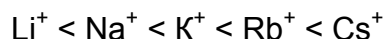


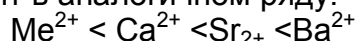
Адсорбция электролитов. Хроматография

Закономерности адсорбции сильных электролитов имеют некоторые особенности. Адсорбция электролитов редко имеет молекулярный характер (*эквивалентная адсорбция* катионов и анионов), как правило, она селективна. Ионы (катионы или анионы), избирательно сорбированные твердой поверхностью, придают ей определенный электрический заряд. Вследствие электростатического притяжения, ионы противоположного знака заряда образуют второй электрический слой.

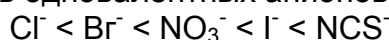
Адсорбция ионов зависит от их заряда, размеров и способности к сольватации (гидратации). Чем выше валентность иона, тем в большей мере он сорбируется. Адсорбция ионов одинаковой валентности будет тем выше, чем больше его радиус (отсюда выше поляризация и меньше гидратация). Адсорбционная способность увеличивается в ряду ионов, образованных элементами I группы периодической системы:



Двухвалентные катионы стоят в аналогичном ряду:



Адсорбционная способность одновалентных анионов увеличивается в ряду:

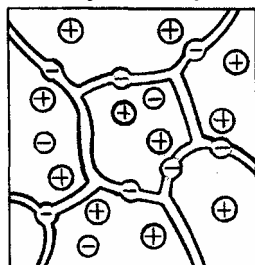


Такие ряды называются *лиотропными*, или *рядами Гофмейстера*.

В некоторых случаях адсорбцию рассматривают как *дистраивание* кристаллической решетки адсорбированным ионом.

Панет и Фаянс сформулировали *правило*, по которому кристаллы *дистраиваются* лишь теми ионами или атомами, которые входят в их состав. Например, на поверхности кристаллов AgCl, внесенных в раствор AgNO₃, будут адсорбироваться ионы серебра. *Дистраивать* кристаллическую решетку способны не только ионы, входящие в состав решетки, но и изоморфные с ними, а также атомные группы, близкие к атомным группам, содержащимся на поверхности.

Если в контакт с адсорбентом, на поверхности которого уже адсорбированы ионы электролита, привести иной электролит, то, как правило, происходит обмен ионами между поверхностью адсорбента и раствором (или *ионообменная адсорбция*). К



обмену также способны ионы, образующиеся при диссоциации молекул сорбента. Такие твердые вещества, способные к ионному обмену, называются *ионообменниками* или *ионитами*. Иониты имеют структуру в форме каркаса (матрицы), «сшитого» ковалентными связями. Матрица имеет положительный или отрицательный заряд, компенсируемый противоположно заряженными подвижными ионами - *противоионами* (см. рис. - Модель матрицы катионита). Они могут заменяться на иные ионы с

зарядом того же знака. Каркас играет роль полииона и обеспечивает нерастворимость ионита в растворителях. Систему, состоящую из зафиксированных ионов и подвижных противоионов называют *обменным комплексом*.

Иониты классифицируют по разным признакам:

- а) по происхождению — на природные и синтетические;
- б) по составу — на неорганические и органические;
- в) по знаку заряда подвижных ионов — на катиониты, аниониты и амфолиты (последние в зависимости от условий могут обмениваться как катионами, так и анионами).

Основными свойствами ионитов являются емкость, кислотно-основные свойства, селективность, набухаемость, химическая стойкость и механическая прочность.

Процессы, основанные на ионном обмене, имеют огромное значение. Так, все природные воды характеризуются определенной жесткостью, в связи с чем их нельзя использовать в ряде производств. Поэтому достаточно широко применяют процесс смягчения воды с использованием ионного обмена. При последовательном

пропускании воды через катионит, а затем через анионит, можно извлечь из нее все растворенные соли и получить очищенную воду, не уступающую качеством дистиллированной, но намного более дешевую.

В адсорбционной технике очень распространены угольные сорбенты – активированный уголь. Его получают из ископаемого угля или древесного угля-сырца при высокой температуре. В результате такой обработки выгорают смолистые вещества, развивается пористость, увеличивается удельная поверхность. Активный уголь хорошо сорбирует неполярные органические вещества и поэтому широко используется в медицине при оказании скорой помощи при отравлениях. Также его используют при очистке растворов, для улавливания паров летучих растворителей, очистки воздуха от вредных газов (сероводорода, диоксида серы и пр.)

Существует метод лечения людей, основанный на поглощении из крови (или плазмы, лимфы) токсических веществ. Метод называется *гемосорбция* (или *плазмосорбция*, *лимфосорбция*). Через тонкий катетер, введенный в артерию больного, кровь поступает в колонку с активным углем, где очищается от вредных веществ, а потом возвращается в организм человека по трубке, введенной в вену.

Хроматография.

Явление адсорбции лежит в основе хроматографических методов анализа, очистки и разделения веществ. Основоположителем хроматографического метода анализа является русский ботаник М.С.Цвет (1903).

Первоначально разделение веществ основывалось на их способности сорбироваться на поверхности твердого тела. Впоследствии было выяснено, что для разделения смеси веществ можно использовать их различия в иных свойствах – скорости ионного обмена, растворимости, температуры испарения и пр. Поэтому ныне хроматографией называют любой физико-химический способ разделения смеси при ее движении вдоль неподвижной фазы.

Все хроматографические системы состоят из двух фаз - неподвижной, которая может быть жидкой или твердой, и подвижной, которая обычно пропускается через неподвижную фазу и может быть жидкой или газообразной.

Различают следующие виды хроматографии, основанные на разных механизмах сорбции:

1. адсорбционная хроматография - разделение основано на различном сродстве веществ к сорбенту
2. Распределительная (противоточная) - разделение основано на различной растворимости веществ в подвижной и неподвижной фазах
3. Ионообменная - основана на неодинаковой способности ионов к обмену с сорбентом
4. Проникающая - на различиях в размерах молекул или в величине зарядов молекул или частиц (молекулярные сита).
5. Эксклюзионная - распределение происходит за счет распределения молекул между растворителем, находящимся внутри пор сорбента, и растворителем, протекающим между его частицами.

По технике эксперимента и характеру фаз различают следующие виды хроматографии:

1. Бумажная - неподвижная фаза - вода, связанная с волокнами целлюлозы (фильтровальная бумага - имеет до 20-25% воды), подвижная фаза - органический растворитель с полярностью меньшей чем, у воды.
2. Тонкослойная хроматография - применяют тонкий слой сорбента, нанесенный на стеклянную или металлическую пластинку. Тут сочетаются как распределительный так и адсорбционный принципы хроматографии.
3. Колоночная хроматография - сорбент или ионит помещен в трубку,

4. Газо-жидкостная хроматография - неподвижная фаза - сорбент насыщенный нелетучей жидкостью, через который пропускают газ носитель - азот, аргон

5. Гель-хроматография - колонка, заполненная гелем. Частицы сорбента набухают, появляется пористая структура геля с определенными размерами пор. Поэтому молекулы с размерами частиц соизмеримыми с размерами пор застревают в геле, а крупные частицы проходят между гранулами и первыми выходят из колонки.

Метод тонкослойной хроматографии используют для разделения, анализа и идентификации лекарственных веществ, поскольку он достаточно прост и не требует сложного оборудования.

Однако при лабораторных исследованиях в настоящее время превалирует высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ, HPLC), а именно обращенно-фазная (гидрофобная поверхность, водно-органическая мобильная фаза). Техническое оснащение этого вида хроматографии достаточно дорогое, что компенсируется высокой чувствительностью методов, высокой оперативностью и возможностью выполнять сотни определений в сутки на одном приборе.

По механизму адсорбции различают следующие виды ВЭЖХ

1. Адсорбционная хроматография – разделение базируется на различном сродстве веществ к сорбенту

Разделение методом адсорбционной хроматографии осуществляется в результате взаимодействия вещества с адсорбентами, такими, как силикагель или оксид алюминия, имеющими на поверхности активные центры. Различие в способности к взаимодействию с адсорбционными центрами разных молекул пробы приводит к их разделению на зоны в процессе движения с подвижной фазой по колонке. Достижимое при этом разделение зон компонентов зависит от взаимодействия как с растворителем, так и с адсорбентом.

2. Распределительная – базируется на различной растворимости веществ в подвижной и неподвижной фазах

Распределительная хроматография — это вариант ВЭЖХ, в котором разделение смеси на компоненты осуществляется за счет различия их коэффициентов распределения между двумя несмешивающимися фазами: растворителем (подвижная фаза) и фазой на сорбенте (неподвижная фаза). Исторически первыми были сорбенты такого типа, которые получали нанесением жидких фаз (парафинового масла и др.) на пористые носители, аналогично тому, как готовили и готовят сорбенты для ГЖХ. Но недостатки - быстрое смывание фазы с носителя. К-во фазы в колонке уменьшалось, времена удерживания также уменьшались, на начальном участке колонки появлялись не покрытые фазой центры адсорбции, вызывавшие образование хвостов пиков. С этим недостатком боролись, насыщая растворитель нанесенной фазой еще до его попадания в колонку.

Логическим оказалось привить химическими связями жидкую фазу к носителю таким образом, чтобы унос ее стал физически невозможен, т.е. превратить носитель и фазу в одно целое — в так называемый привито-фазный сорбент.

Первые привито-фазные сорбенты были получены замещением силанольных групп, находящихся на поверхности силикагеля, в результате их реакции со спиртами или аминами. Эти так называемые «щеточные» сорбенты показали, что с их использованием действительно удается получить высокую эффективность колонок при отсутствии уноса фазы из колонки и стабильности времен удерживания.

3. Ионобменная – базируется на различной способности ионов к обмену с сорбентом

В ионообменной хроматографии разделение компонентов смеси достигается за счет обратимого взаимодействия ионизирующихся веществ с ионными группами сорбента. Сохранение электронейтральности сорбента обеспечивается наличием способных к ионному обмену противоионов, расположенных в непосредственной близости к поверхности. Ион введенного образца, взаимодействуя с фиксированным зарядом сорбента, обменивается с противоионом. Вещества, имеющие разное сродство к фиксированному заряду, разделяются на анионитах или на катионитах. Аниониты имеют на поверхности положительно заряженные группы и сорбируют из подвижной фазы анионы. Катиониты соответственно содержат группы с отрицательным зарядом, взаимодействующие с катионами.

В качестве подвижной фазы используют водные растворы солей кислот, оснований и растворители типа жидкого аммиака, т.е. системы растворителей, имеющих высокое значение диэлектрической проницаемости ϵ и большую тенденцию ионизировать соединения. Обычно работают с буферными растворами, позволяющими регулировать значение pH.

4. Проникающая – основана на разнице в размерах молекул или величине зарядов молекул или частиц. В качестве неподвижной фазы используются т.наз. молекулярные сита - цеолиты.

5. Эксклюзионная – распределение происходит за счет распределения молекул между растворителем, который находится внутри пор сорбента, и растворителем, протекающим между его частиц.

Эксклюзионная хроматография представляет собой вариант жидкостной хроматографии, в котором разделение происходит за счет распределения молекул между растворителем, находящимся внутри пор сорбента, и растворителем, протекающим между его частицами.

В отличие от остальных вариантов ВЭЖХ, где разделение идет за счет различного взаимодействия компонентов с поверхностью сорбента, роль твердого наполнителя в эксклюзионной хроматографии заключается только в формировании пор определенного размера, а неподвижной фазой является растворитель, заполняющий эти поры. Поэтому применение термина «сорбент» к данным наполнителям в определенной степени условно.

Принципиальной особенностью метода является возможность разделения молекул по их размеру в растворе в диапазоне практически любых молекулярных масс — от 10^2 до 10^8 , что делает его незаменимым для исследования синтетических и биополимеров.