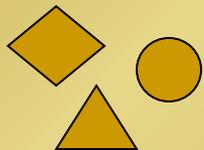
Л – биологически активный лиганд

Биоспецифическая (аффинная) хроматография

2. Адсорбция



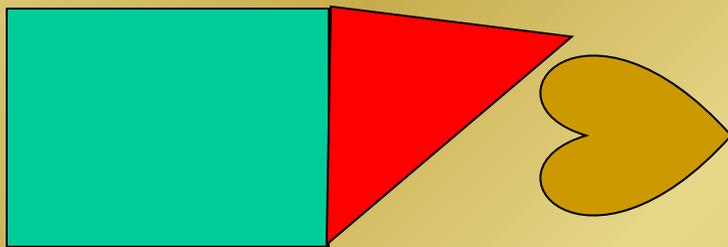
Биологически активное вещество



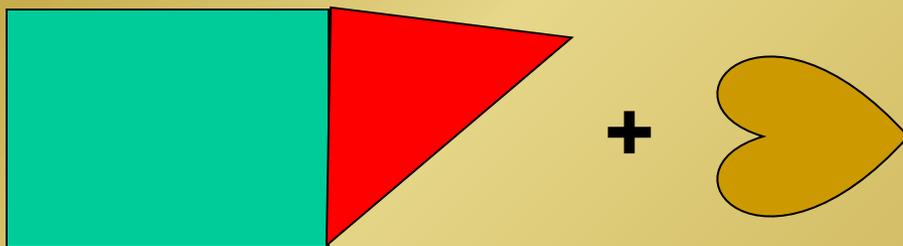
Примеси

Биоспецифическая (аффинная) хроматография

3. Десорбция



Изменение pH раствора



Чистое
индивидуальное
биологически
активное вещество