

Вступ

1. Поверхнева енергія та поверхневий натяг.
2. Адсорбція: основні поняття і визначення.
3. Рівняння і теорії адсорбції.
4. Еквівалентна і вибіркова адсорбція.
5. Йонообмінна адсорбція.
6. Хроматографія.

Вступ

Живі організми є системами з дуже розвиненими поверхнями поділу, якими є кожні покрити, поверхня стінок кровоносних судин, слизові оболонки, клітинні мембрани, мембрани ядер, мітохондрій, лізосом тощо. Так, наприклад, поверхня шкіри дорослої людини становить 1,5-1,6 м², площа поверхні еритроцитів усієї крові людини становить 2500-3800 м², площа поверхні капілярів печінки – близько 400 м², площа поверхні альвеол – близько 1000 м², поверхня скелета – близько 2000 км².

Відомо, що значна кількість життєво необхідних біохімічних процесів відбувається в організмі на поверхні біологічних мембран. Всі поверхневі явища характеризуються малою енергією активації, а отже, біохімічні реакції відбуваються на поверхні поділу з великою швидкістю при температурі навколишнього середовища.

Основна функція крові як переносника кисню від легенів до всіх тканин органів реалізується ефективно завдяки саме великій питомій поверхні еритроцитів, що дозволяє їм дуже швидко насичуватися киснем в легенях і також швидко звільнятися від надлишку вуглекислого газу. З тієї ж причини відбувається й швидке отруєння організму при вдиханні отруйних парів і газів. На поверхні еритроцитів адсорбуються також лікарські речовини, які потім з током крові переносяться до органів і тканин. Саме тому, для розуміння механізму перебігу поверхневих явищ, необхідно знання основних закономірностей, яким вони підпорядковуються.

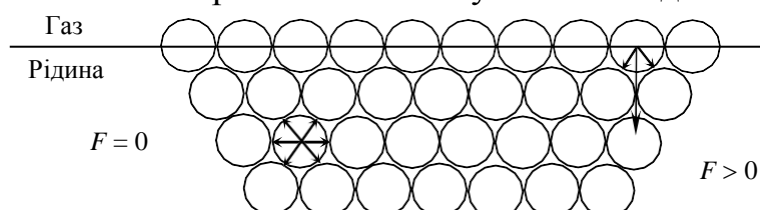
1. ПОВЕРХНЕВА ЕНЕРГІЯ І ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ

Поверхневі явища – це сукупність явищ, що спостерігаються на межах розділу фаз. До них відносяться поверхневий натяг, адсорбція, змочування, адгезія та ін.

Всі поверхневі явища обумовлені силами міжмолекулярної взаємодії. Це пов'язано з тим, що стан і властивості молекул, розташованих поблизу геометричної поверхні поділу фаз, відрізняються від їх властивостей в об'ємі фази.

З одного боку сили міжмолекулярної взаємодії дуже малі, проте площа поверхні, на якій вони діють, дуже значна. Розглянемо приклад: кубик з ребром в 1 см має площу 6 см². Якщо його подрібнити на кубики з ребром 10⁻⁷ см, то площа поверхні становитиме 6 · 10³ м².

Причину виникнення поверхневого натягу наочно демонструє схема дії



міжмолекулярних сил усередині рідини і на її поверхні:

Рис.1. Модель геометричної поверхні розділу рідина—газ

Молекула, що знаходиться в об'ємі рідини, взаємодіє з усіма оточуючими її молекулами, розташованими на відстані 10^{-7} см, що називається *радіусом сфери дії* міжмолекулярних сил. Унаслідок симетричності розташування частинок, сили міжмолекулярної взаємодії усередині фази компенсуються, їх рівнодіюча F дорівнює нулю (рис. 1). Тому для переміщення молекул усередині рідини не потрібно здійснювати роботу проти міжмолекулярних сил.

Для молекул, що знаходяться поблизу поверхні розділу фаз, рівнодіюча міжмолекулярних сил не дорівнює нулю і стає тим більшою, чим ближче вони розташовані до цієї поверхні (рис. 1). Це викликано тим, що частина сфери дії молекулярних сил знаходиться в іншій фазі (наприклад, у повітрі або газі). Інтенсивність міжмолекулярної взаємодії в газі менша, ніж в рідині (за рахунок більшої відстані між молекулами) і рівнодіюча цих сил спрямована всередину рідини (рис. 1).

Розташовані на поверхні рідини молекули утворюють шар, який називається *поверхневим шаром*. Він виконує роль пружної плівки, що прагне скоротити поверхню рідини до мінімуму. Унаслідок цієї взаємодії молекул поверхневого шару виникає *сила*, прикладена до контуру, що обмежує поверхню розділу фаз, спрямована до неї по дотичній і обумовлює скорочення поверхні. Така сила, що діє на одиницю довжини контура поверхні, називається *силою поверхневого натягу* (σ).

Отже, для збільшення поверхні рідини потрібно виконати роботу. У оборотному ізотермічному процесі робота, необхідна для створення одиниці поверхні, дорівнює питомій вільній енергії поверхні. Приймаючи до уваги наслідки

3

другого закону термодинаміки величину енергії Гіббса можна розрахувати за формулою:

$$\Delta G = \sigma \cdot \Delta S \quad \text{або} \quad \sigma = \frac{\Delta G}{\Delta S} \quad (1)$$

якщо $\Delta S = 1 \text{ м}^2$, то $\sigma = \Delta G$ – питома енергія Гіббса.

Отже, поверхневий натяг – це максимальна ізотермічна робота утворення одиниці поверхні.

Одиниці вимірювання поверхневого натягу в СІ:

$$[\sigma] = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-2} = (\text{Н} \cdot \text{м}) \cdot \text{м}^{-2} = \text{Н} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Поверхневий натяг різних рідин неоднаковий і залежить від:

- температури,
- полярності молекул,
- здатності утворювати водневі зв'язки та ін.

Чим сильніше міжмолекулярні зв'язки в даному тілі, тим більше його поверхневий натяг на межі з газовою фазою. Таким чином, поверхневий натяг менший у неполярних рідин, що мають слабкі міжмолекулярні зв'язки, і

більший у полярних рідин. Тобто, величина поверхневого натягу може бути мірою інтенсивності сил взаємодії між молекулами речовини. Для підтвердження впливу зазначених чинників на поверхневий натяг проаналізуємо дані таблиці 1.

Таблиця 1. Поверхневий натяг (питома поверхнева енергія) деяких речовин на межі з повітрям при 298 К

Формула речовини	M , г·моль ⁻¹	$t_{\text{кип}}$, °С	σ , Н·м ⁻¹
Вода (H ₂ O)	18	100	$71,95 \cdot 10^{-3}$
Етанол (C ₂ H ₅ OH)	46	78	$22,10 \cdot 10^{-3}$
Діетиловий ефір (C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅)	74	35	$17,00 \cdot 10^{-3}$
Бензен (C ₆ H ₆)	78	80	$28,20 \cdot 10^{-3}$

Дані таблиці показують, що зі збільшенням полярності молекул і здатності утворювати водневі зв'язки спостерігається виражена тенденція до підвищення поверхневого натягу, який перешкоджає випаровуванню молекул і істотно підвищує температуру кипіння рідин. Інакше вода як речовина з найменшою молекулярною масою мала б температуру кипіння нижче 35 °С. Це призвело б до миттєвого випаровування морів, річок і океанів. Густина атмосфери настільки б зросла, що сонячні промені не змогли б пробитися до поверхні землі, все живе загинуло.

Залежність поверхневого натягу від температури

З підвищенням температури поверхневий натяг зменшується, оскільки середня відстань між молекулами збільшується, а отже, зменшуються сили міжмолекулярної взаємодії. Дослідження Д.І. Менделєєва показали, що при критичній температурі зникає межа поділу між рідиною та газом і поверхневий натяг стає рівним нулю. *Критична* - температура, вище якої речовина не може знаходитися в рідкому стані. Залежність поверхневого натягу від температури наведена на рис. 2.

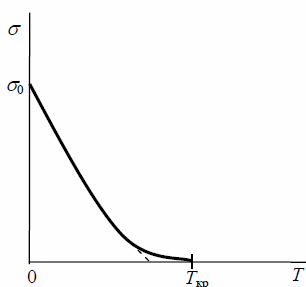


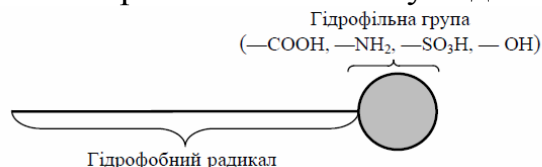
Рис.2. Залежність поверхневого натягу від температури

Уявлення про поверхневий натяг чистих розчинників значно відрізняються від таких у розчинах. Це пояснюється перш за все тим, що склад поверхневого шару відрізняється від складу внутрішніх шарів розчину і визначається природою розчинника, розчиненої речовини та її концентрацією.

Всі речовини, що розчиняються, за їх впливом на поверхневий натяг розчинника σ_0 можна розділити на **поверхнево-активні (ПАР), поверхнево-інактивні (ПІР) та і поверхнево - неактивні (ПНР).**

Для поверхні поділу водний розчин–повітря **поверхнево-активними** називають речовини, здатні накопичуватися у поверхневому шарі, а відтак призводити до зниження поверхневого натягу води. Прикладами ПАР можуть бути такі органічні сполуки, як жирні кислоти, солі вищих жирних кислот (мила), сульфокислоти та їх солі, спирти, аміни та ін.

Характерною особливістю ПАР є **дифільність** молекули. Дифільність – це наявність у одній молекулі полярної групи і неполярного вуглеводневого або ароматичного радикалів. Полярна група, що має значний дипольний момент, добре гідратується, зумовлюючи спорідненість ПАР до води. Гідрофобний радикал є причиною низької розчинності ПАР у воді.



Гідрофільність — здатність деяких речовин змочуватися водою. Це несильно виражена взаємодія між молекулами води та речовини, яка переважає міжмолекулярну взаємодію між молекулами одного виду, тобто це здатність деяких речовин змочуватися водою.

Гідрофобність — властивість деяких речовин речовини які не можуть змочуватись водою. Гідрофобність розглядають як малий ступінь гідрофільності, оскільки абсолютно гідрофобних речовин не існує.

Можна навести багато цікавих прикладів, що характеризують роль ПАР в біологічних системах. До поверхнево-активних речовин можна віднести легеневі сурфактанти, стероїдні гормони, багато ліпідів, солі жовчних кислот. До ПАР природного походження передусім належать полярні ліпіди. Вони широко поширені в живих організмах. Найважливіша біологічна функція ліпідів - побудова клітинних мембран. При утворенні мембрани молекули ліпідів орієнтуються полярними групами («головами») назовні, а неполярними вуглеводневими кінцями («хвостами») всередину. Утворений таким чином подвійний шар визначає основну властивість мембран - їх вибіркочувальну проникність.

Існування мінімального значення поверхневого натягу у розчинів ПАР та граничного значення адсорбції дозволили І.Ленгмюру (1881 - 1957) висловити пропозицію про орієнтацію адсорбованих молекул у поверхневому шарі. Молекули ПАР складаються з двох частин: полярної (гідрофільної) і неполярної (гідрофобної). При адсорбції полярна група, що володіє великим спорідненістю з полярною фазою (наприклад, з водою) втягується в неї. У той же час неполярна група виштовхується в неполярну фазу.

При малих концентраціях ПАР вуглеводневі радикали "лежать" на поверхні полярної рідини, а полярні угруповання занурені в неї. Із збільшенням концентрації ПАР у розчині число молекул, що знаходяться в поверхневому шарі, зростає. Це призводить до утворення на граничній поверхні насиченого мономолекулярного адсорбційного шару, в якому молекули ПАР гранично орієнтовані. Даний шар образно називається молекулярним частоклом Ленгмюра.

Існуванням мономолекулярного насиченого шару пояснюється сталість граничної адсорбції у органічних речовин одного і того ж гомологічного ряду.

Уявлення про орієнтацію молекул ПАР в насиченому адсорбційному шарі зіграли велику роль у розвитку вчення про структуру біологічних мембран. Клітинні мембрани утворені головним чином молекулами двох типів: ліпідами і білками.

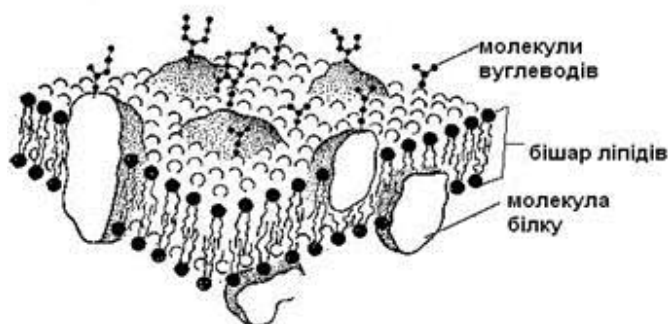
Ліпіди нерозчинні у воді, але розчинні в органічних розчинниках. Особливістю мембранних ліпідів є те, що на одному кінці їх молекули є полярні групи (наприклад, -COOH), що володіють гідрофільними властивостями, тоді як інший її кінець являє собою довгу вуглеводневий ланцюг з гідрофобними властивостями.

Ліпіди утворюють бімолекулярні плівки, в яких полярні групи розташовуються на обох поверхнях мембрани, а неполярні занурені всередину її.

Молекули білка можуть розташовуватися поблизу зовнішньої і внутрішньої поверхонь мембрани, а також проникати, частково або повністю, через всю її товщину.

Зазвичай клітинні мембрани вельми міцні і мають властивості електричного ізолятора. Біологічні мембрани не є жорсткими структурами. Наприклад, у багатьох випадках білки і ліпіди всередині мембран знаходяться в постійному русі.

Схема будови плазматичної мембрани



Поверхнево-інактивними (ПІР) називають речовини, які підвищують поверхневий натяг розчинника. Якщо розчинником є вода, то до ПІР відносяться всі неорганічні електроліти: кислоти, луги, солі.

Особливості ПІР:

- добра розчинність у воді;
- відсутність дифільності.

Існують також **ПНР**- речовини, які не впливають на поверхневий натяг

води або іншого розчинника. Вони мають поверхневий натяг, близький до σ_0 розчинника, і рівномірно розподіляються між поверхневим шаром і об'ємом розчину. Прикладом таких речовин можуть бути сахароза та інші вуглеводи, які майже не змінюють поверхневий натяг води. Проте, вуглеводи можуть виявляти поверхневу активність на межі водний розчин–тверда фаза або інша рідина.

При поступовому додаванні до чистого розчинника ПАР, поверхневий натяг розчинника зменшується спочатку різко (практично прямо пропорційно концентрації $\sigma_0 - \sigma = Kc$), потім вплив концентрації ПАР стає все меншим і, нарешті, настає момент, коли збільшення концентрації ПАР практично не викликає подальшого зниження поверхневого натягу розчинника. Графічна залежність поверхневого натягу від концентрації речовини називається ізотермою поверхневого натягу. (рис.3).

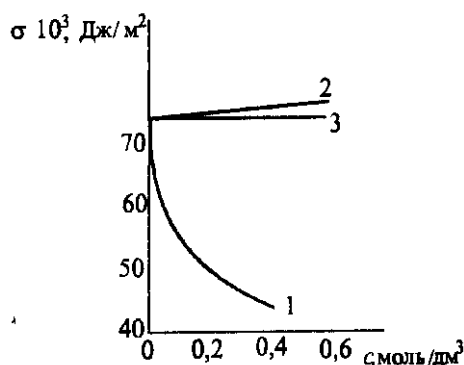


Рис.3. Ізотерми поверхневого натягу:

- 1 – для розчину ПАР,
- 2 – ПІР,
- 3 – ПІР

ПРАВИЛО ДЮКЛО–ТРАУБЕ

Експериментально було встановлено, що *поверхнева активність жирних кислот, спиртів та ін. сполук у водних розчинах рівної концентрації зростає у 3-3,5 разів при збільшенні довжини вуглеводневого радикалу на групу $-CH_2-$* . (рис.4)



Рис.4 Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів насичених жирних кислот

2. АДСОРБЦІЯ: ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ВИЗНАЧЕННЯ

Одним із найбільш поширених явищ природи є здатність твердих і рідких поверхонь і тіл поглинати гази або рідини. Відомо, що ще алхіміки використовували адсорбційну здатність глини, деревного і тваринного вугілля для очищення винного спирту і пошуків філософського каменю. У XVIII столітті К. Шеєле і Ф. Фонтана звернули увагу на те, що вугілля може поглинати гази. Російський академік Т.Е. Ловіц за допомогою вугілля очищав розчини від фарбників, а спирт – від сивушних масел. У 1814 році французом Сессюром було помічено, що пористі тіла здатні поглинати гази і при цьому виділяється тепло. Дж. Гіббсом були виконані роботи щодо термодинаміки поверхневих явищ і виведене фундаментальне рівняння адсорбції. До кінця дев'ятнадцятого століття був накопичений великий експериментальний матеріал стосовно вивчення поверхневих явищ, узагальнення якого згодом дозволило Г. Фрейндліху (1926) запропонувати емпіричне рівняння адсорбції, Дюкло і Траубе сформулювати своє правило. У 1914 році російським вченим Л.Г. Гурвічем були сформульовані основні положення, що стосуються механізму адсорбції. Наприкінці XIX і першій половині XX століть Ленгмюром, Брунауером, Полянї, а також – Зелінським, Цветом, Дубініним, Шиловим, Ребіндером та ін. було проведене детальне вивчення поверхневих явищ і розроблені основні теоретичні положення адсорбції.

Розглянемо основні визначення і терміни, які необхідні для роцо стосуються адсорбції

Адсорбція - процес самочинної зміни концентрації компоненту в поверхневому шарі порівняно з об'ємом фази. Одиниці вимірювання в СІ моль·м⁻² або моль·кг⁻¹.

Адсорбент – речовина, на поверхні якої відбувається адсорбція.

Адсорбтив (адсорбат) – речовина, яка поглинається адсорбентом.

Десорбція – процес, зворотний адсорбції.

Розглянемо класифікації адсорбційних явищ за різними ознаками.

1. За природою адсорбційних сил адсорбцію умовно поділяють на **фізичну і хімічну (хемосорбцію)**.

При **фізичній адсорбції** взаємодія адсорбента і адсорбату здійснюється за рахунок сил ван-дер-ваальса і водневих зв'язків.

У разі **хемосорбції** адсорбційні сили мають хімічну природу, тобто відбувається хімічна взаємодія між адсорбатом і адсорбентом. Наприклад, поглинання вуглекислого газу баритовою водою призводить до осадження ВаСО₃:



Основні ознаки хімічної (хемосорбції) та фізичної адсорбції наведено у таблиці 2.

Зауважимо, чіткої границі між обома видами адсорбції немає. Нерідко фізична адсорбція передує хімічній, тобто речовина, адсорбована під дією фізичних сил, потім може хімічно взаємодіяти з адсорбентом. Прикладом цього може бути адсорбція О₂ на вугіллі. При температурах –150 ÷ –200 °С кисень

адсорбується оборотно завдяки фізичним взаємодіям, теплота адсорбції становить $-15,5$ кДж/м. За кімнатної температури частина кисню адсорбується вже необоротно, а теплота адсорбції, що становить близько -290 кДж/м, вказує на перебіг хімічної реакції. Під час нагрівання цієї системи спостерігається десорбція CO і CO₂, які є продуктами хімічної взаємодії адсорбату і адсорбенту.

Таблиця 2. Основні ознаки хімічної і фізичної адсорбції

<i>Фізична адсорбція</i>	<i>Хімічна адсорбція</i>
Підвищення температури призводить до зменшення фізичної адсорбції (за рахунок посилення теплового руху)	Підвищення температури сприяє хімічній адсорбції (оскільки хімічні процеси вимагають значної енергії активації).
Фізична адсорбція <i>малоспецифічна й оборотна</i>	Хімічна адсорбція зазвичай <i>необоротна й специфічна</i> , тобто з адсорбентом можуть взаємодіяти тільки певні адсорбтиви
Енергія взаємодії 10-40 кДж/м	Енергія взаємодії 40-400 кДж/м

2. *За природою адсорбованих частинок* – на молекулярну, йонну й атомарну адсорбцію.

3. *По співвідношенням концентрації адсорбтиву у поверхневому шарі і в об'ємі фази* – на додатну та від'ємну адсорбцію.

Якщо концентрація даної речовини на межі поділу фаз більша, ніж у об'ємі, то адсорбцію називають **додатною**. Наприклад, додатна адсорбція характерна для ПАР.

Якщо ж концентрація речовини на межі поділу фаз менша, ніж в об'ємі, то адсорбція буде **від'ємною**. Зрозуміло, що цей тип адсорбції спостерігається для ППР.

В подальшому під терміном адсорбція матимемо на увазі додатну за винятком спеціальних випадків.

На межах рідина–газ, рідина–рідина адсорбцію визначають *користуючись ізотермою поверхневого натягу і рівняннями Гіббса і Ленгмюра*, які буде розглянуто далі.

Кількість речовини, що адсорбувалася на поверхні твердого адсорбенту, можна визначити ваговим і об'ємним методами.

Суть *вагового методу* полягає в тому, що зважують адсорбент до і після адсорбції і за збільшенням маси адсорбента розраховують кількість адсорбованої речовини.

Об'ємний метод полягає в тому, що концентрацію речовини в розчині до і після адсорбції встановлюють аналітичним (титруванням) або фізико-хімічним методом.

Деякі чинники, що впливають на величину адсорбції

На величину адсорбції можуть впливати різні фактори:

- природа середовища,

- властивості адсорбента і адсорбтиву,
- температура тощо.

Оскільки величина адсорбції залежить від хімічної природи розчиненої речовини, розчинника й адсорбента, а також від структури останнього, то одержати які-небудь *кількісні закономірності* важко. Проте останнім часом були зроблені *якісні висновки* щодо впливу різних факторів на величину адсорбції. Розглянемо деякі з них.

а) Вплив природи середовища або природи розчинника

Оскільки під час адсорбції з розчину молекули адсорбату і розчинника є конкурентами, то, очевидно, чим гірше адсорбується розчинник на адсорбенті, тим краще відбуватиметься адсорбція розчиненої речовини на поверхні твердого тіла.

У першому наближенні, виходячи з термодинамічних міркувань, можна вважати, що *чим вищий поверхневий натяг розчинника*, тим *його молекули менше здатні до адсорбції* на твердому тілі, і тим краще на ньому адсорбуватиметься розчинена речовина. Саме тому адсорбція на твердому тілі зазвичай добре йде з водних розчинів і набагато гірше з розчинів вуглеводів, спиртів та ін. рідин з порівняно малими значеннями поверхневого натягу.

Іншим критерієм здатності розчинника як сприятливого середовища для адсорбції є *теплота змочування*. Чим більше теплоти виділяється при змочуванні, тим інтенсивніша взаємодія розчинника з адсорбентом, а тому краща адсорбція розчинника і, як наслідок, гірше буде адсорбуватися розчинена речовина.

На величину адсорбції впливає також *розчинність адсорбтиву* в розчиннику. Чим краще середовище розчиняє речовину, тим менша його адсорбція.

б) Вплив властивостей розчиненої речовини

Про вплив хімічної природи адсорбтиву на його здатність адсорбуватися на твердому тілі важко зробити які-небудь узагальнення, оскільки здатність до адсорбції в цьому випадку сильно залежить від природи адсорбента і середовища, які можуть бути і полярними і неполярними речовинами. Найважливішим правилом у цьому відношенні є відоме ***правило зрівнювання полярності, сформульоване П.О. Ребіндером***. Згідно з цим правилом речовина С може адсорбуватися на поверхні поділу фаз А і В, якщо вона в результаті своєї присутності в поверхневому шарі зрівнюватиме різницю полярностей цих фаз. Інакше кажучи, адсорбція відбуватиметься, якщо полярність речовини С, що характеризується, наприклад, діелектричною проникністю, знаходитиметься між полярністю речовин А і В, тобто, якщо буде виконуватися загальна умова:

$$\varepsilon_A > \varepsilon_C > \varepsilon_B \text{ або } \varepsilon_A < \varepsilon_C < \varepsilon_B.$$

П.О. Ребіндер наводить наступний приклад, що ілюструє правило зрівнювання полярності:

– на межі вода ($\varepsilon = 81$) – толуен ($\varepsilon = 2,4$), анілін ($\varepsilon = 7,3$) є поверхнево-активною речовиною, на межі толуен ($\varepsilon = 2,4$) – повітря ($\varepsilon = 1$) анілін трохи підвищує

поверхневий натяг і, таким чином, поверхнево-активною речовиною є вже *толуен*, розчинний в аніліні.

Те ж правило Ребіндера зумовлює орієнтацію *дифільних молекул* поверхнево-активної речовини на межі розділу адсорбент–середовище, а саме, своєю полярною частиною молекули будуть обернені до полярної фази, а неполярною частиною – до неполярної. Повітря, якщо воно є однією з фаз, можна вважати неполярною фазою.

в) Вплив природи адсорбента

На адсорбцію з розчинів сильно впливає природа і пористість адсорбента. Як правило, неполярні адсорбенти краще адсорбують неполярні речовини, а полярні адсорбенти – полярні речовини.

Отже, для адсорбції речовин з води краще користуватися *гідрофобними адсорбентами* (вугілля, тальк), а з неполярних – *гідрофільними адсорбентами* (бентонітова глина, силікагель).

Що ж до впливу на адсорбцію розміру пор адсорбента, то він пов'язаний з розмірами молекул речовини – адсорбату. Великі молекули не можуть потрапити у вузькі пори адсорбенту, і адсорбція зменшується або, у крайньому разі, надзвичайно сильно сповільнюється.

г) Вплив часу

Швидкість хемосорбції за інших рівних умов менша, ніж швидкість фізичної адсорбції, оскільки процес хімічної взаємодії вимагає певного часу, а продукти реакції, що виділяються, ускладнюють доступ речовини до поверхні сорбенту.

Окрім цього, фактор часу тісно пов'язаний з факторами *a-v*, викладеними вище.

д) Вплив температури

Як повідомлялося раніше, при підвищенні температури хімічна адсорбція зростає (оскільки для хімічних процесів необхідна значна енергія активації), а фізична – зменшується (за рахунок посилення броунівського руху, що сприяє процесу десорбції).

3. РІВНЯННЯ І ТЕОРІЇ АДСОРБЦІЇ

Рівняння адсорбції Гіббса. У 1876 році Гіббс, виходячи із законів термодинаміки, вивів рівняння для розрахунку адсорбції даного компонента (неелектроліту) Γ з розбавлених розчинів:

Залежність між адсорбцією, концентрацією ПАР та зміною поверхневого натягу виражається рівнянням Гіббса, $[\text{моль/м}^3]$

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

де $\Delta\sigma$ - зміна поверхневого натягу, яка відповідає зміні концентрації ΔC ;

$\Delta\sigma/\Delta C$ - поверхнева активність;

R - універсальна газова стала; T - температура.

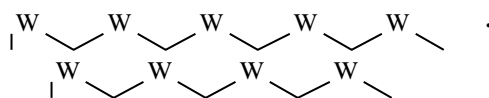
До початку ХХ століття був накопичений достатньо великий експериментальний матеріал, на базі якого у 1915 році американський вчений І. Ленгмюр розробив першу теорію *мономолекулярної адсорбції* і експериментально її підтвердив.

Основні положення теорії Ленгмюра

1. Адсорбція відбувається на активних адсорбційних центрах є *мономолекулярною*.
2. Адсорбовані молекули не взаємодіють одна з одною.
3. Адсорбція має динамічний характер.

Конкретизуємо наведені положення.

Під активними центрами І. Ленгмюр мав на увазі атоми або молекули твердого тіла, які розташовані в поверхневому шарі, внаслідок чого їх валентності використані не повністю (на відміну від частинок, що знаходяться в об'ємі тіла). При цьому кожний *активний центр* адсорбує (утримує) вільними валентностями лише *одну молекулу* або атом адсорбованої речовини, оскільки радіус дії валентних сил не перевищує діаметр молекули. Природно, що у такому разі поверхня адсорбенту покривається лише одним шаром молекул або атомів. Принцип адсорбції на активних центрах наочно демонструє схема адсорбції оксиду карбону (II) на поверхні вольфраму:



Виходячи з

вищевикладених положень, Ленгмюр вивів рівняння ізотерми адсорбції.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{Kc}{1 + Kc}$$

Для випадку адсорбції з газової фази у рівнянні ізотерми замість концентрації використовуємо тиск газу:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{Kp}{1 + Kp}$$

Константа K у рівнянні Ленгмюра має певний фізичний смисл, який можна встановити шляхом простих перетворень рівняння (5).

Приводимо до спільного знаменника і переносимо праворуч всі члени рівняння (5), що містять K :

—

Отже, стала K в рівнянні Ленгмюра це величина, зворотна концентрації, при якій адсорбція досягає половини граничного значення.

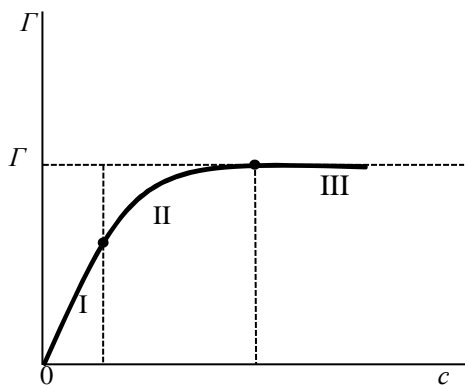


Рис. 5. Ізотерма адсорбції за Ленгмюром (у інтервалі малих концентрацій) (рис. 5).

Рівняння Ленгмюра добре описує *ізотерму адсорбції в діапазоні будь-яких концентрацій*.

При малих концентраціях у знаменнику рівняння можна нехтувати членом Kc , дуже малим в порівнянні з 1, і рівняння Ленгмюра набуває вигляду $\Gamma = \Gamma Kc = K_1 c$ (якщо позначити $\Gamma K = K_1$). Таким чином, при малих концентраціях величина адсорбції Γ прямо пропорційна рівноважній концентрації, що відповідає прямолінійній ділянці ізотерми адсорбції I (у

При відносно великих концентраціях у знаменнику можна, навпаки, знехтувати одиницею у порівнянні з членом Kc і рівняння набуде вигляду $\Gamma = \Gamma_\infty$. Тобто, за великих концентрацій адсорбція досягає свого граничного значення, що на ізотермі відповідає горизонтальній прямолінійній ділянці III, що йде паралельно осі концентрацій (рис. 5).

Отже, при виведенні рівняння Ленгмюр увів поняття про граничну адсорбцію (Γ_{∞}), яка відповідає повному заповненню поверхні адсорбенту мономолекулярним шаром адсорбату.

Підставою для уведення цього поняття стали результати дослідів щодо вивчення структури поверхневого шару і орієнтації в ньому адсорбованих молекул. Досліди проводилися за допомогою спеціально сконструйованих терезів таким чином: на поверхню води наносили краплю малорозчинної ПАР, наприклад, жирної кислоти або масла. Потім за допомогою рухомого бар'єру, зробленого, наприклад, з парафінованої паперової смужки, плівку стискали, одночасно вимірюючи, тиск, який чинить плівка на бар'єр. По мірі зменшення площі плівки зусилля, необхідне для зменшення її поверхні, зростало. І, нарешті, наступав такий момент, коли для незначної зміни площі поверхні плівки необхідно було докласти дуже велике зусилля, тобто тиск, який розвиває плівка щодо рухомого бар'єру, значно зростав. Це відбуватиметься тоді, коли молекули адсорбату, які лежать на поверхні води, увійдуть до безпосереднього контакту і утворять на поверхні води шар товщиною в одну молекулу (мономолекулярний шар).

На підставі результатів дослідів Ленгмюр дійшов наступного висновку стосовно будови адсорбційного шару. Молекули ПАР, що знаходяться в адсорбційному шарі, розташовуються не хаотично, а *орієнтуються у певному порядку*. Орієнтація молекул ПАР полягає в тому, що їх полярні групи спрямовані у бік полярного середовища, тобто у бік води, а неполярні вуглеводневі радикали – у бік неполярного середовища, тобто у бік повітря.

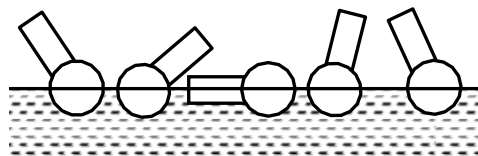


Рис. 6 Схема будови ненасиченого мономолекулярного шару

За відносно невеликих концентрацій речовини в поверхневому шарі вуглеводневі радикали знаходяться у лежачому стані на поверхні рідини (рис. 6).

При збільшенні концентрації адсорбтиву вуглеводневі радикали поступово випрямляються і в насиченому шарі (при досягненні концентрацій, утворення мономолекулярного шару, молекули щільно примикають один до одного, а їх радикали розташовуються перпендикулярно до поверхні, утворюючи так званий „молекулярний частокіл” (рис. 7).

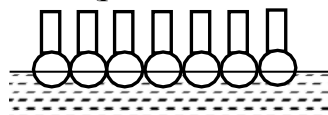


Рис. 7. Схема будови насиченого мономолекулярного шару

Такі уявлення про поверхневу орієнтацію молекул ПАР *підтверджує* характер ізотерм поверхневого натягу і адсорбції. Дійсно, якщо адсорбовані молекули при певній концентрації ПАР в розчині зайняли всю поверхню рідини і утворили мономолекулярний шар, то подальше збільшення ПАР до розчину не може

призвести до збільшення адсорбції через відсутність вільних активних центрів на поверхні води. Отже, при певній концентрації ПАР в розчині досягається граничне значення адсорбції Γ_{∞} (горизонтальна ділянка ізотерми адсорбції, рис. 5). Очевидно, що в цьому випадку припиняється подальше зниження σ і на ізотермі $\sigma = f(c)$ буде ділянка, паралельна осі абсцис.

Якщо припустити, що в адсорбційному шарі гідрофільні частини молекул щільно прилягають одна до одної і займають всю поверхню, то добуток ΓN_A є кількістю молекул, які знаходяться на 1 м^2 (оскільки розмірність Γ виражена у моль/м, а N_A – число Авогадро (число молекул в молі)). Звідси випливає, що площа, яку займає одна молекула в насиченому адсорбційному моношарі дорівнює:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A}.$$

З наведеної формули видно, що для визначення зайнятої площі однією молекулою, необхідно знайти Γ . Це можна зробити, побудувавши вже відомий вам лінійний варіант ізотерми адсорбції Ленгмюра (рис. 5).

Існуючі уявлення дозволяють також визначити довжину органічної молекули, яка буде дорівнювати товщині мономолекулярного шару:

Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра було виведене для межі розділу *тверде тіло–газ*, проте спільність кінетичних уявлень, покладених в його основу, *справедлива також і для інших меж розділу: тверде тіло–рідина, рідина–газ і рідина–рідина.*

Не дивлячись на зовнішню загальність, відкрита на початку століття теорія Ленгмюра ґрунтувалася на декількох *припущеннях, що не завжди витримуються:*

1. Адсорбовані молекули не взаємодіють між собою.
2. Всі активні центри поверхні рівноцінні.
3. Молекули адсорбуються лише на вільних ділянках поверхні, а від зайнятих молекулами, що адсорбувалися, відштовхуються.

Розвиток експериментальної техніки дозволив досліджувати різні за своєю природою адсорбенти і одержати ізотерми адсорбції в широкому діапазоні тиску і концентрацій. При цьому було встановлено, що деякі з них на відміну від класичної” ізотерми Ленгмюра мають *S-подібну форму*. Це свідчило про те, що на гладких поверхнях, а також на пористих адсорбентах, пронизаних безліччю капілярів, адсорбція після утворення *мономолекулярного шару* не припиняється. Для пояснення подібних випадків адсорбції Полянї запропонував *теорію полімолекулярної адсорбції*, основні положення якої такі:

1. поблизу поверхні адсорбенту, утворюючи безперервне силове поле.
2. Адсорбційні сили діють на порівняно великій відстані і тому можна говорити про існування біля поверхні адсорбента так званого адсорбційного об’єму.
3. Дія адсорбційних сил у міру віддалення від поверхні зменшується і на деякій відстані практично стає рівним 0.
4. Адсорбційні сили не залежать від температури, а отже, із зміною *T* адсорбційний об’єм не змінюється. Незначна зміна адсорбції з підвищенням температури характеризується збільшенням процесу десорбції за рахунок збільшення інтенсивності теплового руху адсорбованих молекул.

Обидві теорії Ленгмюра і Полянї обмежені у застосуванні. Залежно від *природи* адсорбента і адсорбтиву і, особливо, від *умов адсорбції*, може бути застосована та або інша. Для фізичної адсорбції більше підходить теорія полімолекулярної адсорбції Полянї. Теорія Ленгмюра охоплює з відомими обмеженнями *випадки і фізичної і хімічної адсорбції*.

Згодом робилися неодноразові спроби поєднання теорій Ленгмюра і Полянї. Найбільш вдала з них була зроблена Брунауером, Емметом, Теллером і одержала назву *теорії BET* (за першими літерами прізвищ авторів).

Основні положення теорії BET

1. На поверхні адсорбента є певне число рівноцінних в енергетичному відношенні активних центрів, здатних адсорбувати молекули.
2. Кожна молекула першого шару є можливим центром для адсорбції і утворення другого адсорбційного шару та ін.
3. Взаємодія сусідніх адсорбованих молекул в першому і наступному шарах відсутня.

Отже, адсорбційна фаза являє собою сукупність адсорбційних комплексів, тобто молекулярних ланцюжків, що наочно можна представити у вигляді схеми:

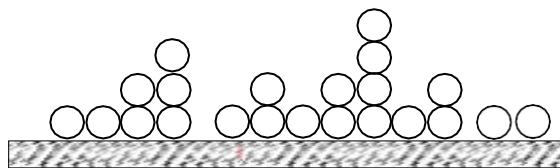


Рис.8 Модель рівноважного адсорбційного шару за теорією BET

Не дивлячись на те, що деякі передумови теорії умовні, було *виведене рівняння* ізотерми адсорбції, що задовільно *описує всі види ізотерм* адсорбції, у тому числі і S-подібну.

В даний час теорія BET вважається найбільш прогресивною теорією фізичної адсорбції.

ЕКВІВАЛЕНТНА ТА ВИБІРКОВА АДСОРБЦІЯ. ПРАВИЛО ПАНЕТА-ФАЯНСА

Еквівалентна адсорбція – це такий вид адсорбції, коли з розчину адсорбуються одночасно і в еквівалентних кількостях йони різних знаків.

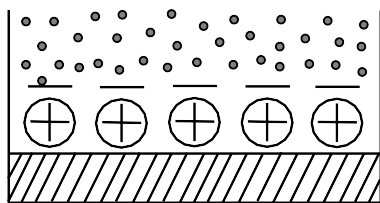


Рис.9 Будова ПЕШ

Вибіркова адсорбція – це такий вид адсорбції, коли з розчину адсорбуються йони лише одного знаку, а йони з протилежним знаком безпосередньо не адсорбуються. Природно що під дією електростатичних сил вони розташовуються поблизу адсорбованих йонів, утворюючи так званий подвійний електричний шар (ПЕШ). Наприклад, перехід катіонів

з об'ємної рідкої фази на межу з твердою призводить до того, що остання заряджається позитивно, а рідка – негативно і в поверхневому шарі виникає ПЕШ (рис. 9). Детальніше будову ПЕШ ми розглянемо у розділі, присвяченому електричним властивостям колоїдних частинок, а зараз чинники, які впливають на адсорбцію електролітів.

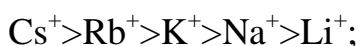
Чинники, що впливають на адсорбцію електролітів

Здатність до адсорбції іонів визначається перш за все їх природою. Серед іонів однакової валентності максимальну адсорбційну здатність виявляють іони найбільшого радіусу, оскільки:

- чим більший радіус йона, тим більша його поляризованість, тобто здатність притягуватися поверхнею;
- чим більший радіус йона, тим менше він схильний до гідратації, яка загалом перешкоджає адсорбції іонів.

Здатність іонів до адсорбції зменшується у таких рядах:

- для одновалентних катіонів:



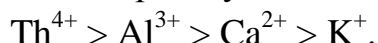
- для двовалентних катіонів:



- для одновалентних аніонів:



Природно, що ці ряди іонів повністю співпадають з так званими *ліотропними рядами Гофмейстера*, складеними у порядку зростання здатності іонів сольватуватися молекулами розчинника. Адже, чим тонша оболонка розчинника, що оточує йон, тим сильніша взаємодія йона з адсорбентом. При адсорбції іонів різної валентності спостерігається аналогічна закономірність – чим більша валентність іону, тим сильніше він притягується мікроділянками поверхні:



Кристалізація солей – це теж вибіркова йонна адсорбція. Дійсно, для того, щоб кристал добувався, його поверхня повинна адсорбувати з розчину іони, які входять до складу кристала. Зрозуміло, що сили, під впливом яких відбувається така побудова, є хімічними силами, а іони, що добувають кристал, адсорбуються особливо міцно.

Для цього типу йонної адсорбції спостерігається закономірність, що одержала назву „**Правило Панета–Фаянса**”. Воно свідчить, що кристали добувають лише ті атоми або йони, які входять до їх складу.

Наприклад, кристали AgI, які внесені в розчин KI, вибірково адсорбують на своїй поверхні йодид-іони. Якщо ж кристали AgI внести в розчин AgNO₃, то відбуватиметься адсорбція іонів Ag⁺.

Проте, користуючись правилом Панета–Фаянса, слід пам'ятати, що у разі відсутності в розчині однойменних іонів, добувати кристалічну ґратку здатні іони, ізоморфні з ними. Так для AgI ізоморфними йонами є іони Cl⁻, Br⁻, CN⁻ і ін. Як тільки була встановлена різна здатність до адсорбції іонів, у дослідників виникло припущення, що подібно до реакції заміщення повинен

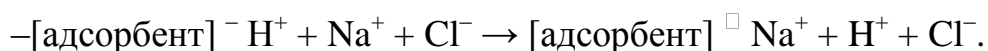
відбуватися обмін йонів на поверхні адсорбента, що контактує з розчином електроліту. Перевірка гіпотези показала наявність обміну йонів між подвійним електричним шаром. Так був відкритий ще один дуже важливий різновид йонної адсорбції – *йонний обмін*.

ІОННИЙ ОБМІН (ІОНООБМІННА АДСОРБЦІЯ)

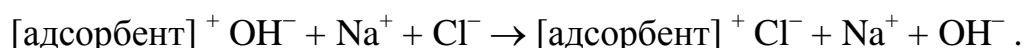
Йонним обміном називається процес, при якому адсорбент, поглинаючи з розчину певну кількість будь-яких іонів, виділяє одночасно в розчин еквівалентну кількість інших іонів того ж знаку, витиснутих з поверхні.

Йонообмінна адсорбція має ряд особливостей:

- по-перше, вона специфічна, тобто до обміну на даному адсорбенті здатні тільки певні йони;
- по-друге, обмінна адсорбція не завжди оборотна;
- по-третє, вона, як правило, проходить більш повільно, ніж адсорбція неелектролітів, особливо, коли до заміни здатні йони, що знаходяться в глибині адсорбента;
- по-четверте, при обмінній адсорбції може відбуватися зміна рН середовища. Це спостерігається у тому випадку, коли на поверхні адсорбента знаходяться йони Гідрогену або гідроксид-іони. Якщо адсорбент здатний заміщати на будь-який, катіон йон Гідрогену, то надходячи до розчину, останній підкислює його. При цьому адсорбент поводить себе подібно до кислоти і його називають *кислотним*.
- Обмін іонів у разі кислотного адсорбенту можна представити схемою:



Якщо адсорбент обмінює будь-який аніон на гідроксид-іон, він поводить себе як основа і називається основним:

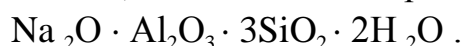


Такі види адсорбції називають ще гідролітичними.

Різновиди йонообмінних адсорбентів

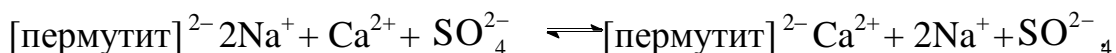
Речовини, які проявляють здатність до йонного обміну у розчині, одержали назву *іонітів*. Іоніти мають структуру у вигляді каркаса, „зшитого” зазвичай ковалентними зв'язками. Каркас (матриця) має позитивний або негативний заряд, який компенсують протилежно заряджені рухливі йони – проти йони. Протиіони можуть замінюватись на інші йони з зарядом того ж знака. Каркас виступає у ролі полііона і обумовлює нерозчинність іоніта у розчинниках.

Існують як природні, так і штучні адсорбенти, здатні до обміну іонів. До природних неорганічних іонітів відносяться *цеоліти* – алюмосилікати кальцію і натрію. Відомий також силікати, які окрім іонів Na^+ і Al^{3+} містять значну кількість іонів Fe^{3+} , Mg^{2+} , K^+ , Li^+ . Великий практичний інтерес представляє алюмосилікат – *пермутит*, склад, якого можна зобразити формулою:



Пермутити і глауконіти застосовують для пом'якшування твердої води. Цей

процес можна представити такою схемою:



Пермутит, що обміняв іон Na^+ на іон Ca^{2+} , можна регенерувати шляхом його обробки концентрованим розчином NaCl .

Останнім часом широке застосування для пом'якшення води знайшли синтетичні йонообмінники, так звані *йонообмінні смоли (ІОС)*. Такі йонообмінні смоли або йоніти одержують методом поліконденсації або полімеризації з мономерів певної будови.

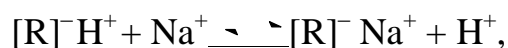
Залежно від здатності обмінюватися позитивними або негативними іонами йоніти розділяються на *катіоніти* і *аніоніти*.

Катіоніти – це йоніти, здібні до обміну рухомих H^+ -іонів на катіони. У своїй високомолекулярній матриці вони містять такі групи, як $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ і при контакті з водними розчинами диссоціюють на аніони матриці, і іони H^+ :



де $[\text{R}]^-$ – складний аніон ІОС.

Суть катіонного обміну можна виразити наступною схемою:



Аніоніти – це йоніти, здатні до обміну рухомих OH^- -іонів на аніони. У своїй високомолекулярній матриці вони містять групи з основними властивостями типу: $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$, для яких характерна дисоціація за схемою, наприклад:

Найбільш характерним адсорбентом є активоване вугілля або „Карболен”, що вживається при порушеннях травлення: підвищеній кислотності, отруєннях та ін.

Завдяки великим досягненням у синтезі йонообмінних смол одержані зразки йонітів, які успішно застосовуються при консервації крові. Слід зазначити, що йоніти застосовуються також для діагностики і терапії захворювань, пов'язаних з порушенням йонного балансу в органах і тканинах (типу виразки шлунку, стравоходу, гіпертонічних набряків та ін.). Прийом йонітів всередину нормалізує кислотність шлункового соку і знижує больові симптоми. Шляхом введення всередину високодисперсних йонообмінних смол у багатьох випадках вдається змішувати в потрібний бік і підтримувати йонний режим в організмі.

Здатність йонітів локалізувати і виводити з організму йонізовані частинки і радіоактивні елементи відкриває широкі можливості для їх застосування в радіології.

В промисловості велике значення має застосування йонітів для демінералізації води, оскільки йоніти здатні вилучати зі стічних вод феноли, сполуки фтору, свинцю, ртуті, сірки, а також радіоактивні ізотопи. Їх успішно

застосовують для знешкодження промислових стічних вод.

В даний час без іонітів немислиме виробництво біологічних препаратів. Із застосуванням іонітів була значно вдосконалена технологія виробництва антибіотиків, скоротилася їх втрата, збільшився вихід, покращала якість.

Застосування іммобілізації ферментів, тобто хемосорбції на високомолекулярних носіях, розширило сфери їх використання в медицині та виробництві лікарських препаратів. На основі застосування іммобілізованих ферментів здійснюється практично безперервний органічний синтез біологічно активних речовин (інтерферону, антибіотиків, гормонів та ін.).

Іммобілізовані ферменти успішно застосовують у спеціальних колонках для екстракорпоральної перфузії біологічних рідин (типу штучної нирки).

На принципі використання іонообмінних смол розроблені сучасні методи аналізу фармацевтичної сировини та лікарських препаратів. Наведені приклади відображають позитивну сторону адсорбції. Проте слід пам'ятати, що багато нерозчинних допоміжних речовин, що уводяться в пігулки, здатні частково або повністю адсорбувати лікарські речовини, знижуючи їх біодоступність, а отже, і терапевтичний ефект.

6. ХРОМАТОГРАФІЯ

Основи хроматографічного методу були викладені російським вченим Михайлом Семеновичем Цветом у 1903 році. Характеризуючи принцип свого методу, Цвет писав: „При фильтрации смешанного раствора через столб адсорбента пигменты расслаиваются в виде отдельных, различно окрашенных зон. Подобно световым лучам в спектре, различные компоненты сложного пигмента закономерно распределяются друг за другом в столбе адсорбента и становятся доступными качественному определению. Такой расцветенный препарат я назвал хроматограммой, а соответствующий метод анализа хроматографическим методом”.

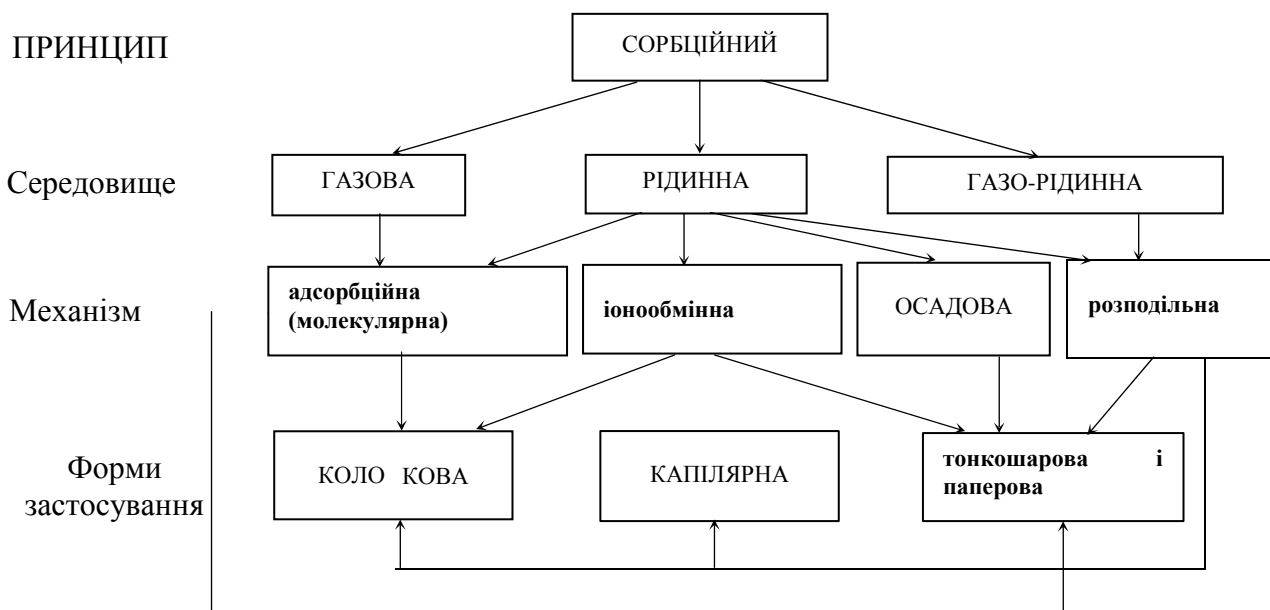
Загальне визнання і розвиток методу пояснюється його зручністю, простотою і високою ефективністю при вирішенні таких важливих задач, як:

- очищення різних речовин від домішок;
- концентрація цінних речовин із розбавлених розчинів;
- розділення складних сумішей на компоненти;
- встановлення ідентичності та однорідності хімічних сполук;
- визначення молекулярної структури нових речовин.

В даний час існують десятки варіантів хроматографії, безліч варіантів досконалих приладів-хроматографів. Проте, якими б далекими за зовнішніми ознаками вони не були один від одного, в їх основі лежить принцип, сформульований видатним вченим М.С. Цветом .

Отже, хроматографія – це фізико-хімічний метод розділення сумішей, при якому компоненти суміші розподілені між двома фазами, однією з яких є нерухомий шар з великою поверхнею контакту, а іншою фазою є потік, що фільтрується через нерухомий шар.

Розглянемо схему, на якій показано класифікацію хроматографії:



згідно якої хроматографічні сорбційні методи розрізняються за такими ознаками:

- за агрегатним станом середовища, в якому проводиться розділення – газова, рідинна, газо-рідинна;
- за механізмами розділення – молекулярна (адсорбційна), іонообмінна, осадова і розподільна;
- за формою проведення процесу – колонкова, капілярна, паперова і тонкошарова.

Найбільш широко вживані види хроматографії розглянемо докладніше.

Адсорбційна хроматографія заснована на властивостях різної адсорбованості компонентів сумішей, пов'язаних з особливостями їх будови і складу. В адсорбційній хроматографії можуть бути використані рідка або газоподібна рухомі фази. Відповідно до цього розрізняють газову і рідинну адсорбційну хроматографію.

У рідинній адсорбційній хроматографії досліджувану суміш розчиняють у відповідному розчиннику і пропускають через колонку, заповнену тим або іншим сорбентом (оксид алюмінію, активоване вугілля, силікати, *o*-оксихінолін та ін.). При цьому необхідно враховувати наступні вимоги до адсорбентів:

- однорідність частинок;
- відсутність хімічної взаємодії між ним і аналізованими речовинами;
- вибірковість.

Цього можна досягти застосовуючи суміші сорбентів.

Механізм адсорбційної хроматографії полягає в тому, що складові частини досліджуваної суміші через різну адсорбційну здатність на сорбенті розподіляються на колонці ступінчасто. У верхній частині колонки буде зосереджений компонент з найбільшою адсорбційною здатністю, а в нижній – з найменшою. Одержана таким шляхом первинна хроматограма не матиме різкої межі між цими зонами, що пояснюється структурною неоднорідністю

сорбентів.

Подальшу обробку первинної хроматограми можна проводити трьома способами: проявним, витискувальним і фронтальним.

Проявний спосіб, полягає в тому, що після отримання первинної хроматограми через колонку з речовинами, що адсорбувалися, пропускають розчинник, що має меншу адсорбційну здатність, ніж компоненти аналізованої суміші. При тривалому вимиванні розчинником зони, що утворилися, переміщуються до нижньої частини колонки і, нарешті, компоненти суміші виводяться проявником з колонки, виходять в різних порціях елюата.

Витиснювальний спосіб відрізняється від попереднього тим, що як розчинник використовують речовину (витиснювач), який адсорбується краще, ніж компоненти суміші. Тому промиваюча рідина витісняє з адсорбенту компоненти аналізованої суміші у порядку збільшення їх адсорбційної здатності.

Фронтальний спосіб заснований на тривалому пропусканні початкової суміші через колонку. Унаслідок меншої адсорбції один з компонентів виходитиме з колонки в чистому вигляді доки не почнеться „стрибок” другого компоненту. Такий спосіб обробки первинної хроматограми дає можливість одержати в чистому вигляді деяку кількість мало адсорбованого компоненту. Якщо компоненти суміші, що розділяється, забарвлені, то, після встановлення чітких зон розмежування, шари з різними компонентами розділяють механічно. У разі безбарвних компонентів хроматограми заздалегідь „проявляють”, пропускаючи через колонку розчини-барвники, які забарвлюють відповідні речовини в різні кольори. В деяких випадках виявлення зон органічних речовин проводять люмінесцентним способом, оскільки окремі речовини (фенол, резорцин, галова кислота та ін.) здатні до люмінесценції під дією УФ-опромінювання. Після отримання чистих компонентів одним з вищеписаних способів можна проводити їх кількісний аналіз найбільш прийнятним з методів.

Сутність **газо-адсорбційної хроматографії** полягає в тому, що колонка з сорбентом насичується сумішшю паро- або газоподібних компонентів, а потім продувається інертним газом-носієм. При цьому розділення компонентів відбувається всередині шару, а суміш одного з компонентів і газу-носія, що виходить, потрапляє в спеціальний детектор, реєструє склад і вміст даної домішки у вигляді піків на паперовій стрічці. Відповідно за часом виходу піку (компонента) і його площі здійснюється ідентифікація і встановлюється якісний і кількісний склад компонентів суміші.

Розподільна хроматографія заснована на явищі розподілу розчинених речовин між двома розчинниками, що не змішуються, тобто розділення речовин методом розподільної хроматографії засноване на відмінностях у коефіцієнтах розподілу речовин, що хроматографуються між двома фазами, що не змішуються. Розподільна хроматографія може бути проведена в колонці, на папері або в тонкому шарі адсорбента.

У колонковому варіанті колонку заповнюють носієм (силікагель, активоване вугілля, оксид алюмінію), який оброблюють нерухомим

розчинником. Цей розчинник, адсорбуючись на поверхні носія, утворює на ньому поверхневу рідку плівку. Потім через колонку пропускають другий розчинник з розчищеною в ньому аналізованою сумішшю. Якщо компоненти суміші мають різну розчинність в рухомому і нерухомому розчиннику, тобто різний коефіцієнт розподілу:

$$K = \frac{c_{\text{рухомої}}}{c_{\text{нерухомої}}},$$

то ці речовини рухаються в колонці з різною швидкістю. Легше вимивається компонент, який має невеликий коефіцієнт розподілу. Методика розподільного хроматографічного розділення майже не відрізняється від методики адсорбційного розділення. Через підготовлену колонку для розподільної хроматографії пропускають розчин аналізованої суміші в підбраному розчиннику і потім тим же розчинником промивають колонку, збираючи окремі порції елюата, які потім аналізують різними методами.

Варіант *паперової розподільної хроматографії* полягає в тому, що як адсорбент застосовують спеціальний хроматографічний папір. При цьому досліджувані суміші у вигляді плями наносять на смужку паперу (на лінію старту), а її корінець поміщають в кюветку з сумішшю розчинників, яка під дією капілярних сил рухається вздовж паперу і захоплює досліджувану речовину.

Оскільки складові частини досліджуваної суміші мають різні коефіцієнти розподілу у вибраній системі розчинників, а, отже, й різну швидкість руху, то відбувається поступове їх розділення. У результаті через деякий час складові частини опиняються в різних частинах хроматограми. Слід пам'ятати, що для підтримки адсорбційної рівноваги і запобігання висиханню розчинника розділення необхідно проводити в закритій камері. При цьому фронт розчинника завжди випереджатиме рухомі плями речовини. Після закінчення хроматографування плями складових частин можна виявити проявленням хроматограми (обробкою реагентами, що дають з речовинами забарвлені сполуки).

Для кількісної оцінки здатності розділення речовин на папері уведений коефіцієнт R_f , що є відношенням величини зсуву зони речовини до зсуву фронту розчинника:

$$R_f = \frac{\text{Швидкість руху зони компонента}}{\text{Швидкість руху у фронту рухомої фази}}$$

Якщо величину зсуву фронту розчинника позначити x_f , а x – зсув зони

аналізованого компонента, то R_f визначиться рівнянням:

$$R_f = \frac{x}{x_f}$$

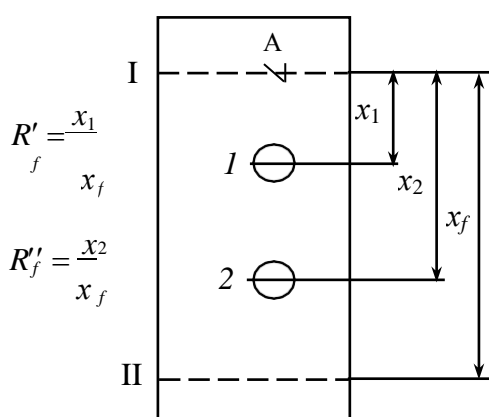


Рис. 10. Схема визначення R_f компонентів суміші за результатами хроматографування на папері:

I – лінія старту, II – фронт розчинника,
 А – місце нанесення речовини

Розглянемо приклад розділення двох компонентів суміші (рис. 10). Тут x_1 і x_2 – шлях, пройдений відповідно компонентами 1 і 2 суміші, що розділяється, від початкового положення („старту”), x_f – шлях, пройдений фронтом розчинника. Якщо x_1 не рівний x_2 , то і R'_f не буде рівний R'_f , отже, зони компонентів суміші розділяються. У ідеальному випадку R_f характеризує швидкість переміщення зони компонентів вздовж паперу і перш за все залежить від природи рідких рухомої і нерухомої фаз. Отже, R_f визначається лише коефіцієнтом розподілу і параметрами паперу. Проте на практиці, внаслідок взаємодії речовин суміші

з носієм (папером), відхилення процесу від рівноважного стану і з інших причин R_f залежать від природи носія, техніки експерименту, хроматографованих речовин, розчинників та ін. Для однотипних речовин за стандартних умов експерименту величина R_f відносно постійна і у ряді випадків дозволяє їх ідентифікувати.

Величини коефіцієнтів R_f не повинні бути дуже малими, оскільки в цьому випадку речовини розділяються поволі, але не повинні бути і дуже великими, оскільки при великих швидкостях речовини не встигають повністю розділитися за час їх просування папером. Тому величина $\Delta R_f = |R'_f - R''_f|$ може характеризувати здатність двох не змішуваних рідин до розділення суміші речовин. Чим більша відмінність у величинах R_f компонентів аналізованої суміші, тим повнішим буде їх розділення. Досвід показує, що якщо для двох речовин $\Delta R_f \gg 0,05$, то методом хроматографії на папері їх можна розділити достатньо повно.

Метод тонкошарової хроматографії (ТШХ) полягає в наступному: на одну сторону скляної пластинки наносять шар сорбента, який може бути закріпленим або незакріпленим. При отриманні закріпленого шару сорбент закріплюють на склі фіксатором-гіпсом або крохмалем. На цей шар, також як на папір, наносять на лінію старту краплі аналізованої речовини. Край пластинки занурюють у систему розчинників нижче за лінію старту. Далі поступають як у разі хроматографії на папері. Зараз промисловість випускає стандартизовані пластини для ТШХ „*Silufol*”, „*Сорбфіл*” (алюмінієва фольга, вкрита тонким шаром силікагелю). Їх відрізняє висока якість і компактність.

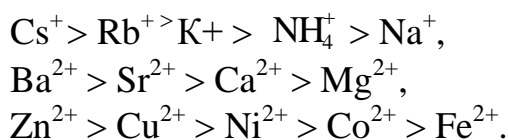
Метод тонкошарової хроматографії набув широкого поширення завдяки своїй *простоті і зручності розділення*. У порівнянні з паперовою хроматографією цей метод має ряд переваг: простота розділення, підвищена чутливість, стійкість по відношенню до нагрівання і деяких реагентів, що руйнують папір та ін. Застосування найрізноманітніших *сорбентів* робить цей метод справді універсальним. Цей метод широко застосовується в хімічних, біологічних, медичних, фармацевтичних та ін. дослідженнях. Особливо успішно цей метод застосовується для розділення й аналізу лікарських речовин.

Методом *ексклюзивної хроматографії* можна розділяти речовини з середньою молекулярною масою в діапазоні $10^2 \div 10^8$ г/моль. Цей метод хроматографії широко застосовується для дослідження, очищення, виділення полімерів, в т.ч. біополімерів.

Йонообмінна хроматографія заснована на застосуванні йонообмінників (іонітів). Механізм цього процесу, як Ви вже знаєте, є хімічна взаємодія активних груп твердої фази з іонами в розчині.

При здійсненні іонообмінної хроматографії у верхню частину хроматографічної колонки, наповненої, наприклад, катіонітом у „водневій формі”, уводиться суміш іонів, що розділяються. Для отримання компонентів у чистому вигляді елюювання проводять розчином хлороводневої кислоти. Реакційне вимивання з колонки різних іонів пов'язане із вже відомою вам закономірністю, тобто різною спорідненістю іонів до іоніту.

Приблизну закономірність сорбованості йонів із однаковою валентністю можна представити такими рядами:



Проте, слід пам'ятати, що ці ряди не мають характеру стандартів і можуть змінюватися залежно від зовнішніх умов, наприклад, від природи кислоти, яку використовують для елюювання.

Цей метод застосовується в аналітичній хімії для розділення і кількісного визначення іонів і органічних речовин. Так, альдегіди добре поглинаються сульфідними іонітами і легко елюються розчином NaCl. Йони стрептоміцину здатні заміщати іони Na^+ у катіонітних колонках. Амінокислоти добре адсорбуються аніонітами і можуть бути елюювані розчином аміаку. При цьому

в різних порціях елюату виявляються різні амінокислоти.

