

Лекция №3 Адсорбция на границе раздела твердое тело – раствор. Ионообменная адсорбция. Хроматография

3.1 Адсорбция на границе раздела твердое тело - раствор

Адсорбция растворенных веществ твердыми адсорбентами является более сложным процессом, чем адсорбция газов твердыми телами, так как она осложнена рядом факторов:

- 1) присутствием третьего компонента — растворителя, молекулы которого могут конкурировать с молекулами адсорбата за места на поверхности адсорбента;
- 2) взаимодействием между молекулами адсорбата и растворителя;
- 3) электростатическим взаимодействием между поверхностью адсорбента и ионами адсорбата, если он является электролитом.

Молекулярная адсорбция.

Явление адсорбции из растворов твердыми телами было открыто и изучено в 1785 г. русским химиком и фармацевтом Т. Е. Ловицем (1757—1804).



Товий Егорович (Иоганн Тобиас) Ловиц (нем. *Johann Tobias Lowitz*; 25 апреля 1757, Гёттинген — 7 декабря 1804, Санкт-Петербург, Российская империя) — русский учёный-химик, академик Санкт-Петербургской Академии наук (с 1793).

Неэлектролиты и слабые электролиты на поверхности адсорбента адсорбируются из растворов в виде молекул. Такой процесс называется молекулярной адсорбцией.

В результате адсорбции концентрация растворенного вещества в растворе уменьшается. Величину адсорбции определяют по разности концентраций исходного и равновесного растворов адсорбата

$$a = (c_0 - c) / m \quad (3.1)$$

где c_0 — исходная концентрация адсорбата, моль/л; c — равновесная концентрация адсорбата, моль/л; V — объем раствора адсорбата, из которого происходила адсорбция, л; m — масса адсорбента, кг; a — величина адсорбции, моль/кг.

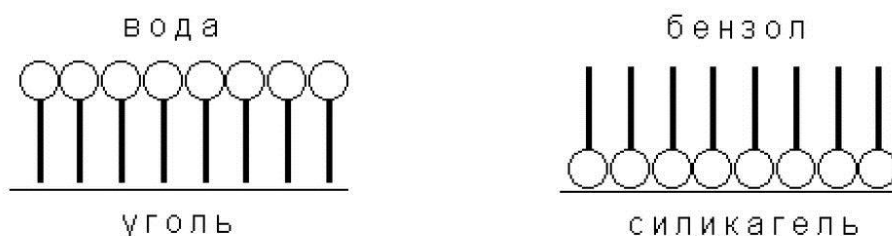
Адсорбция зависит от:

- природы и концентрации адсорбента,
- температуры,
- природы адсорбента и растворителя,
- удельной поверхности адсорбента.

Академик П. А. Ребиндер (1898—1972) сформулировал следующее правило выравнивания полярностей.

Правило уравнивания полярностей Ребиндера: «Процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей»

В соответствии с этим правилом полярные гидрофильные поверхности адсорбируют ПАВ из неполярных и слабо полярных жидкостей. неполярные сорбенты, такие как уголь или некоторые полимерные материалы, наоборот, хорошо адсорбируют ПАВ из полярных жидкостей

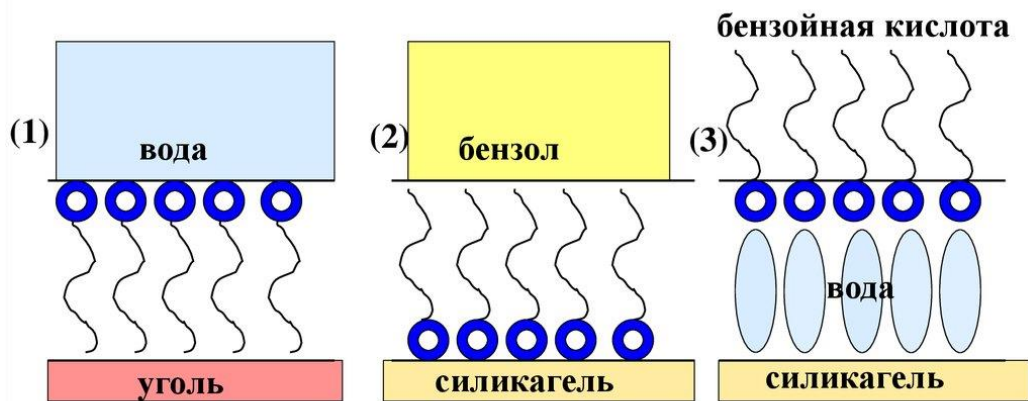


Для системы адсорбат — адсорбент влияние природы растворителя на адсорбцию может быть также сформулировано в виде следующего правила:

Чем лучше в данном растворителе растворяется данный адсорбат, тем он хуже адсорбируется; чем хуже растворяется — тем лучше из него адсорбируется.

Эти правила можно объяснить тем, что процесс адсорбции из растворов определяется не только энергией взаимодействия между молекулами адсорбата и активными адсорбционными центрами адсорбента, но и энергией взаимодействия между молекулами растворителя и активными адсорбционными центрами.

Это правило позволяет сделать оптимальный выбор твердого адсорбента для адсорбции бензойной кислоты:



- 1) из водного раствора – это неполярный уголь;
- 2) из раствора в бензоле – это полярный силикагель;
- 3) а если для водного раствора C_6H_5COOH применить полярный силикагель, то адсорбироваться на нем будет уже не бензойная кислота, а вода.

Как было сказано ранее, адсорбция является экзотермическим процессом. Поэтому с повышением температуры адсорбция уменьшается. Молекулярно-кинетические представления также подтверждают справедливость подобного заключения. Однако в ряде случаев наблюдают обратную зависимость. **В узком температурном интервале при достаточно большом температурном коэффициенте растворимости адсорбция с ростом температуры может увеличиваться, если при этом растворимость адсорбата в данном растворителе уменьшается.**

С ростом концентрации раствора адсорбция на границе раздела твердое тело — раствор возрастает до некоторого предельного значения (рис.3.1). Для математического описания изотермы адсорбции на границе твердое тело — раствор чаще всего используются уравнения Фрейндлиха и Лэнгмюра.

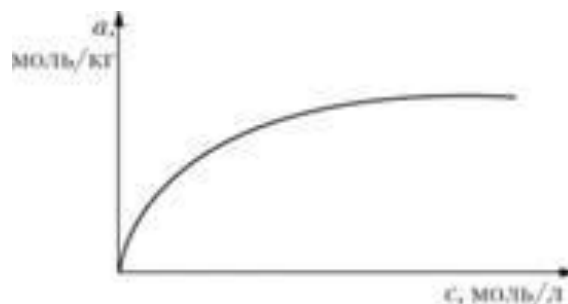


Рис. 3.1 – Изотерма адсорбции на границе раздела твердое тело — раствор

При адсорбции ПАВ на границе раздела твердое тело — раствор так же, как и на границе раствор — газ, наблюдается различная ориентация молекул адсорбата. **В системе полярный адсорбент — неполярный растворитель**

молекулы адсорбата обращены полярной частью ("головой") к поверхности адсорбента, а неполярная их часть ("хвост") погружена в растворитель (рис.3.2 а). **В случае системы полярный адсорбент — полярный растворитель**, наоборот, неполярная часть молекулы обращена к поверхности адсорбента, а полярная часть погружена в растворитель (рис. 3.2 б). Адсорбция ПАВ подчиняется правилу Дюкло — Траубе.

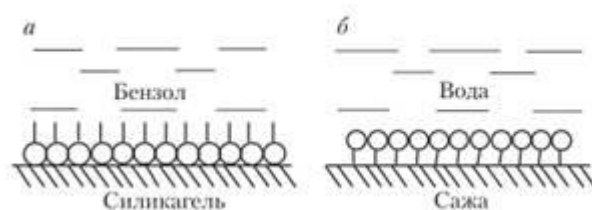


Рис. 3.2 – Ориентация молекул ПАВ на границе раздела твердое тело — раствор

При адсорбции ПАВ из неполярных растворителей полярными адсорбентами выполняется обратное правило Дюкло — Траубе:

С ростом длины углеводородного радикала адсорбция уменьшается.

Обращение правила объясняется тем, что с ростом длины углеводородной цепочки растет растворимость ПАВ в неполярных растворителях.

Адсорбция сильных электролитов. В растворах сильных электролитов растворенное вещество находится в полностью ионизированном состоянии. Поэтому их адсорбция обладает рядом характерных особенностей. Ионы адсорбируются лишь на полярных и практически не адсорбируются на неполярных адсорбентах.

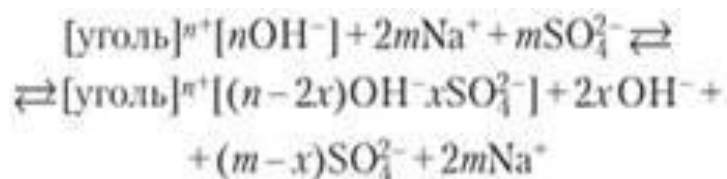
Основными факторами, обуславливающими специфичность адсорбции сильных электролитов, являются:

- знак заряда поверхности адсорбента,
- величина и знак заряда иона,
- радиус иона,
- степень сольватации иона.

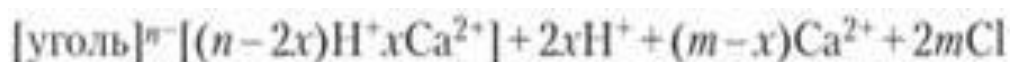
!!! На положительно заряженных участках поверхности адсорбента адсорбируются из раствора анионы, на отрицательно заряженных — катионы.

Пример: Чистый уголь является неполярным адсорбентом, на котором электролиты практически не адсорбируются. Поверхность угля, окисленного в нагретом состоянии кислородом, приобретает полярные группы. В воде и

водных растворах такая поверхность заряжается положительно и хорошо адсорбирует анионы:



Поверхность угля, обработанного в нагретом состоянии в атмосфере водорода, в воде и водных растворах заряжается отрицательно и хорошо адсорбирует катионы:



Адсорбционная способность ионов (особенно катионов) на данной поверхности возрастает с увеличением их заряда.

Экспериментально также установлено следующее правило:

При одинаковых зарядах адсорбционная способность больше у тех ионов, радиус которых в сольватированном состоянии меньше.

В соответствии с этим правилом ионы по их адсорбционной способности располагаются в определенной последовательности, получившей название *лиотропных рядов*.

Лиотропный ряд адсорбции катионов в воде имеет следующий вид:



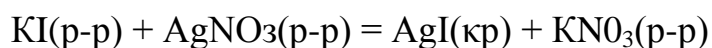
Различают три вида адсорбции сильных электролитов: эквивалентную, избирательную и ионнообменную.

Эквивалентная адсорбция встречается редко и характеризуется тем, что и катионы, и анионы адсорбируются на поверхности адсорбента в эквивалентных количествах.

Избирательная адсорбция подчиняется правилу, установленному американским физико-химиком К. Фаянсом (1887—1975).

На поверхности данного адсорбента преимущественно адсорбируются те ионы, которые могут достраивать кристаллическую решетку этого адсорбента.

Иллюстрацией правила Фаянса может служить зарядка поверхности кристаллического осадка иодида серебра, полученного по реакции



В случае эквивалентных количеств KI и AgNO₃ поверхность осадка не заряжена (рис. 3.3 а). При избытке AgNO₃ поверхность осадка заряжена положительно (рис. 3.3, б), а при избытке KI — отрицательно (рис. 3.3, в).

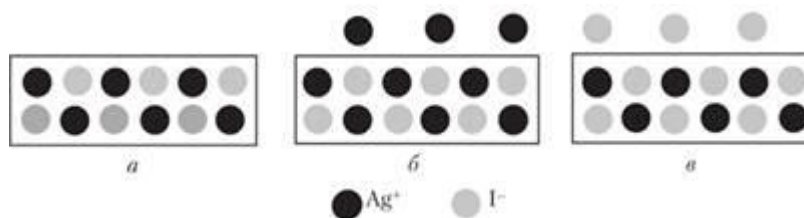


Рис. 3.3 – Возникновение заряда на поверхности адсорбента (кристаллов AgI) вследствие избирательной адсорбции: а - $c(\text{AgNO}_3) = c(\text{KI})$; б - $c(\text{AgNO}_3) > c(\text{KI})$; в - $c(\text{AgNO}_3) < c(\text{KI})$

!!! Переход ионов из объемной фазы в поверхностный слой приводит к возникновению двойного электрического слоя, подобного конденсатору с двумя заряженными обкладками.

Ионообменная адсорбция — широко распространенный вид адсорбции сильных электролитов.

Ионообменной адсорбцией называют процесс, в котором адсорбент и раствор обмениваются между собой в эквивалентных количествах одноименно заряженными ионами:



где RM_1 , RA_1 — адсорбенты, содержащие катионы или анионы и способные к обмену соответственно с катионом M_2^+ и анионом A_2^- в растворе. Они получили название *ионитов*. Это твердые природные или синтетические вещества, практически нерастворимые в воде и органических растворителях.

Иониты обладают сетчатой структурой (каркас, матрица) (рис.3.4). В сетке закреплены группы атомов, несущих положительный или отрицательный заряд

(фиксированные ионы). Этот заряд компенсируется так называемыми противоионами (M^+ или A^-).

Фиксированные ионы вместе с подвижными противоионами (K^+M^+ или K^+A^-) называют ионогенными или функциональными группировками ионита.

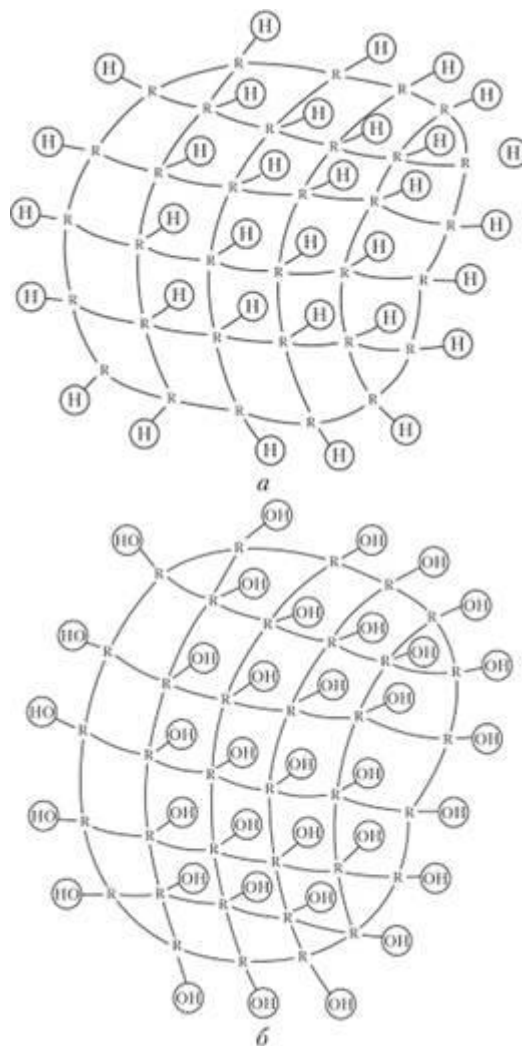


Рис. 3.4 – Строение зерна: *a* — катионита, *б* — анионита

Зерно катионита можно рассматривать как гигантский поливалентный анион, отделенный физической поверхностью раздела от окружающей среды. Внутренняя часть такого поливалентного аниона пропитана раствором, содержащим большое число ионов водорода (или других катионов), способных обмениваться на катионы, находящиеся в жидкости, окружающей зерно катионита.

Зерно анионита можно рассматривать как гигантский поливалентный катион, противоионами которого являются гидроксид - ионы (или другие анионы), способные обмениваться на анионы.

Для характеристики ионита важно знать его **поглощающую способность**, которую характеризуют **обменной емкостью**, измеряемой количеством вещества ионов, поглощенных 1 г сухого ионита из раствора в равновесных условиях. Иониты находят широкое применение в процессах водоподготовки, в пищевой и фармацевтической промышленности, сельском хозяйстве, медицине и т.д.

3.2 Хроматография

Различные сорбционные процессы лежат в основе такого важного метода физико-химических исследований, как хроматография.

Хроматография представляет собой динамический метод анализа, основанный на многократно повторяющихся процессах сорбции и десорбции.

Хроматография как явление и метод исследования была открыта русским ученым М. С. Цветом в 1903 г. при экспериментах по изучению компонентов хлорофилла.



Михаил Семёнович Цвет (14 мая 1872, Асти, Королевство Италия — 26 июня 1919, Воронеж, РСФСР) — русский ботаник-физиолог и биохимик растений. **Создал хроматографический метод.** Исследовал пигменты листьев растений, получил в чистом виде хлорофиллы а, b и с и ряд изомеров ксантофилла. Открытие Цвета получило широкое применение и признание с начала 1930-х годов при разделении и идентификации различных пигментов, витаминов, ферментов, гормонов и других органических и неорганических соединений и послужило основой для создания ряда новых направлений аналитической химии (газовая хроматография, жидкостная хроматография, тонкослойная хроматография). Для физиологии растений существенны выводы М. С. Цвета о природе хлоропластов, состоянии хлорофилла в растении, механизме фотосинтеза и другие.

Обязательным условием для проведения хроматографии является наличие двух фаз: неподвижной (стационарной) и подвижной. **В результате того что различные вещества (А, Д, Н) перемещаются вдоль стационарной фазы с**

разной скоростью, происходит их разделение (рис.3.5). Хроматография — один из немногих методов, сочетающий в себе и разделение, и количественное определение веществ, входящих в состав многокомпонентных проб.

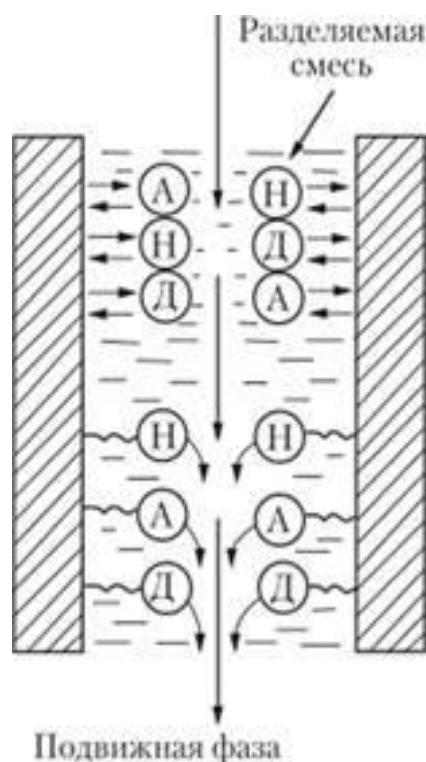


Рис. 3.5 – Хроматографическое разделение веществ

Различная скорость перемещения отдельных компонентов смеси вдоль стационарной фазы связана со сложным характером взаимодействия в системе "вещество — подвижная фаза — неподвижная фаза". По доминирующему механизму различают адсорбционную, распределительную, ионообменную, хемосорбционную и молекулярно-ситовую хроматографию.

Адсорбционная хроматография основана на различии в адсорбционных свойствах разделяемых веществ. Компоненты, не адсорбирующиеся стационарной фазой, будут во время анализа находиться только в подвижной фазе, скорость их перемещения вдоль стационарной фазы будет максимально возможной. Наоборот, хорошо адсорбирующиеся компоненты будут медленно передвигаться вдоль стационарной фазы.

Распределительная хроматография основана на различиях в коэффициентах распределений, представляющих собой отношение концентрации вещества в неподвижной фазе — жидкости к концентрации вещества в подвижной фазе — газе или жидкости.

В ионообменной хроматографии разделение вещества связано с различием термодинамических констант ионного обмена определяемых ионов.

Хемосорбционная хроматография включает в себя несколько вариантов хроматографических процессов, общим для них является различие в термодинамических константах того или иного вида химического равновесия: констант растворимости (осадочная хроматография), констант нестойкости комплексных соединений (адсорбционно-комплекснообразовательная хроматография), констант реакций с переносом электрона (редокс-хроматография).

К хемосорбционной хроматографии относится и **биоспецифическая (афинная) хроматография**, основанная на специфичности взаимодействия, лежащего в основе биологической функции фермента. Стационарная фаза содержит либо фермент, либо субстрат, в результате чего из анализируемой смеси с высокой степенью специфичности будет "вылавливаться" партнер соответствующей фермент-субстратной реакции.

Молекулярно-ситовая хроматография (устаревшее название — **гель-фильтрация**) позволяет анализировать смеси, содержащие вещества со значительно различающимся размером молекул. В качестве стационарной фазы используют пористые тела — молекулярные сита, которые являются проницаемыми для молекул только определенного размера. Крупные молекулы, не попадая в поры, перемещаются вдоль стационарной фазы быстрее, чем мелкие. Молекулярно-ситовая хроматография чрезвычайно широко применяется в биохимии для разделения смесей биополимеров (например, белков) на фракции.

Приведенная классификация хроматографических методов не является единственной. В некоторых случаях хроматографические методы принято классифицировать по агрегатному состоянию применяющихся фаз (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Классификация хроматографических методов по агрегатному состоянию фаз

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	
	жидкость (жидкостная хроматография) ЖХ	газ (газовая хроматография) ГХ
Твердое тело (адсорбционная хроматография)	Жидкостно-твердо-фазная (жидкостно-адсорбционная хроматография) Ж АХ	Газо-твердофазная (газоадсорбционная хроматография) ГАХ
Жидкость, нанесенная в виде пленки на инертный носитель	Жидкостно-жидкостная хроматография ЖЖХ	Газо-жидкостная хроматография гжх

С точки зрения техники эксперимента принято различать:

- *колоночную* (разновидность — *капиллярная*),
- *бумажную*,
- *тонкослойную* хроматографию (ТСХ).

Хроматографическая методика состоит из следующих основных этапов:

- 1) подготовка анализируемой пробы и сорбента (колонок или тонкого слоя);
- 2) нанесение пробы на тонкий слой сорбента, бумагу или ввод ее в разделительную колонку
- 3) собственно хроматографирование;
- 4) обнаружение зон разделенных веществ — детектирование, иногда этот этап неправильно называют проявлением;
- 5) количественное определение содержания вещества в разделенных зонах.

Для проведения более точных анализов применяют хроматографы (газовые или жидкостные) — физико-химические приборы, поддерживающие все параметры хроматографического разделения на заданном уровне и преобразующие сигнал детектора в форму, удобную для количественного определения содержания веществ.