

ТЕМА 12. Физическая химия поверхностных явлений. Хроматография

Цель занятия:

Формирование системных знаний закономерностей процессов, протекающих на границе раздела фаз, для обоснования протекающих в живых системах сорбции и десорбции; приобретение экспериментальных навыков количественного определения величины адсорбции на неподвижной границе раздела; формирование теоретических основ хроматографического анализа и выработка экспериментальных навыков разделения смеси веществ с помощью бумажной и тонкослойной хроматографии. .

Задачи занятия:

- 1) Сформировать знания:
 - особенности энергетического состояния поверхностного слоя; поверхностная энергия и поверхностное натяжение; строение поверхностно-активных веществ;
 - закономерности адсорбции на границе фаз газ – жидкость и количественное измерение величины адсорбции на подвижной границе раздела.
 - об адсорбции на неподвижной границе раздела;
 - закономерности адсорбции на границе раздела газ - твердое тело и раствор – твердое тело и её количественное выражение;
 - особенности адсорбции сильных электролитов и биологической значимости избирательной адсорбции;
 - о физико-химических основах хроматографического метода анализа веществ;
 - о классификации хроматографических методов по доминирующему механизму разделения веществ;
 - сущности различных видов хроматографии: адсорбционной, ионообменной, распределительной, эксклюзионной и биоспецифической.
- 1) Сформировать умения:
 - разделения смеси веществ с помощью бумажной хроматографии.
- 2) Заложить начальные представления:
 - адсорбционной терапии, гемосорбции и значении поверхностных явлений в биологии и медицине.
 - о структуре биологических мембран.
- 4) Развить практические умения обращаться с лабораторным оборудованием, проводить химический эксперимент, соблюдая правила техники безопасности.
- 5) Воспитать ценностное отношение к химическим объектам.

Мотивационная характеристика необходимости изучения темы:

Поверхностные явления возникают на границе раздела фаз (в гетерогенных системах) и обусловлены различием физико-химических свойств граничащих фаз. Живые организмы представляют собой системы с очень развитыми поверхностями раздела (кожные покровы, стенки

кровеносных сосудов и нервных окончаний, клеточные мембраны и т.д.). Так, например, площадь поверхности эритроцитов всей крови человека составляет приблизительно 3800 м², поверхность скелета - около 200 км².

Все жизненноважные процессы в организме происходят на поверхности биологических мембран, поэтому для понимания их механизма и патологических изменений, связанных с проницаемостью клеточных мембран, важно знать закономерности, которым подчиняются поверхностные явления. Поверхностное натяжение, которое возникает на границе раздела фаз в биологических жидкостях, является одним из диагностических тестов при некоторых заболеваниях (анафилактический шок, рак и др.). Поверхностное натяжение играет значительную роль в таких явлениях как деление клеток, фагоцитоз, изменение проницаемости клеточных мембран. С процесса адсорбции - самопроизвольного изменения концентрации веществ в поверхностном слое, начинается процесс всасывания питательных и лекарственных веществ, проникновение токсинов в клетки и ткани организма. Изучение особенностей поверхностного слоя и ориентации на нем поверхностно-активных веществ сыграло большую роль в развитии учения о структуре биологических мембран, что является одним из вопросов, изучаемых на данном занятии.

Большое значение имеет и изучаемая на данном занятии обменная адсорбция. Обменная адсорбция используется для приготовления инъекционных растворов; при очистке и выделении антибиотиков и аминокислот. Иониты применяют для удаления ионов Ca^{2+} из крови перед ее консервацией, для коррекции нарушений кислотности желудочного сока и др. На явлении адсорбции основано и применение адсорбентов (активированного угля) для связывания ядов, токсинов в желудочно-кишечном тракте и адсорбции газов в кишечнике (при метеоризме). Важным является и ознакомление с закономерностями адсорбции ионов. Избирательность адсорбции ионов позволяет сделать вывод, что избирательность имеет место и в живой природе. Так, токсины микробов избирательно поражают органы и ткани организма. Очень большой селективностью обладают иммунные белки (система антиген-антитело) и ферменты (система фермент - субстрат). Знание теоретических основ ионной адсорбции необходимо для изучения следующего раздела курса - физико-химии дисперсных систем (для понимания получения и стабилизации дисперсных систем).

В силу высокой чувствительности и разрешающей способности разнообразные методы хроматографии эффективно применяются для разделения и идентификации многих компонентов тканей и биологических жидкостей (липидов, аминокислот, углеводов); установления первичной структуры белков; для количественного определения витаминов, гормонов и др. биологически активных веществ. Хроматография является незаменимым инструментом при диагностике острых отравлений (фосфорорганические

препараты бытовой химии, наркотические средства, сильно действующие лекарственные препараты, суррогаты этилового спирта и др.).

Вопросы для самоподготовки:

Решить задачи:

1. Как и во сколько раз изменится поверхностное натяжение воды, если в ней вместо метанола растворить бутанол (при условии равенства концентраций их водных растворов)?
2. При уменьшении концентрации новокаина в растворе с 0,2 моль/л до 0,15 моль/л поверхностное натяжение возросло с $6,9 \cdot 10^{-2}$ Н/м до $7,1 \cdot 10^{-2}$ Н/м, а у раствора кокаина с $6,5 \cdot 10^{-2}$ Н/м до $7,0 \cdot 10^{-2}$ Н/м. Сравните величины адсорбции двух веществ в данном интервале концентраций. $T = 293$ К.
3. В 60 мл раствора с концентрацией некоторого вещества, равной 0,440 моль/л, поместили активированный уголь массой 3 г. Раствор с адсорбентом взбалтывали до установления адсорбционного равновесия, в результате чего концентрация вещества снизилась до 0,350 моль/л. Вычислите величину адсорбции.

Вопросы для аудиторного контроля знаний:

Поверхностные явления и их значение в биологии и медицине. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. Изотерма поверхностного натяжения. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Траубе. Адсорбция на границе раздела жидкость – газ и жидкость – жидкость. Уравнение Гиббса. Ориентация молекул в поверхностном слое. Структура биологических мембран.

Адсорбция на границе раздела твердое тело – газ и твердое тело – жидкость (раствор). Уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Изотермы полимолекулярной адсорбции на твёрдой фазе. Основы иммуноферментного анализа. Хемосорбция. Адсорбция сильных электролитов (эквивалентная, избирательная, обменная). Значение адсорбционных процессов в биосистемах. Понятие об адсорбционной терапии. Иониты, их применение в медицине.

Классификация хроматографических методов анализа по доминирующему механизму разделения веществ и по агрегатному состоянию фаз. Адсорбционная, распределительная, эксклюзионная (гель-фильтрация), ионообменная и аффинная (биоспецифическая) хроматография: принцип методов и их особенности. Особенности высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и газовой хроматографии, используемые детекторы. Применение хроматографических методов в медицине и биологии.

Тесты для проверки уровня знаний:

1. Как можно регулировать запас свободной энергии?
 - а) объемом
 - б) площадью
 - в) температурой

2. Дайте понятие адсорбции:
- а) поверхностное поглощение адсорбента адсорбтивом
 - б) объемное поглощение адсорбтива адсорбентом
 - в) поверхностное поглощение адсорбтива адсорбентом
3. По какому уравнению можно рассчитать величину адсорбции на границе раздела газ-жидкость?
- а) Гиббса
 - б) Шишковского
 - в) Фрейндлиха
4. Как влияет повышение температуры на адсорбцию газа твердым веществом?
- а) повышает адсорбцию
 - б) не влияет
 - в) понижает адсорбцию
5. При определении адсорбции на границе раздела жидкость – твердое тело в каком случае используют уравнение Фрейндлиха?
- а) для малых концентраций
 - б) для средних концентраций
 - в) для больших концентраций
 - г) количество вещества адсорбированного равно количеству вещества оставшегося
6. Как происходит обессоливание воды при использовании ионитов?
- а) иониты избирательно адсорбируют катионы и анионы жесткой воды
 - б) иониты поглощают ионы жесткой воды, посылая в воду ионы того же знака
 - в) иониты поглощают ионы жесткой воды противоположного знака
7. Дайте определение анионитам:
- а) обменивают катионы
 - б) обменивают анионы
 - в) обменивают ионы противоположного знака
8. Пользуясь правилом Дюкло-Траубе, найти во сколько раз поверхностная активность амилового спирта отличается от поверхностной активности пропилового спирта?
- а) больше в 9 раз
 - б) меньше в 9 раз
 - в) больше в 6 раз

Учебно-исследовательская работа (УИРС):

"Хроматография"

Цель. Приобрести навыки разделения смеси веществ с помощью бумажной хроматографии.

Выполнение эксперимента

1. Из хроматографической бумаги аккуратно вырежьте полосу шириной 2-3 см и длиной 8-10 см.
2. На расстоянии 1 см от нижнего края проведите *карандашом* по линейке тонкую линию (*линию старта*).
3. В центр линии с помощью тонкого капилляра нанесите раствор, содержащий катионы Cu^{2+} и Fe^{3+} (диаметр пятна не должен превышать 3-4 мм). Высушите бумагу на воздухе.
4. Подготовленную таким образом полосу фильтрофальной бумаги закрепите с помощью двух соединенных резиновыми колечками стеклянных палочек и опустите в стакан с дистиллированной водой, как это показано на рис. 8. Слой воды в стакане должен быть равным 1-1,5 см, глубина погружения полоски бумаги 2-3 мм.
5. После поднятия воды на высоту 6-7 см полосу выньте из стакана и карандашом отметьте линию подъема растворителя (**линия фронта**).
6. Хроматограмму высушите на воздухе.
7. Для обнаружения разделенных зон катионов полосу смочите раствором калия гексацианоферрата (II), погрузив её в стакан с раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, и сразу же выньте.
8. При этом бесцветная хроматограмма проявляется и на бумаге, обозначаются зоны: нижняя голубая, соответствующая ионам железа, и верхняя коричнево-розовая, соответствующая ионам меди.
9. Измерьте расстояние **от центра каждой зоны до линии старта**. Все проделанные манипуляции и результаты запишите в лабораторном журнале.

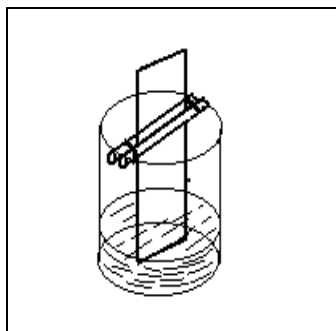


Рис. 8. Камера для хроматографирования на бумаге

Обработка результатов эксперимента

1. Для **каждой зоны** рассчитайте значение R_f как отношение расстояния от её центра до линии старта к расстоянию от линии старта до линии фронта (рис. 9). Суммируйте результаты опытов в виде таблицы по форме:

Вид хроматографии		Объект исследования	Химическая природа подвижной фазы	Химическая природа неподвижной фазы	Описание хроматограммы
По технике выполнения	По доминирующему механизму				
					Число зон (окраска) R_f (Cu^{2+}) R_f (Fe^{3+})

2. Приведите рисунок хроматограммы и уравнения химических реакций, лежащих в основе идентификации исследуемых ионов.

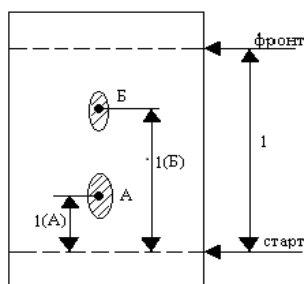


Рис. 9.

Расчет R_f . $R_f(A) = l(A)/l$; $R_f(B) = l(B)/l$

Задания для самостоятельной работы:

1. Как можно экспериментально установить влияние на адсорбцию удельной поверхности адсорбента?
2. Почему природа растворителя оказывает влияние на адсорбцию?
3. Как экспериментально можно определить влияние на адсорбцию природы растворителя?
4. В чем заключаются особенности строения молекул ПАВ? Приведите примеры природных ПАВ.
5. Как можно определить величину адсорбции на подвижных границах раздела?
6. В качестве противоядия при отравлениях метанолом применяют этанол. Дайте обоснование такому применению этанола.
7. Как экспериментально можно обнаружить адсорбцию из растворов твердым телом?

8. В каких единицах выражается адсорбция на неподвижных границах раздела?
9. Приведите примеры наиболее часто использующихся в практике адсорбентов.
10. Приведите примеры катионитов и анионитов. Где их используют?
11. Перечислите основные этапы методики хроматографии на бумаге и в тонком слое.
12. Почему при хроматографии на бумаге при переходе к каждому новому этапу методики следует высушивать полоску бумаги?
13. Почему полоску бумаги помещают в хроматографическую камеру таким образом, чтобы пятна нанесенных проб не погружались в жидкость?
14. Под действием каких сил перемещается подвижная фаза в хроматографии на бумаге?
15. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе обнаружения ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} .
16. Как рассчитывают величину R_f ?
17. В чем заключается сущность ионообменной хроматографии?
Приведите примеры использования хроматографических методов в медицине и биологии.

Список литературы:

Основная:

1. Общая химия: учебное пособие / С.В.Ткачѳв, В.В.Хрусталѳв. – Минск: Вышѳйшая школа, 2020. – гл.17-18
2. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для студентов мед., биол., агрон., ветеринар., экол. вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд; под ред. Ю. А. Ершова. – 10-е изд., перераб. и доп. - Москва: Юрайт, 2014. -гл.10 (10.1-10.4)

Дополнительная:

1. Болтromeюк, В.В. Общая химия: пособие для студентов обучающихся по специальностям 1-79 01 01 «Лечебное дело», 1-79 01 02 «Педиатрия», 1-79 01 04 «Медико-диагностическое дело», 1-79 01 05 «Медико-психологическое дело», 1-79 01 06 «Сестринское дело» / В.В. Болтromeюк. – Гродно: ГрГМУ, 2020. – 576 с.