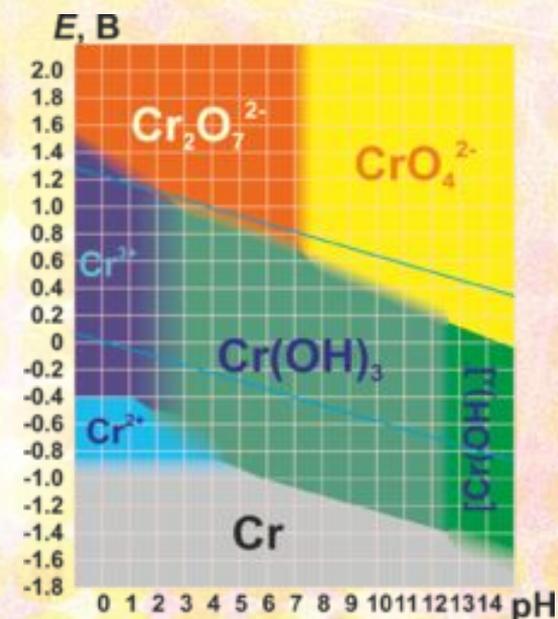


**Физико-химия  
поверхностных  
явлений. Основы  
адсорбционной  
терапии**

# ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

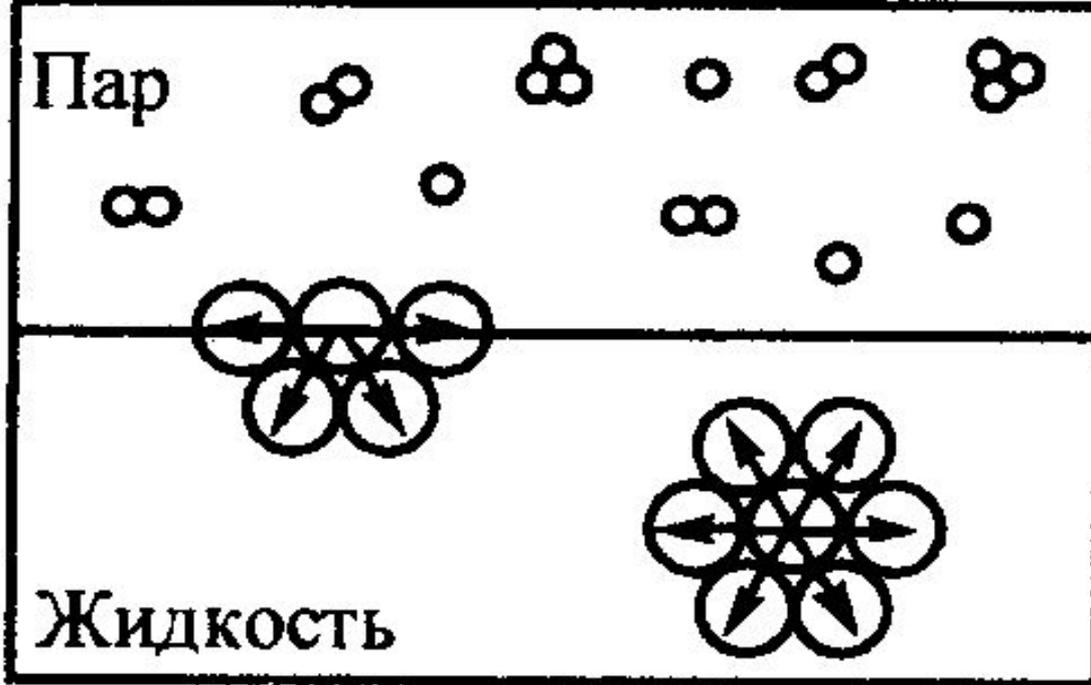
- явления, связанные с существованием межфазных границ.



ПОВЕРХНОСТНЫЕ  
ИЗУЧАЮТСЯ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИЕЙ

ЯВЛЕНИЯ

# Поверхностные явления



- Внутри жидкости силы уравниваются
- Со стороны газа **равнодействующая**, направлена внутрь жидкости и поверхность раздела жидкости стремится к уменьшению



# Поверхностные явления

- Увеличение площади поверхности раздела фаз связано с переходом молекул из глубины фазы на поверхность. Эта работа  $dW$  пропорциональна площади образующейся поверхности  $dS$ :

$$-dW = \sigma \cdot dS$$

$\sigma$  - коэффициент пропорциональности, называемый поверхностным натяжением.



# ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

*Поверхностное натяжение  $\sigma$*  — это работа, необходимая для создания 1 м<sup>2</sup> поверхности  $[\sigma] = \text{Дж/м}^2$

*Поверхностное натяжение* — это избыточная энергия, отнесённая к единице площади поверхности раздела фаз  $\sigma = E / S$

# Поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение зависит от:

- природы жидкости

$\sigma(\text{H}_2\text{O})=72,8 \text{ Дж/м}^2$ ;  $\sigma(\text{сыворотки крови})=45,4 \text{ Дж/м}^2$ ).

- температуры ( $\uparrow t \downarrow \sigma$ , при  $t_{\text{кип}} \sigma = 0$ ).

- давления ( $\uparrow p \downarrow \sigma$ ).

- концентрации растворенного вещества.

**INNOVATION**

**СОРБЦИЯ**

# Медико-биологическое значение темы:

1. Усвоение питательных и лекарственных веществ
2. Перенос  $O_2$  и  $CO_2$  из лёгких к тканям
3. Действие ферментов
4. Детоксикация организма:
  - а) Гемосорбция - очистка крови
  - б) Лимфосорбция - очистка лимфы.
5. Поглощение ядовитых веществ в желудочно-кишечном тракте (энтеросорбция).
6. Хроматография:
  - разделение смесей аминокислот;
  - очистка лекарственных препаратов;
  - количественное определение витаминов, гормонов;
  - диагностика заболеваний

# **Сорбция** – изменение концентрации одного или нескольких компонентов в гетерогенной системе

- **Сорбция** – процесс поглощения одного вещества другим
- **Сорбент** – поглотитель
- **Сорбтив** (сорбат) – поглощаемое вещество
- **Адсорбция** – поглощение поверхностью сорбента
- **Абсорбция** – поглощение всем объемом сорбента

# Адсорбция

- **Адсорбция** – самопроизвольное изменение концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с объемом фазы



# Уравнение Гиббса

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da}$$

$\Gamma$  - количество адсорбированного вещества [моль/м<sup>2</sup>]  
 $a$  – равновесная активность вещества в объеме раствора [моль/л]  
 $R$  - универсальная газовая постоянная = 8,31 Дж/моль.град (К)

$\frac{d\sigma}{da}$  - поверхностная активность растворенного вещества.

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

$\Gamma$  - количество адсорбированного вещества [моль/м<sup>2</sup>]  
 $c$  – концентрация вещества в объеме раствора [моль/л]  
 $R$  - универсальная газовая постоянная = 8,31 Дж/моль.град(К)

$$\Gamma = -\frac{p}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dp}$$

$\Gamma$  - количество адсорбированного вещества [моль/м<sup>2</sup>]  
 $p$  – равновесное давление газа, Па  
 $R$  - универсальная газовая постоянная = 8,31 Дж/моль.град(К)

# Поверхностная активность

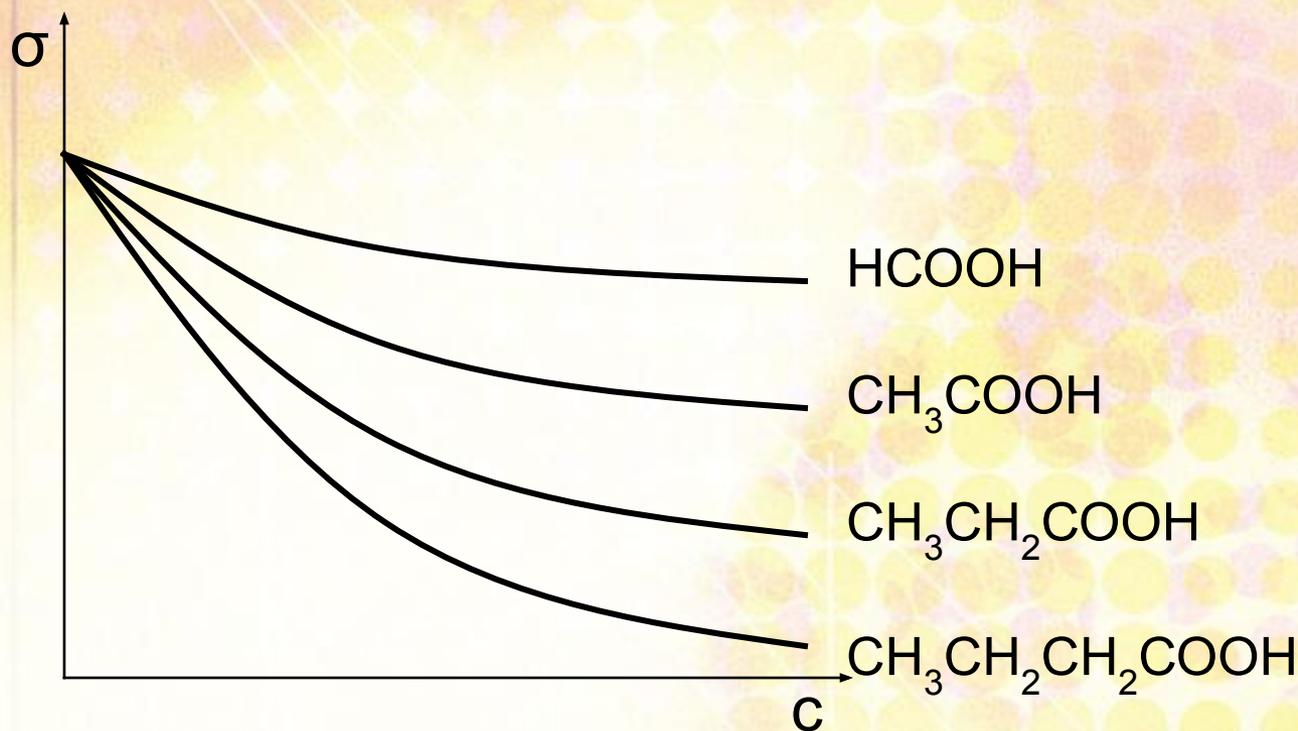
Способность растворенного вещества изменять поверхностное натяжение – **поверхностная активность** ( $g$ )

Мера поверхностной активности:

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

# Правило Траубе-Дюкло:

При удлинении цепи на группу  $-\text{CH}_2-$  в гомологическом ряду поверхностная активность возрастает в 3-3,5 раз, соответственно возрастает способность к адсорбции.



# ПАВ, ПИВ, ПНВ

1. **Поверхностно-активные вещества (ПАВ):** уменьшают  $\sigma$  растворителя.

$\sigma$  раствора  $<$   $\sigma$  растворителя;  $g > 0$ .

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

2. **Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ):** увеличивают  $\sigma$  растворителя.

$\sigma$  раствора  $>$   $\sigma$  растворителя;  $g < 0$ .

ПИВ: *неорганические кислоты, основания, соли, глицерин,  $\alpha$ -аминокислоты.*

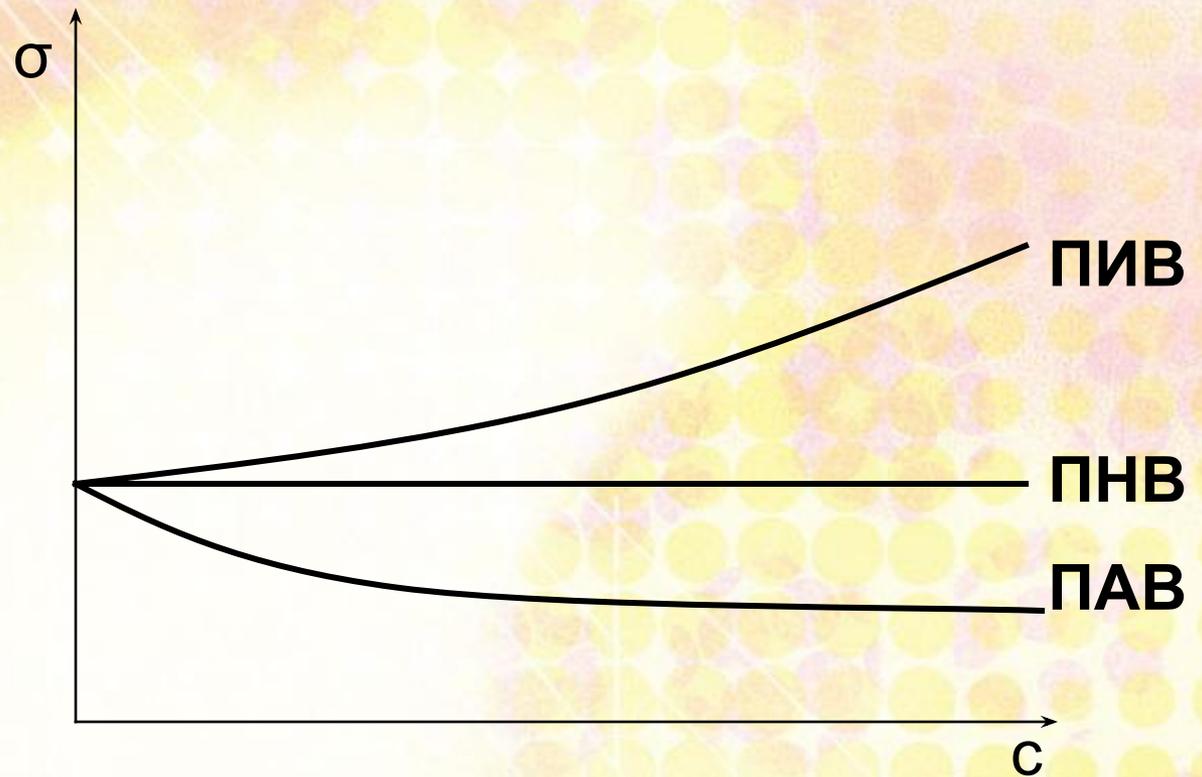
1. **Поверхностно-неактивные вещества (ПНВ):** не изменяют поверхностное натяжение растворителя.

$\sigma$  раствора  $=$   $\sigma$  растворителя;  $g = 0$ .

ПНВ: *сахароза.*

# Изотерма поверхностного натяжения

Зависимость  $\sigma$  от концентрации растворенного вещества при постоянной температуре – **изотерма поверхностного натяжения**.



# Строение молекулы ПАВ:

Молекула ПАВ состоит из:

- неполярной гидрофобной углеводородной группы (“хвост”)
- полярной гидрофильной группы (“голова”):  
-ОН, -COOH, -C(O)-O, -NH<sub>2</sub>; -SO<sub>3</sub>H.

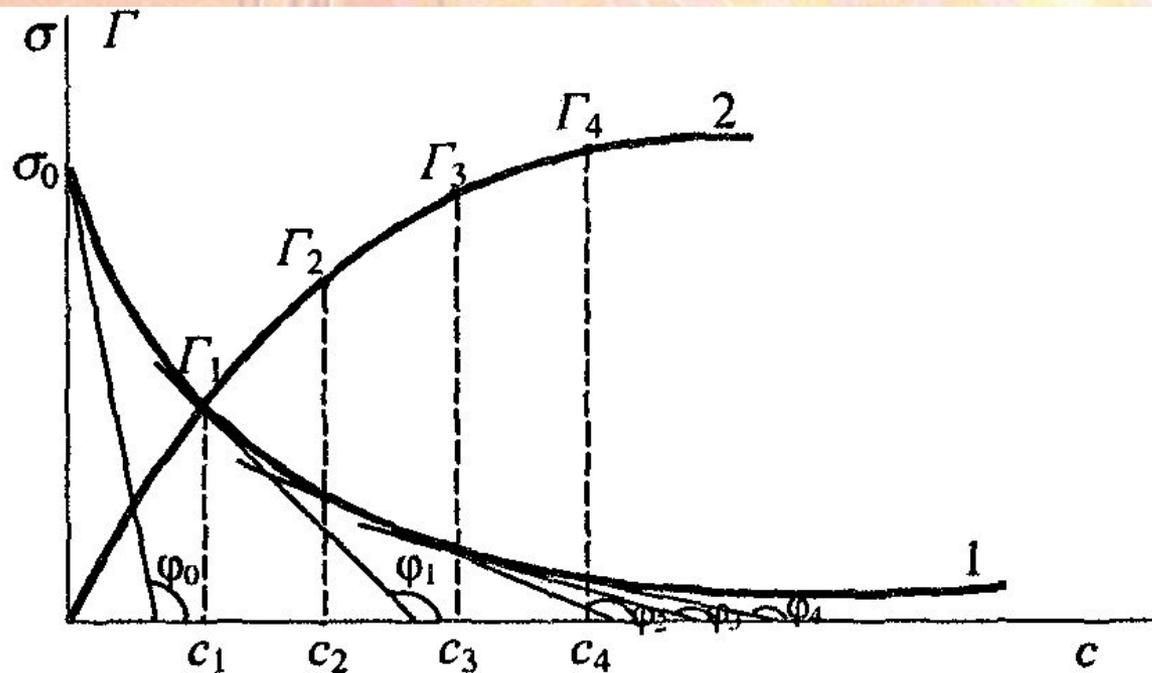


# **АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАСТВОР-ГАЗ**

# Расчет изотермы адсорбции

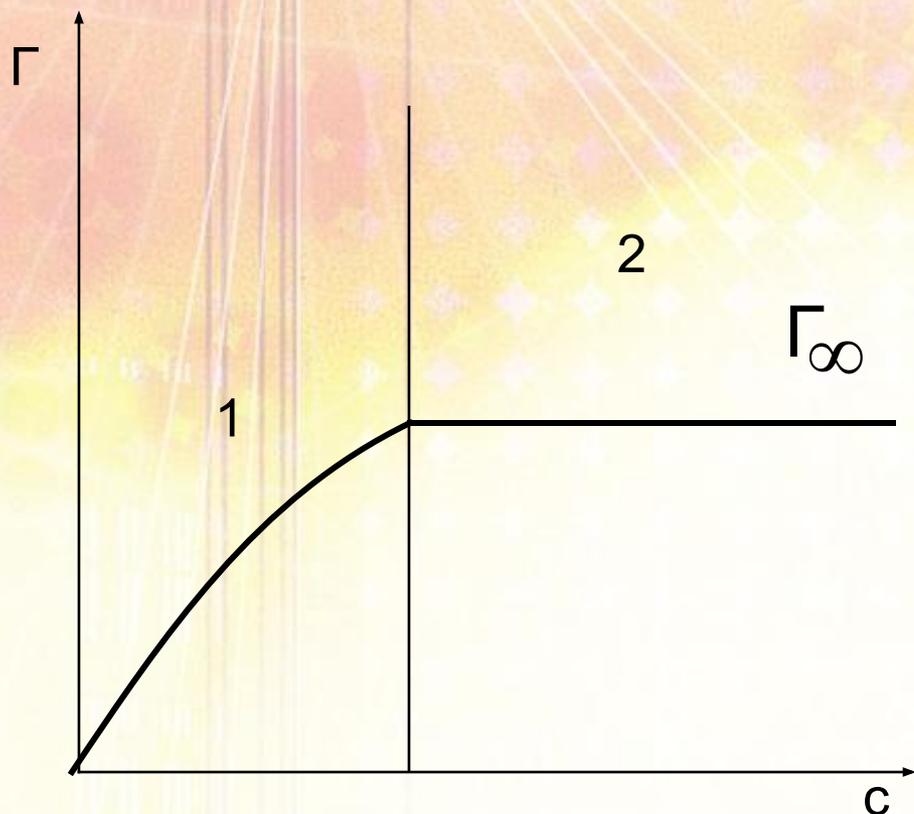
$$\Gamma = f(c)$$

Для расчета изотермы адсорбции необходимо построить зависимость  $\sigma$  от  $c$ .

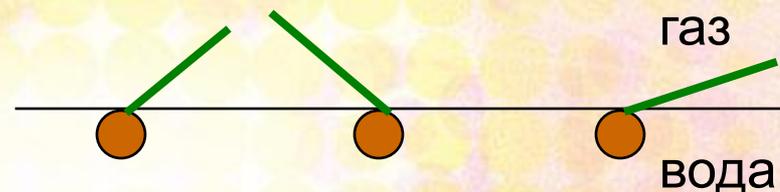


**1-изотерма  
поверхностного  
натяжения,  
2-изотерма  
адсорбции**

# Изотерма адсорбции Гиббса

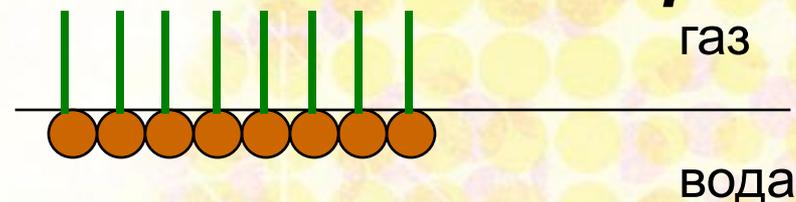


1. Низкие  $C$



2. Высокие  $C$

**«частотол Лэнгмюра»**



# ***АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО-ГАЗ***

# Адсорбция твердыми телами

Величина адсорбции зависит от:

- 1. *Размера поверхности адсорбента***  
чем  $>$   $S_{\text{поверхности}}$ , тем  $>$  адсорбция.
- 2. *Температуры*** ( $\uparrow t$   $\downarrow \Gamma$ ).
- 3. *Типа сорбента***, его сродства к растворителю.
  - гидрофильные.
  - гидрофобные.
- 4. *Заряда адсорбента и адсорбтива*.**
- 5. *Концентрации адсорбтива*.**

# Уравнение Фрейндлиха

$$A = x/m = k \cdot p^{1/n}$$

$$\Gamma = x/m = K_{\phi} \cdot C^n$$

$x$  – количество вещества адсорбтива (моль)

$m$  – масса адсорбента

$p$  – равновесное давление газа,  $C$  –  
**равновесная концентрация** в системе

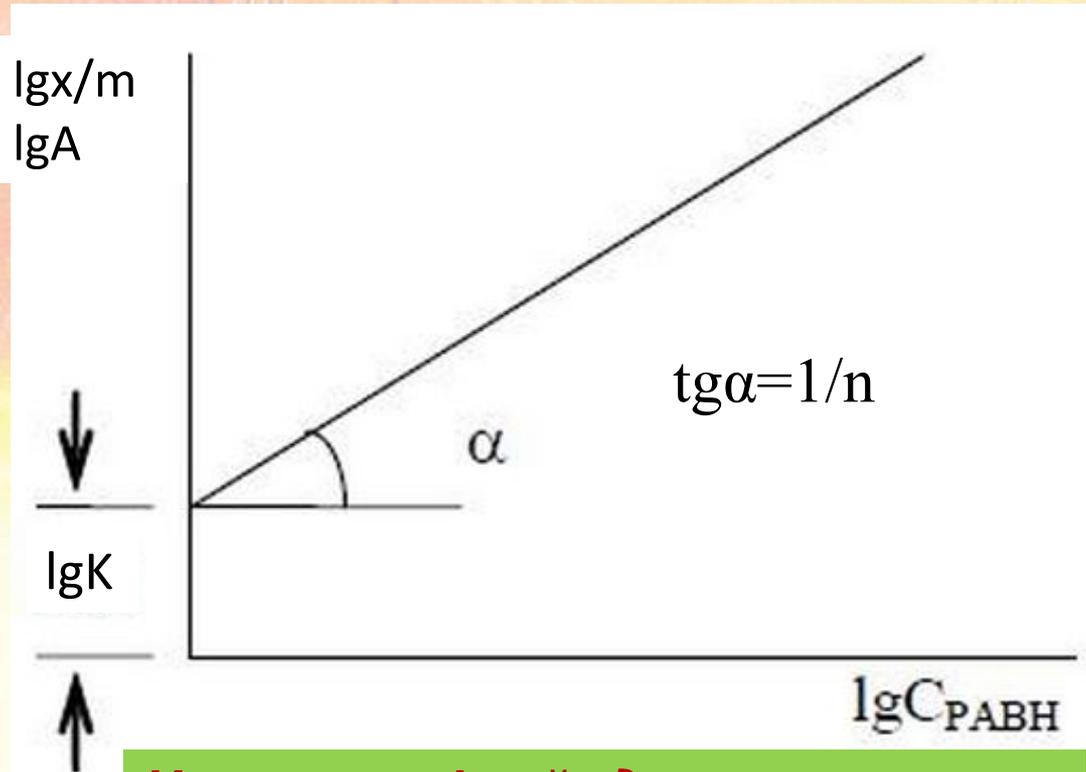
***$V$  адсорбции =  $V$  десорбции***

$k$  – константа Фрейндлиха,  $k = A$  при  $p = 1$

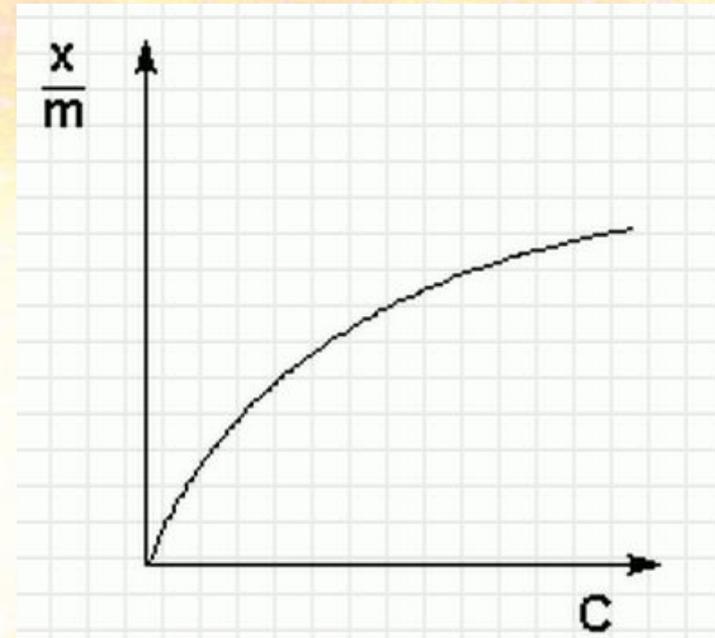
$n$  – эмпирическая константа.

# Определение констант в уравнении Фрейндлиха

■  $\lg A = \lg k + 1/n \lg c$



**Изотерма Фрейндриха в логарифмических координатах**



**Изотерма Фрейндриха в обычных координатах**

# Теория Ленгмюра

1) На каждом абсорбционном месте на поверхности адсорбента может находиться только одна молекула или адсорбция является локализованной на абсорбционных центрах.

2) Адсорбция является мономолекулярной, т.е. осуществляется только в одном слое.

3) Абсорбционная поверхность является однородной.

4) Между адсорбированными молекулами отсутствует взаимодействие.

5) Адсорбция есть процессом обратимым.

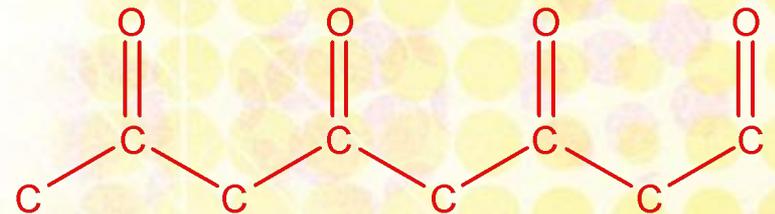
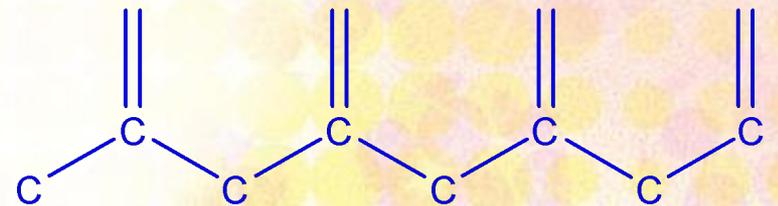
# Теория Ленгмюра

Согласно данной теории локализационную адсорбцию можно представить квазихимическим уравнением, аналогичным уравнению химической реакции:



Где A – адсорбционный центр, B – молекула вещества, AB – адсорбционный комплекс.

Например к атомам карбона, имеющим свободные валентности могут присоединяться атомы кислорода



# Уравнение Ленгмюра

$$A = A_{\infty} \frac{KC}{1+(KC)}$$

C – концентрация

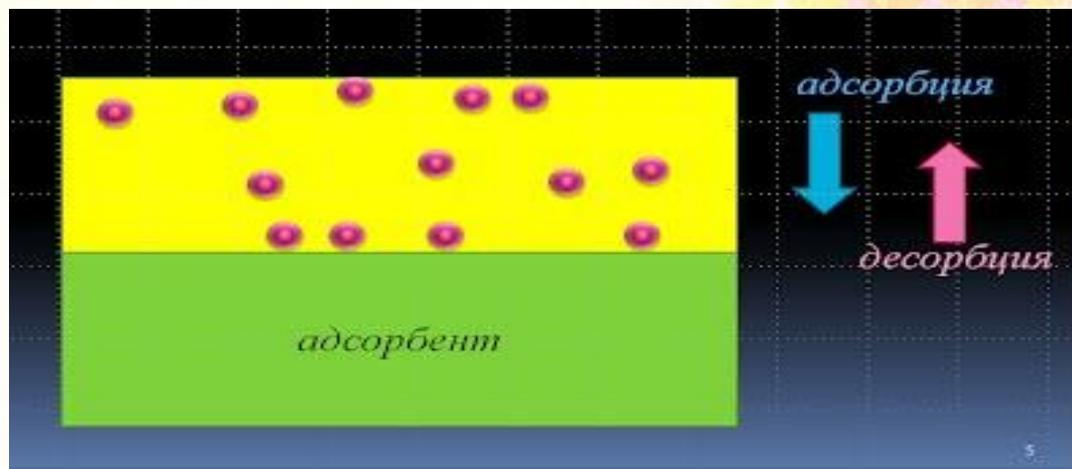
P - давление газа

K - константа адсорбционного равновесия =  $\frac{K_{\text{десорбции}}}{K_{\text{адсорбции}}}$

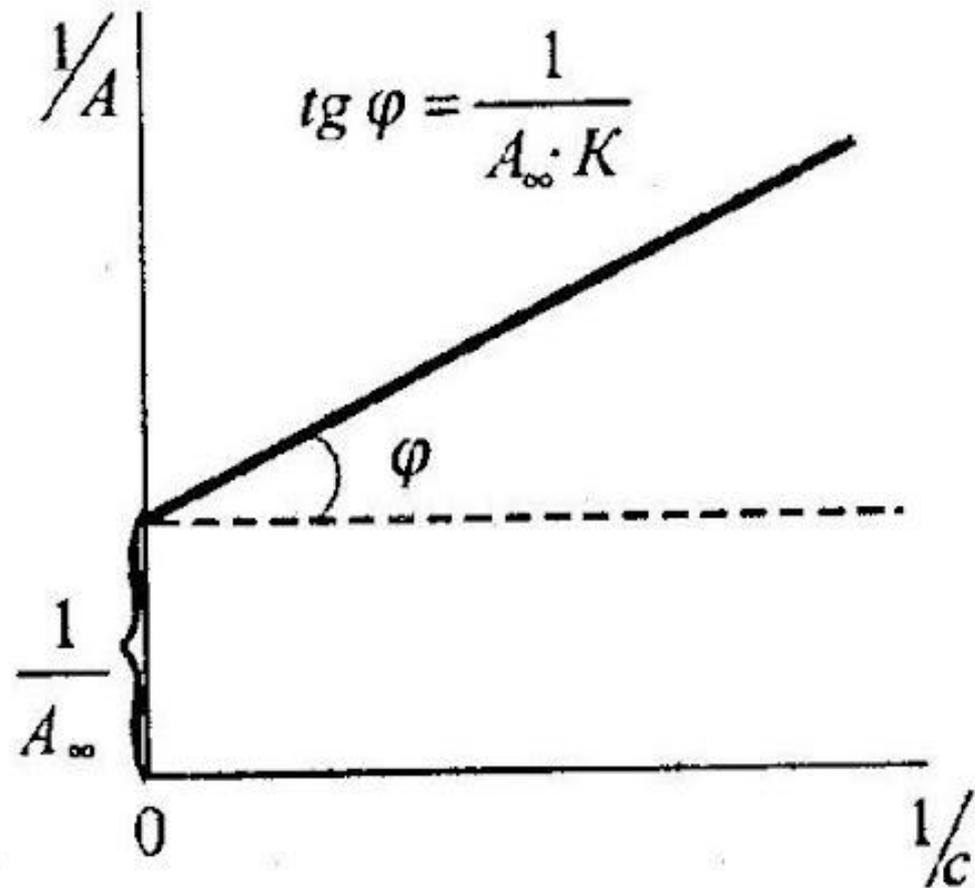
при  $C \ll K$   $A = A_{\infty} \frac{C}{K}$ , линейная зависимость  $\Gamma$  от C

при  $C > K$   $\Gamma = \Gamma_{\infty}$ , дальнейшее увеличение концентрации не влияет на величину адсорбции.

$$\text{для газов: } \Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kp}{1+Kp}$$



$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{c}$$



Для нахождения констант  $A_{\infty}$  и  $K$  используют линейную формулу уравнения Ленгмюра.

Подставляя экспериментальные данные графически легко найти необходимые константы.

- Теория Ленгмюра справедлива при условии образования мономолекулярного слоя.

# Изотерма адсорбции Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K C}{1 + K C}$$

При низких концентрациях  $C \ll K$

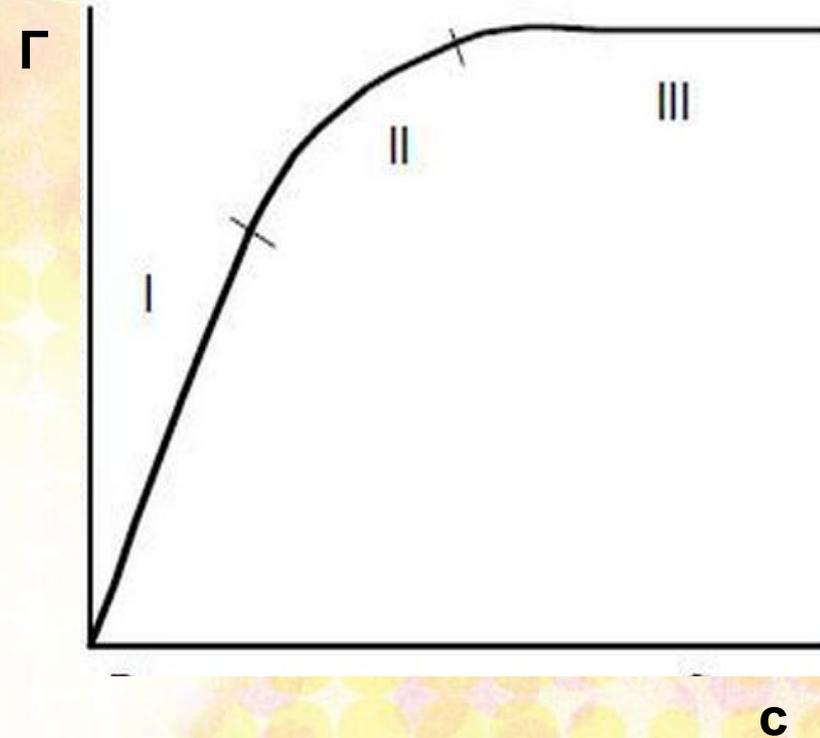
$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K}{C} \text{ (линейная зависимость)}$$

При средних концентрациях  $C = K$

$$\Gamma = 1/2 \Gamma_{\infty}$$

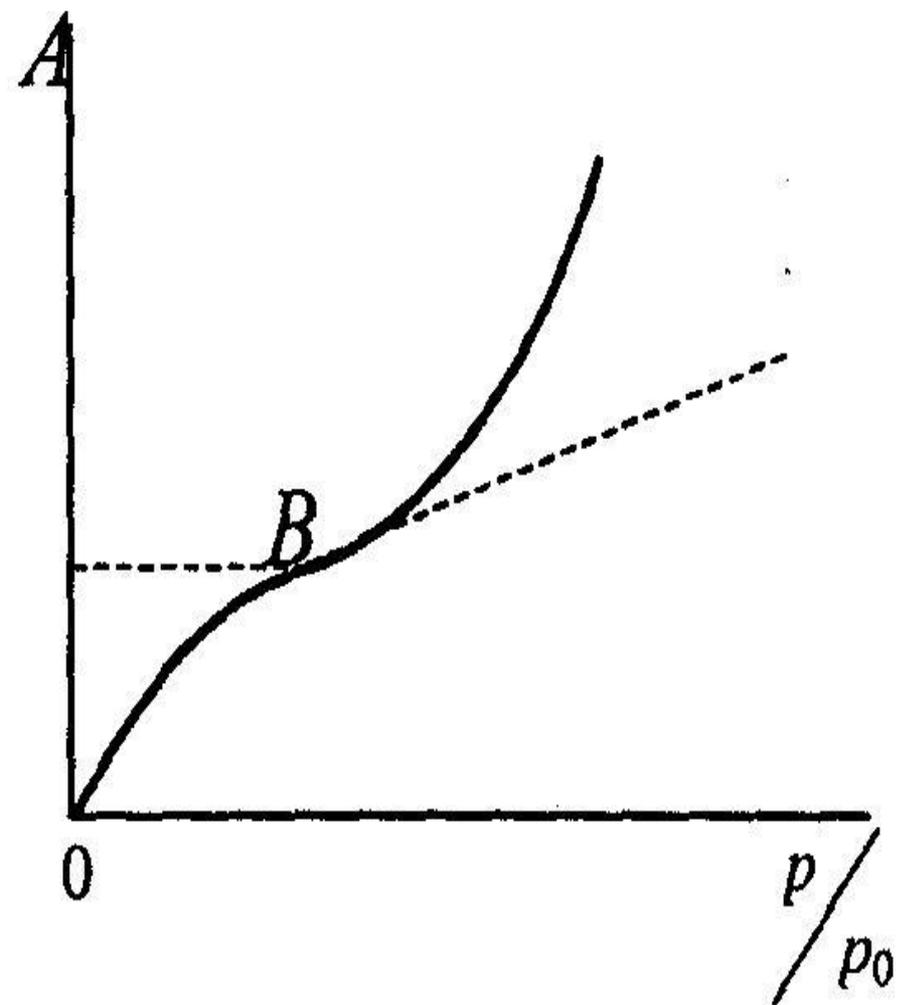
При высоких концентрациях

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \text{ (прямая)}$$



C

# Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ (Брунауер, Эммет, Теллер)



Многие экспериментальные данные свидетельствуют о том, что после образования мономолекулярного слоя (точка В) адсорбция продолжает расти, что объясняется избыточной поверхностной активностью.

S-образная изотерма полимолекулярной адсорбции



# ***АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО – РАСТВОР***

При изучении адсорбции из растворов на твердых адсорбентах ***различают молекулярную адсорбцию*** (адсорбцию неэлектролитов или слабых электролитов) ***и адсорбцию электролитов***

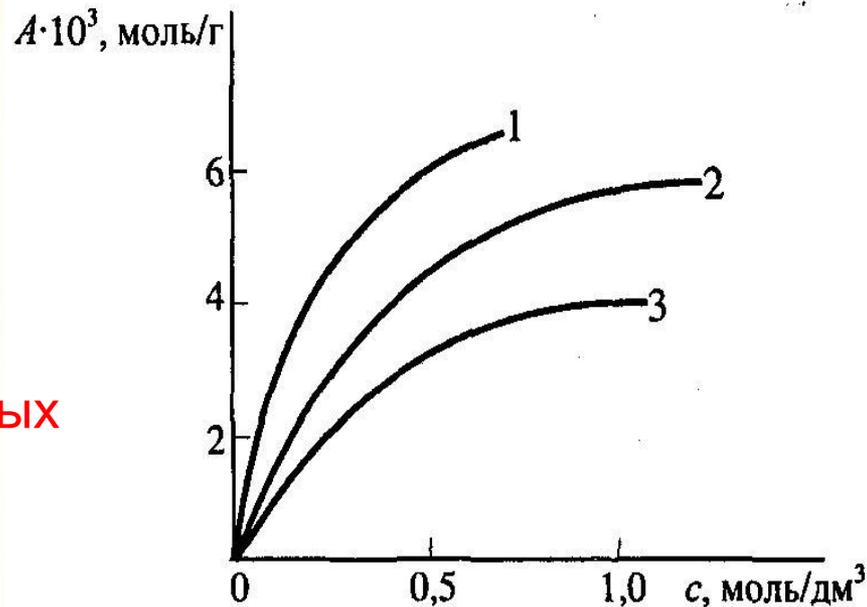
# Молекулярная адсорбция

Экспериментально величину адсорбции определяют зная начальную концентрацию раствора  $c_0$ , **объем раствора  $V$  и массу адсорбента  $m$ .**

$$A = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m}$$

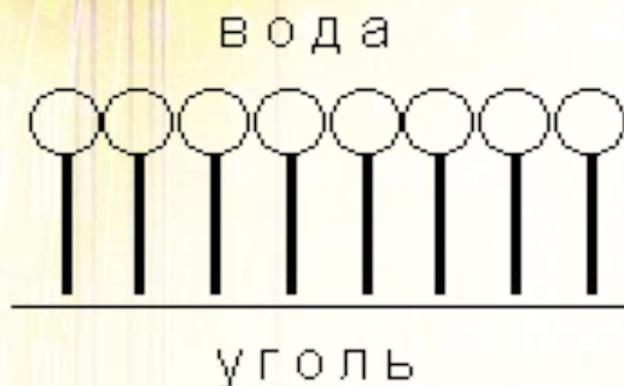
Если известна площадь поверхности адсорбента, то изотерму адсорбции относят к данной величине:

Изотермы адсорбции на угле из водных растворов: 1-фенола, 2-янтарной кислоты, 3-бензойной кислоты



# Молекулярная адсорбция

Так, при адсорбции алифатических карбоновых кислот из водных растворов на неполярном адсорбенте – **активированном угле** – молекулы ориентируются углеводородными радикалами к адсорбенту; при адсорбции из бензола (неполярный растворитель) на полярном адсорбенте – **силикагеле** – ориентация молекул кислоты будет обратной



# Вывод

Из приведенного выше подтверждается тот факт, что:

- Для адсорбции ПАВ *из неполярных или малополярных растворителей* необходимо применять *гидрофильные вещества* (силикагель, глины);
- На *гидрофобных поверхностях* (уголь, графит, тальк) должны лучше адсорбироваться *ПАВ из водных растворов*

# Ионообменная адсорбция

**Ионообменная адсорбция** – процесс, в котором адсорбент и раствор обмениваются между собой в эквивалентных количествах одноименно заряженными ионами.



катионит



анионит

Для нейтрализации избытка кислоты в желудочном соке:



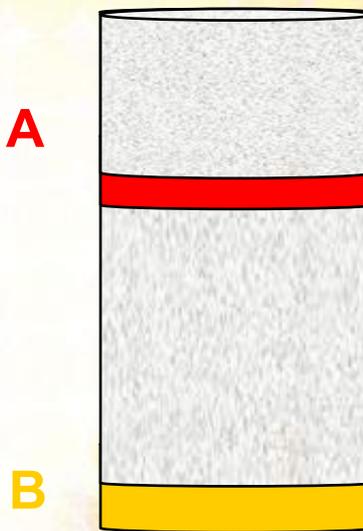
# Хроматография

**Хроматография** - динамический метод анализа, основанный на многократно повторяющихся процессах сорбции и десорбции.

**A + B**



**A**



**B**

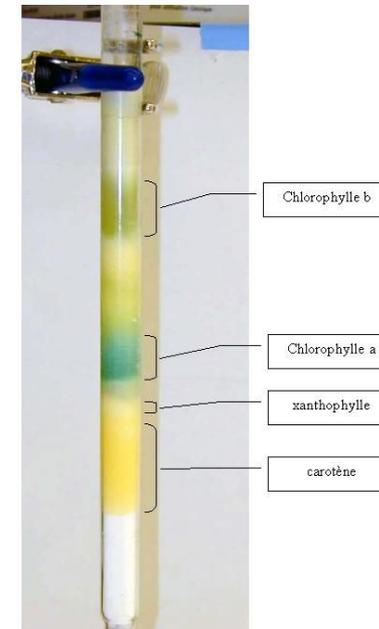
# Хроматография – физико-химический метод,

**используется** для разделения веществ

аналитические цели



препаративные цели



*La chlorophylle a est bleu-vert et la chlorophylle b est jaune verte.*

**Служит для идентификации и количественного определения органических и неорганических веществ**

# Из истории хроматографии

День рождения хроматографии – 21 марта

1903г. Доклад М.С. Цвета «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу»

Свой метод М.С. Цвет назвал – «хроматография»  
(запись цвета)



Михаил Семёнович Цвет  
(1872—1919)

Ричард Кун (институт фундаментальной медицины г. Гейдельберг) (1938г. Нобелевская премия по химии за предложенную Цветом адсорбционную хроматографию каротиноидов и витаминов):

Альфред Винтерштайн (1915г. Нобелевская премия по химии за исследования хлорофиллов)

Арчер Портер Мартин, Ричард Лоуренс Миллингтон Синдж (1938г. первый противоточный экстрактор с использованием воды и хлороформа для разделения олигопептидов; 1940г. Использование жидкость-жидкостной хроматографии для разделения аминокислот; 19 ноября 1941г. Статья «Новая форма использования двух жидких фаз для хроматографии» в «Biochemical journal»; 1952г. Нобелевская премия за открытие распределительной хроматографии)

Арчер Портер Мартин, Энтони Траффорд Джеймс (50-е годы первый газовый хроматограф)

Измаилов, Шрайбер (1938г. Первые работы по тонкослойной хроматографии)

Шталь (1956г. Использование тонкослойной хроматографии как аналитического метода)

*«Никакое другое открытие не оказало на исследования в органической химии такого огромного продолжительного влияния, как анализ с помощью адсорбционной хроматографии Цвета»*

Каррер, 1947г.

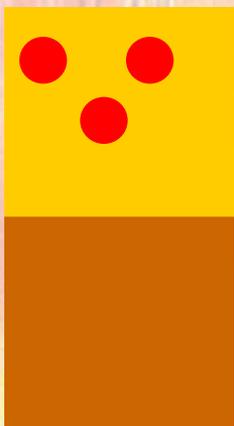
**Хроматографические методы применяют для:**

- **количественной оценки основного вещества в субстанции;**
- **проведения определения примесей в субстанциях и лекарственных формах;**
- **проведения предварительного и подтверждающего этапов при фармацевтическом и химико-токсикологическом анализе;**
- **определения чистоты пищевых продуктов и воды;**
- **изучения кинетики химических реакций;**
- **проведения анализа нефтепродуктов и т.д.**

# Принцип хроматографического разделения веществ



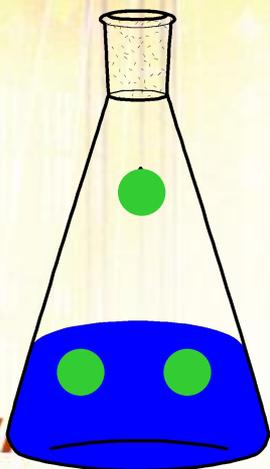
Молекулы разделяемых веществ



Неподвижная фаза

Подвижная фаза

Эффект разделения основывается на том, что соединения проходят расстояние, на котором происходит разделение, с некоторой, присущей этому соединению задержкой

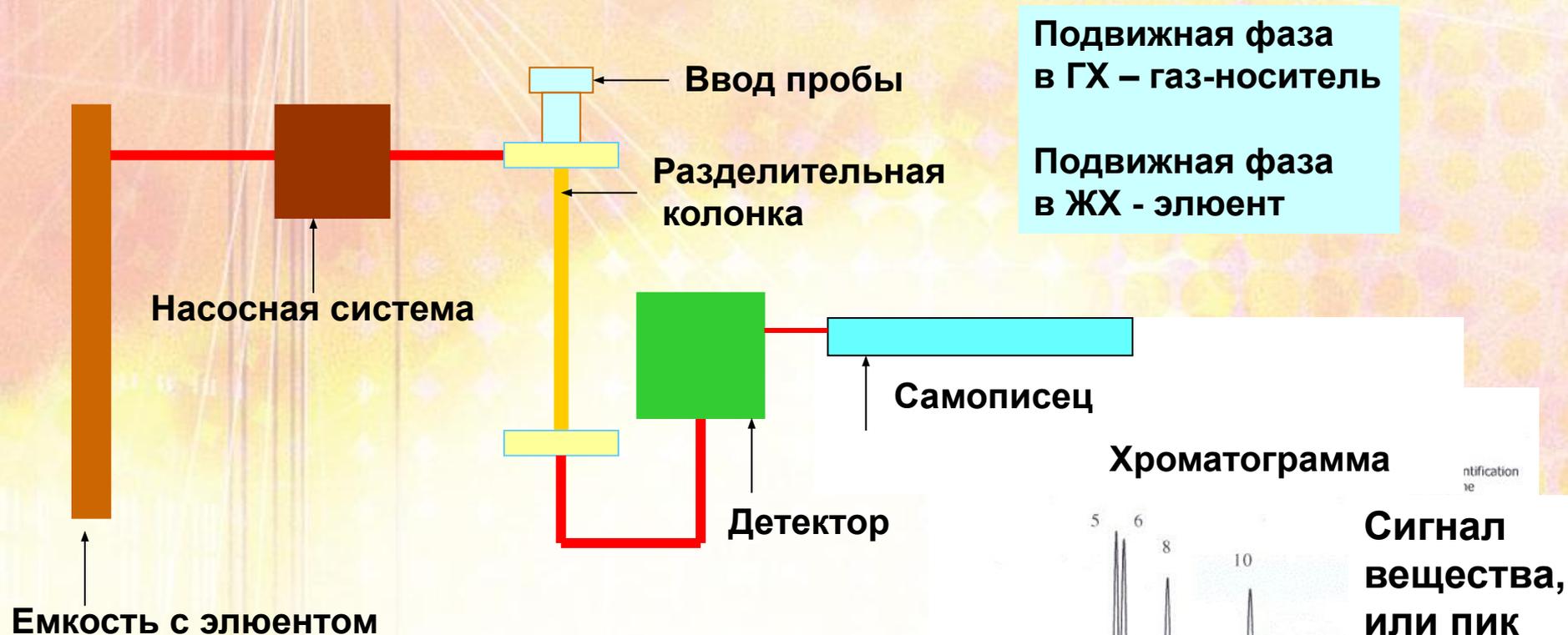


Хроматографический процесс состоит из целого ряда сорбции и десорбции, а также растворения и элюирования, которые каждый раз приводят к новому равновесному состоянию

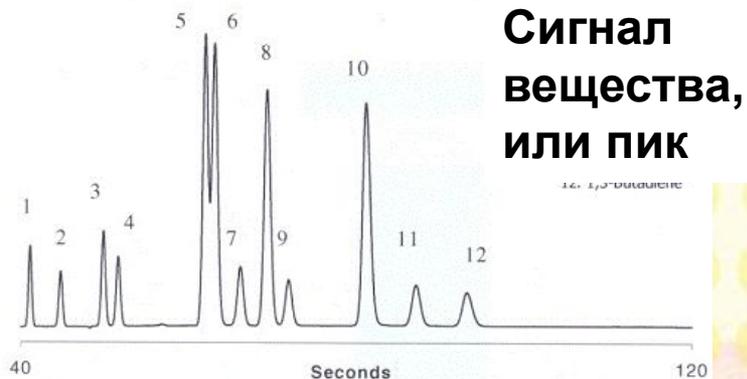
# Колоночная хроматография

стационарная фаза находится в колонке;  
прием используется как в газовой, так и в жидкостной  
хроматографии

*Принципиальная схема хроматографа для колоночной хроматографии*



Хроматограмма



# Идентификация методом ГЖХ

Для идентификации соединения в смеси, сравнивают его время удерживания с временем удерживания «подлинного» образца

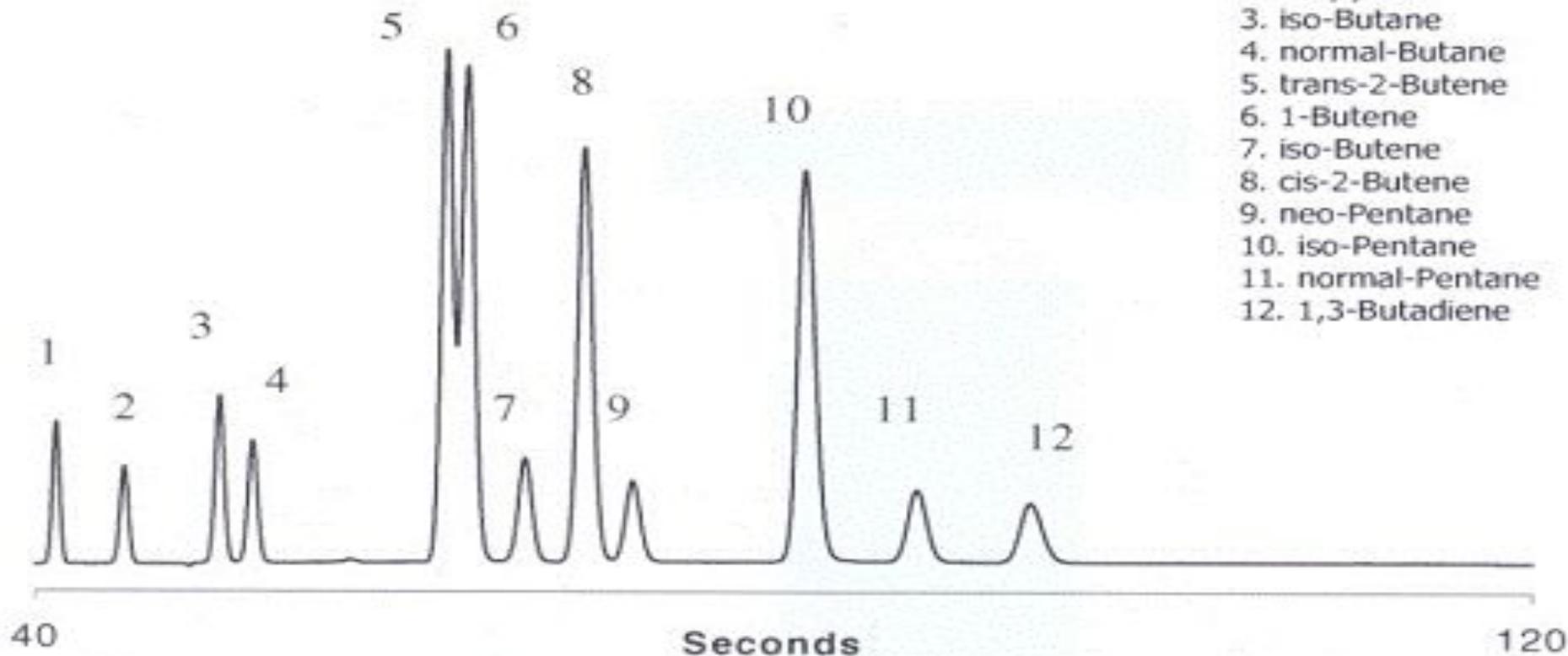
CP-Alumina

Temperature : 100°C

Carrier gas : Helium

Peak Identification

1. Propane
2. Propylene
3. iso-Butane
4. normal-Butane
5. trans-2-Butene
6. 1-Butene
7. iso-Butene
8. cis-2-Butene
9. neo-Pentane
10. iso-Pentane
11. normal-Pentane
12. 1,3-Butadiene



# ВЭЖХ Agilent Technologies



# ВЭЖХ Милихром



# ВЭЖХ ИР



# ГЖХ “Agilent Technologies”

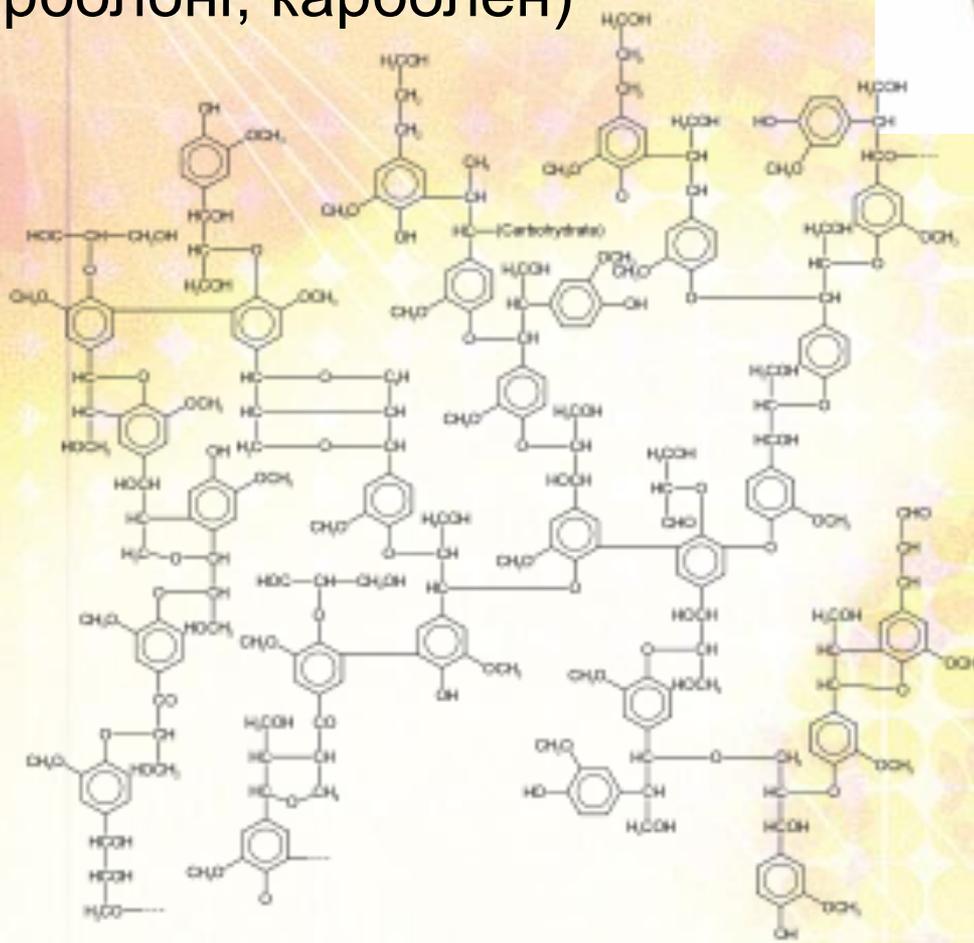


# Энтеросорбция

**Метод лечения** различных **заболеваний**, основанный на способности энтеросорбентов связывать и выводить из организма различные экзогенные вещества, микроорганизмы и их токсины, эндогенные промежуточные и конечные продукты обмена, способные накапливаться или проникать в полость ЖКТ в ходе течения заболеваний.

# Энтеросорбенты

Уголь активированный (сорбекс, карболонг, карболен)



Полифенан  
(лигнин)

# Энтеросорбенты

- Смекта



- Кремнийорганический сорбент  
Энтеросгель



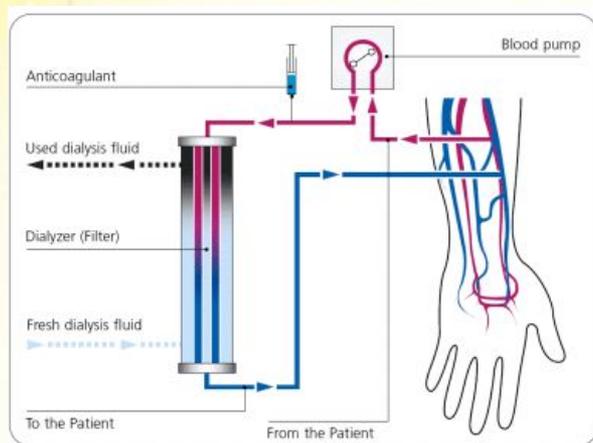
# Энтеросорбция

**Энтеросорбция** является составной частью эфферентной терапии (от латинского *efferens* — выводить). Кроме **энтеросорбции**, в эту группу входят гемодиализ, перитонеальный диализ, плазмаферез, гемосорбция и некоторые другие.



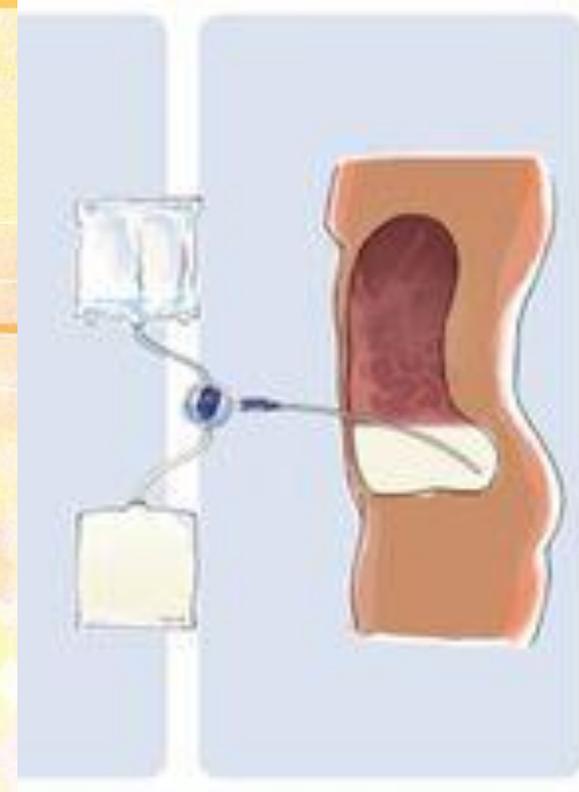
# Гемодиализ

Гемодиализ (от гемо- и διάλυσις — разложение, отделение) — метод внепочечного очищения крови при острой и хронической почечной недостаточности.

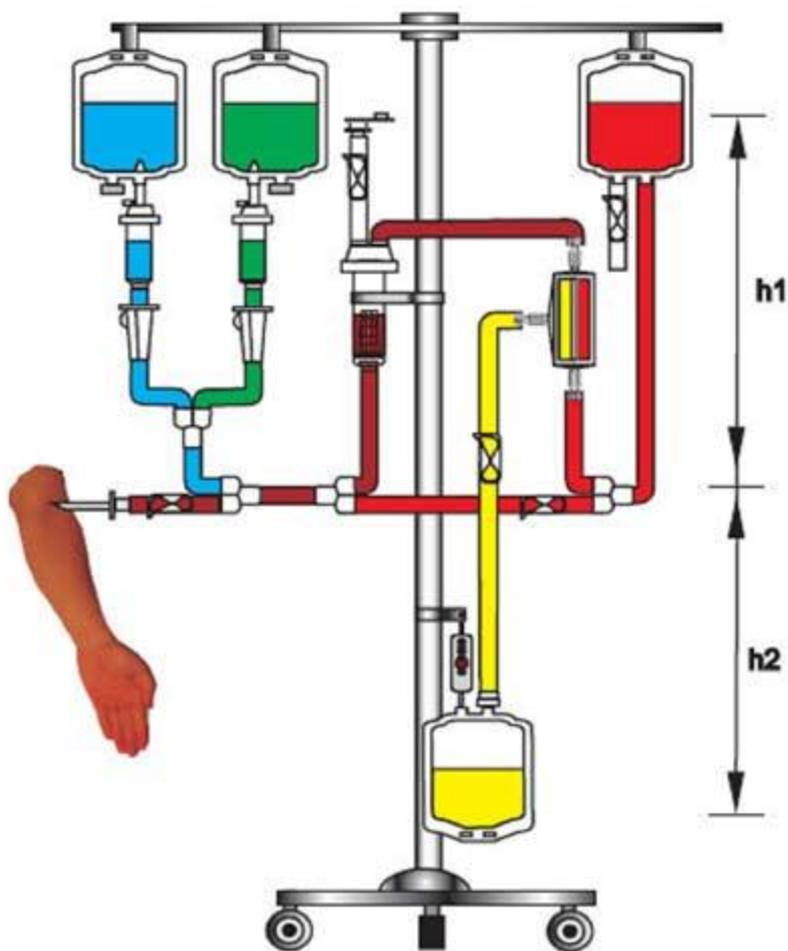


# Перитонеальный диализ

- Перитонеальный диализ (*анат. peritoneum* брюшина: *греч. dialysis* разложение, отделение) метод очищения крови от эндогенных и экзогенных токсинов с одновременной коррекцией водно-солевого баланса путем диффузии и фильтрации растворов веществ через брюшину как естественную полупроницаемую мембрану.



# Плазмаферез



- Мембранный плазмофильтр содержит камеры для протока крови, отделенные от камер сбора плазмы пористой мембраной. Мембрана толщиной 10 мкм имеет поры диаметром около 0,5 мкм, что позволяет свободно проходить через последние всем жидким компонентам крови и задерживать все форменные элементы. Вместе с жидкими компонентами крови через поры мембраны проходит большая часть токсинов и некомпетентных веществ. Грязная плазма отфильтровывается в отдельный мешок и удаляется, а чистая клеточная масса крови возвращается в кровеносную систему.

# Гемосорбция

- **Гемосорбция** (от греч. *haema* кровь + лат. *sorbere* поглощать) — метод лечения, направленный на удаление из крови различных токсических продуктов и регуляцию гемостаза) — метод лечения, направленный на удаление из крови ра

