

VI. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

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 розділу фаз, відрізняються від їх властивостей в об'ємі фази.

Виходячи з того, що сили міжмолекулярної взаємодії дуже малі, може створитися помилкове уявлення, що ними можна нехтувати. Розберемося в цьому на такому прикладі. Кубик з ребром в 1 см має площу 6 см^2 . Якщо його роздрібнити на кубики з ребром 10^{-7} см , то площа поверхні складе $6 \cdot 10^3 \text{ м}^2$. Тоді стає зрозумілим, що силами міжмолекулярної взаємодії на такій площі вже не можна нехтувати.

Оскільки речовини з високорозвинутою поверхнею дуже поширені в природі і техніці, вивчення поверхневих явищ представляє великий теоретичний і практичний інтерес.

Проводячи аналогію між роздробленим кубиком і організмом людини, що складається з б'льйонів клітин, ентузіасти можуть підрахувати, що площа поверхні міжклітинного простору має астрономічну величину, а отже, поверхневі явища відіграють величезну роль в процесах обміну речовин, фармакодинаміки і фармакокінетики лікарських речовин. З цього випливає важливість теми, що вивчається, для біологів, медиків, фармацевтів-дослідників і фармацевтів-виробників.

Окрім цього, значна кількість лікарських форм, що використовуються в медичній практиці, є системами з високорозвинутою поверхнею. Для таких лікарських форм, як золі, суспензії, емульсії, мазі, пасти, лініменти вивчення поверхневих явищ необхідне для забезпечення стабільності та визначення їх термінів зберігання. Вивчення поверхневих властивостей лікарських препаратів дає можливість розробити раціональну технологію їх виготовлення, зберігання і застосування.

Декілька слів слід сказати про роль біодоступності. Поверхневі явища визначають біодоступність, а, отже, терапевтичний ефект. Наприклад, для порошоків і аерозолів дисперсність, а, значить, і поверхневі явища впливають на всмоктуваність, наявність побічних ефектів та ін. Багатьма дослідниками було відмічено, що біологічна доступність пігулок у низці лікарських речовин достатньо сильно варіює. Найбільш терапевтично нееквівалентними виявилися препарати тетрацикліну, окситетрацикліну, левоміцетину, дизоксину, фенілбутазону. Так, у 1968 році в США було вилучено у зв'язку з низькою біодоступністю 200 млн. капсул левоміцетину, терапевтична активність яких розрізнялася в 2 рази. Про важливість такого роду досліджень свідчить той факт, що до 60-х років XX сторіччя у фармації остаточно сформувався новий напрям – *біофармація*. J. Warner дав їй наступне визначення: „Це наука, що вивчає співвідношення між хімічними і фізичними властивостями діючої

речовини і біоефектом, що спостерігається після його прийому у вигляді різних лікарських форм”.

Як конкретний приклад використання поверхневих властивостей речовини в медицині можна відзначити препарат „Карболоен” (активоване вугілля). Його адсорбуюча здатність використовується при захворюваннях шлунково-кишкового тракту, що супроводжуються підвищеною кислотністю, бродінням, метеоризмом, отруєнням.

Явище адсорбції використовується у хіміко-фармацевтичній промисловості для очищення води, субстанцій лікарських речовин тощо.

ПОВЕРХНЕВА ЕНЕРГІЯ І ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ

Причину виникнення поверхневого натягу наочно демонструє наступна схема дії міжмолекулярних сил усередині рідини і на її поверхні:

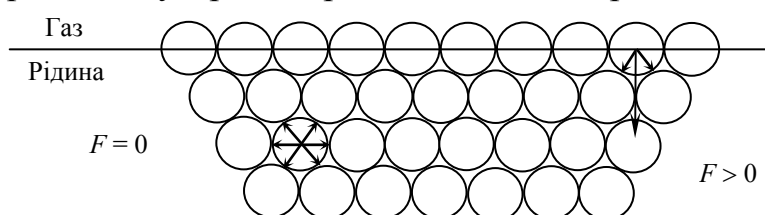


Рис.1. Модель геометричної поверхні розділу рідина—газ

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).

З іншого боку, виходячи з вищевикладеного, можна зробити висновок, що 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 з

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.

Звідси одержуємо найбільш загальне і чітке за фізичним смислом визначення поверхневого натягу – *це максимальна ізотермічна робота утворення одиниці поверхні*. Одиниці вимірювання поверхневого натягу в СІ:

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

Оскільки поверхневий натяг вимірюється на межі розділу двох фаз, то його позначають $\sigma_{A/B}$, де А і В – фази, що межують. Якщо друге середовище – повітря, газ або пара, то вона зазвичай не позначається. Наприклад, поверхневий натяг бензолу, виміряний на межі з повітрям, записують $\sigma_{\text{C}_6\text{H}_6}^{20^\circ\text{C}}$ Дж·м⁻².

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. Звідси випливає, що поверхневий натяг менший у неполярних рідин, що мають слабкі міжмолекулярні зв'язки, і більший у полярних рідин. Тобто, величина поверхневого натягу може слугувати мірою інтенсивності сил взаємодії між молекулами речовини. Для підтвердження впливу зазначених факторів на поверхневий натяг, а також для того, щоб Ви прониклися важливістю явищ, що вивчаються, для існування життя на Землі, 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	$17,00 \cdot 10^{-3}$
Бензол (C ₆ H ₆)	78	80	$28,20 \cdot 10^{-3}$

З таблиці видно, 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 і не змогло б зародитися знов.

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 розділу між рідиною та газом і поверхневий натяг стає рівним нулю. Хотілося б вам нагадати, що *критична температура* $T_{кр}$ – це температура, вище якої речовина не може знаходитися в рідкому стані. Залежність поверхневого натягу від температури наведена на рис. 2.

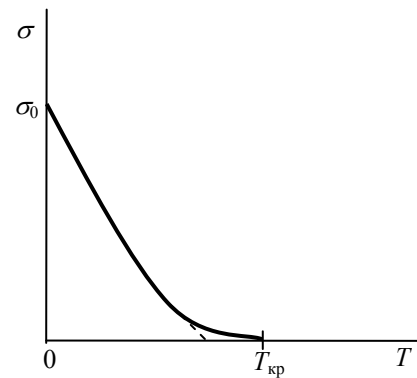


Рис. 2. Залежність поверхневого натягу σ від температури T

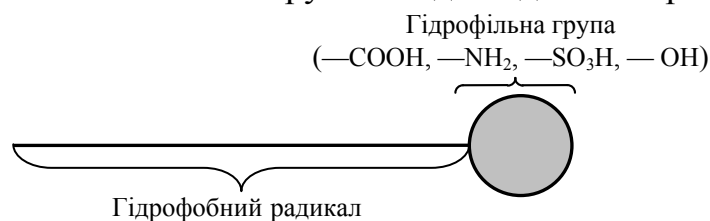
ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ РОЗЧИНІВ. ПОНЯТТЯ ПРО ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ. РІВНЯННЯ ШИШКОВСЬКОГО

Розглянуті нами *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 і її концентрацією.

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

Для поверхні розділу водний розчин–повітря *поверхнево-активними* називають речовини, здатні накопичуватися у поверхневому шарі, а відтак призводити до пониження 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. Конкретизуємо останній термін. Дифільність – це наявність у одній молекулі полярної групи і неполярного вуглеводневого або ароматичного радикалів. Полярна група, що має значний дипольний момент, добре гідратується, обумовлюючи *спорідненість ПАР до води*. Гідрофобний радикал є причиною низької розчинності ПАР у воді. Будову дифільної молекули ПАР ми надалі зображатимемо символом –О. Кружок відповідає полярній групі, а риска –



неполярному радикалу:

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

Особливості ПНАР:

- добра розчинність у воді;
- відсутність дифільності.

Існують також *індиферентні* 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 (рис. 3).

Для помірно концентрованих розчинів кількісна залежність поверхневого натягу σ від концентрації ПАР c виражається емпіричним рівнянням Б.І. Шишковського:

$$\sigma_0 - \sigma = a \ln(1+bc), \quad (3)$$

де a – коефіцієнт, що характеризує конкретний гомологічний ряд (при 20 °С $a \sim 0,2$), b – питома капілярна стала, яка залежить від природи розчиненої речовини.

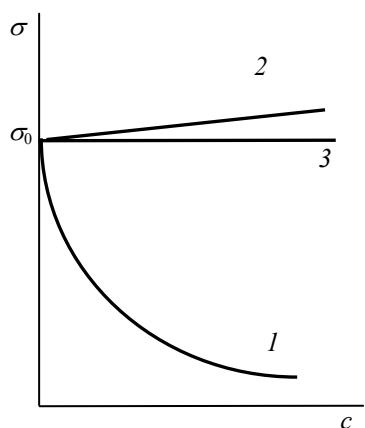


Рис. 3. Залежність поверхневого натягу від концентрації розчиненої речовини

Графічна залежність $\sigma = f(c)$ називається *ізотермою поверхневого натягу* (рис. 3). Для ПАР і ПНАР ізотерми $\sigma = f(c)$ наведені на рис. 3 (криві 1 і 2 відповідно). Для *індиферентних* речовин ізотерма має вигляд прямої, яка паралельна осі абсцис (рис. 3, крива 3).

Деякі аспекти фармацевтичного застосування ПАР

ПАР широко застосовуються як емульгатори, солюбілізатори і піноутворювачі при виготовленні рідких і м'яких лікарських форм (див. розділ „Фізико-хімія дисперсних систем“).

Результати біофармацевтичних досліджень свідчать про те, що у цілому ряді випадків їх доцільно вводити і в тверді лікарські форми – пігулки, пілюлі та ін. Це пояснюється тим, що ПАР збільшують швидкість розчинення лікарських речовин, підвищують проникність через клітинні мембрани. Наприклад:

- *натрію лаурилсульфат* (додецилсульфат) підвищує резорбцію з пігулок аспірину, сульфадимізіну, хініну, збільшує всмоктування строфантину, фенолсульфогфталейну;
- *натрієві солі жовчних кислот* збільшують швидкість розчинення і всмоктування аспірину, саліциламіду, новокаїнаміду;
- *натрію диоктилсульфосукцинат* підсилює всмоктування тіобарбіталу.

Наведені приклади свідчать про те, що використання ПАР як допоміжних речовин, є корисним прийомом. Разом з тим, кваліфікований технолог-дослідник повинен пам'ятати, що у цілому ряді випадків ПАР порушують

гідрофільно-ліпофільний баланс (див. розділ „Фізико-хімія дисперсних систем“) або взаємодіють з лікарськими препаратами, знижуючи біологічну доступність останніх. Оскільки відмічені факти відносяться до високомолекулярних ПАР, ми познайомимося з ними при вивченні розділу „Фізико-хімія полімерів і їх розчинів“.

ПОВЕРХНЕВА АКТИВНІСТЬ. ПРАВИЛО ДЮКЛО–ТРАУБЕ

У 1924 р. П.О. Ребіндер запропонував назвати похідну поверхневого натягу за концентрацією, взяту зі знаком „-“, *поверхневою активністю*:

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0} \quad (4)$$

Поверхнева активність є найважливішою адсорбційною характеристикою речовин, що визначає їх властивості та галузі застосування.

З рівняння (4) виходить, що чим сильніше зменшується поверхневий натяг зі збільшенням концентрації речовини, тим більша поверхнева активність цієї речовини.

Поверхнева активність може бути як позитивною, так і негативною величиною. Абсолютне значення і її знак залежать від природи, як речовини, так і середовища (розчинника). Якщо зі збільшенням концентрації речовини поверхневий натяг на межі розділу фаз знижується, що спостерігається для ПАР, то $\frac{d\sigma}{dc} < 0$ і $g > 0$. Для ПНАР $\frac{d\sigma}{dc} > 0$ і $g < 0$.

Часто при різних розрахунках необхідно знати поверхневу активність, тому далі розглянемо способи її визначення графічними методами.

Метод дотичних

Якщо провести дотичну до ізотерми поверхневого натягу в точці А, то тангенс кута нахилу цієї дотичної до осі абсцис буде дорівнювати похідній $\frac{d\sigma}{dc}$ (рис. 5). У такому разі поверхнева активність g_1 дорівнює:

$$g_1 = -\frac{d\sigma}{dc} = -\operatorname{tg} \alpha_1.$$

Метод відрізків

Похідну $\frac{d\sigma}{dc}$ з деяким наближенням замінюють відношенням кінцевих,

але малих величин, тоді можна записати:

$$\frac{d\sigma}{dc} \approx \frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1}.$$

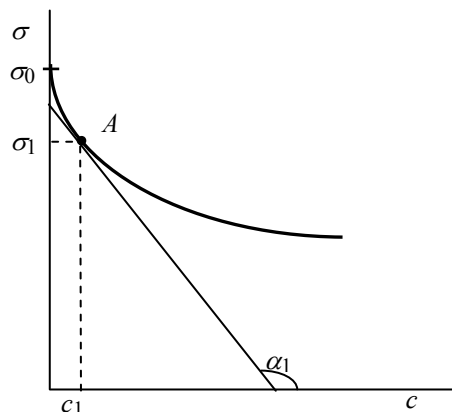


Рис. 5. Приклад розрахунку поверхневої активності за методом дотичних

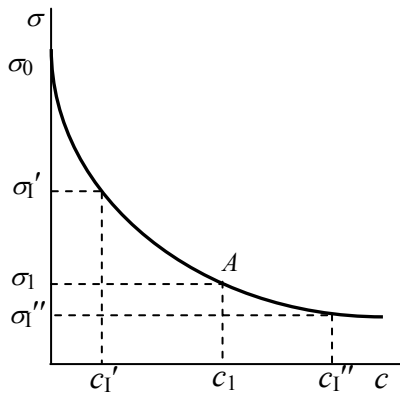


Рис. 6. Приклад розрахунку поверхневої активності за методом відрізків

Концентрацію c_1 вибирають як центр інтервалу $\Delta c_1 = c_1'' - c_1'$. Потім з графіка знаходять σ_1'' і σ_1' (рис. 6) і розраховують

$$\Delta \sigma_1 = \sigma_1' - \sigma_1'' \quad \text{і} \quad \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_1 \approx \frac{\Delta \sigma_1}{\Delta c_1}.$$

Так роблять для кожної концентрації. Слід зазначити, що метод відрізків менш точний, проте практично зручніший, за метод дотичних.

Розглянемо далі вельми цікаву і теоретично важливу закономірність, яку встановили Дюкло і Траубе для гомологічних рядів деяких ПАР.

Правило Дюкло–Траубе

Експериментально було встановлено, що *поверхнева активність жирних кислот, спиртів та ін. сполук у водних розчинах рівної концентрації зростає в однакове число разів при збільшенні довжини вуглеводневого радикалу на групу $-\text{CH}_2-$* , що можна виразити формулою:

$$\frac{\left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{n+1}}{\left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_n} = K, \quad (5)$$

де $K \sim 3,2 \div 3,5$.

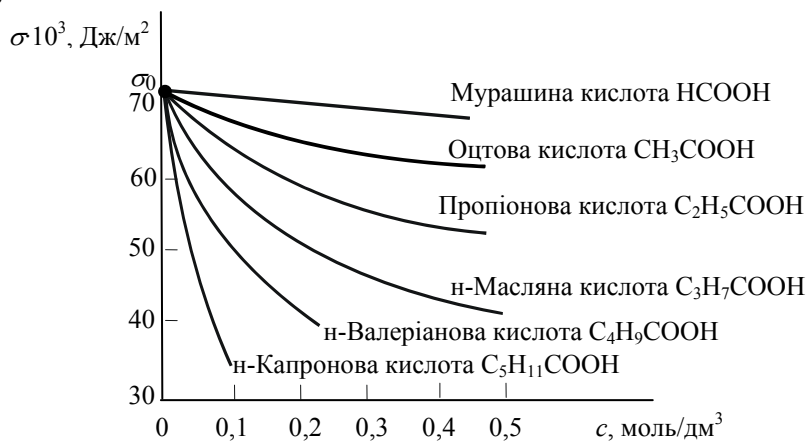


Рис. 7. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів насичених жирних кислот

Графічно відмічену закономірність можна проілюструвати для розчинів жирних кислот (рис. 7). Слід зауважити, що це правило у такому вигляді справедливе тільки для водних розчинів.

КОГЕЗІЯ І АДГЕЗІЯ

Взаємодія молекул, атомів, іонів усередині однієї фази (гомогенної частини системи) називається *когезією* (зчепленням). Для рідин і багатьох твердих тіл когезійні сили є нічим іншим, як силами міжмолекулярної (ван-дер-ваальсової)

взаємодії. Вона відрізняється від хімічної взаємодії відсутністю специфічності та насичуваності, невеликими енергіями, проявом на значно великих відстанях. Оскільки когезія відображає міжмолекулярну взаємодію усередині фази, її можуть характеризувати такі параметри, як енергія кристалічної решітки, внутрішній тиск, температура кипіння та ін. Але кількісною характеристикою, що найбільш вживається, стала запропонована Гаркінсом *робота когезії* W_c , яка визначається витратою енергії на оборотний ізотермічний розрив тіла по перерізу, рівному одиниці площі (рис. 8, а, б). Унаслідок того, що в результаті розривання утворюються дві нові поверхні, площа яких складає дві одиниці, робота когезії дорівнює подвоєному значенню поверхневого натягу на межі з газом:

$$W_c = 2\sigma. \quad (6)$$

W_c називають ще *когезійною міцністю*, або міцністю на розрив (оборотний). Наприклад, для води при 298 К

$$W_c = 2 \cdot 71,95 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 = 143,9 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2,$$

а для бензолу

$$W_c = 2 \cdot 28,18 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 = 56,36 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

Ця робота витрачається на подолання сил зчеплення між однорідними молекулами води (бензолу) (рис. 8, а, б) або іншої речовини.

Розглянемо інший випадок: на стовп води нашарований стовп бензолу (рис. 8, в). Якщо розділити його по поверхні розділу вода–бензол, то утворюються дві нові поверхні: вода–повітря і бензол–повітря. Витрачена на цей процес енергія дорівнює сумі поверхневих натягів на відповідних межах розділу. Одночасно зникне поверхня розділу вода–бензол, тобто звільниться енергія, що дорівнює поверхневому натягу на межі вода–бензол. Робота, витрачена на подолання сил зчеплення між молекулами двох взаємно нерозчинних рідин на одиниці площі, називається *роботою адгезії*:

$$W_a = \sigma_{1,2} + \sigma_{3,2} - \sigma_{1,3}, \quad (7)$$

де $\sigma_{1,2}$ – поверхневий натяг на межі вода–повітря, $\sigma_{3,2}$ – поверхневий натяг на межі бензол–повітря, $\sigma_{1,3}$ – поверхневий натяг на межі вода–бензол.

Вираз (7) називається *рівнянням Дюпре*.

Як приклад розрахуємо роботу адгезії при 298 К для наведеного випадку:

$$W_a = (71,95 + 28,18 - 35,00) \cdot 10^{-3} = 65,13 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

Адгезія може також спостерігатися між рідиною і твердим тілом або між двома твердими тілами.

Гаркінс запропонував використовувати роботу когезії і роботу адгезії як критерій *явища розтікання*. Припустимо, що на деяку поверхню (тверду або

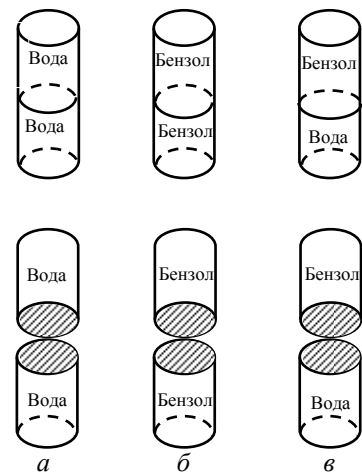


Рис. 8. Схеми, які ілюструють когезію (а і б) та адгезію (в)

рідку), наприклад, на воду, нанесли краплю рідини. Якщо сили притягання між однойменними молекулами рідини більші за сили притягання між різнойменними молекулами рідини і води, то рідина збереже форму краплі і розтікання не відбудеться. Навпаки, якщо когезія рідини буде менше адгезії по відношенню до води, відбудеться її розтікання по поверхні води. Звідси випливає, що критерієм розтікання може служити різниця $f = W_a - W_c$, яку Гаркінс назвав *коефіцієнтом розтікання*. Він є зміною (із зворотним знаком) вільної поверхневої енергії одиниці поверхні, що відбувається при розтіканні рідини. Якщо $f > 0$, то рідина розтікатиметься по поверхні, оскільки цей процес супроводжується спадом вільної поверхневої енергії і відбувається мимоволі. Так, наприклад, робота когезії W_c для бензолу складає $56,3610^{-3}$ Дж/м², а робота адгезії для системи вода–бензол дорівнює $65,1310^{-3}$ Дж/м², отже,

$$f = (65,13 - 56,36) \cdot 10^{-3} = 8,7710^{-3} \text{ Дж/м}^2 > 0,$$

тобто нанесена на водну поверхню крапля бензолу розтікатиметься. У табл. 2 наведені ще декілька прикладів, що пояснюють сказане.

Таблиця 2. Коефіцієнти розтікання для деяких систем

Система	$W_c \cdot 10^3$, Дж·м ⁻²	$W_a \cdot 10^3$, Дж·м ⁻²	$f = (W_a - W_c) \cdot 10^3$, Дж·м ⁻²
Сірковуглець–сірковуглець	62,8		-7,00, тобто сірковуглець не розтікається по воді
Сірковуглець–вода		55,8	
Октанол–октанол	55,1		+36,7, тобто октанол розтікається по воді
Октанол–вода		91,8	

ЗМОЧУВАННЯ

До поверхневих явищ відноситься і *явище змочування*, що також визначається інтенсивністю взаємодії між молекулами різних речовин. Розглянемо поведінку краплі рідини, нанесеної на тверду поверхню (рис. 9). Якщо молекули рідини взаємодіють з молекулами твердого тіла сильніше, ніж між собою, то рідина розтікатиметься по поверхні або, як кажуть, змочує її. Розтікання відбуватиметься, доки рідина не вкриє всю поверхню твердого тіла або доки шар рідини не стане мономолекулярним. Такий випадок називається *повним змочуванням*. Він спостерігається при нанесенні краплі води на поверхню чистого скла. Якщо ж молекули рідини взаємодіють одна з одною значно сильніше, ніж з молекулами твердого тіла, розтікання не відбудеться. Рідина збереться на поверхні в краплю, яка, якби не діяла сила земного тяжіння, повинна була б мати сферичну форму. Цей випадок називається *незмочуванням*. Наприклад, маленька крапля ртуті, нанесена на скляну поверхню. Між цими двома граничними випадками, залежно від співвідношення інтенсивності міжмолекулярних сил, спостерігаються перехідні випадки *неповного змочування* (рис. 9).

Мірою змочування є *краєвий кут* (кут змочування) θ , який є кутом між твердою поверхнею і дотичною в точці зіткнення трьох фаз. Слід помітити, що краєвий кут, що утворюється краплею на поверхні твердого тіла, завжди вимірюють з боку рідини. Розглянемо три випадки:

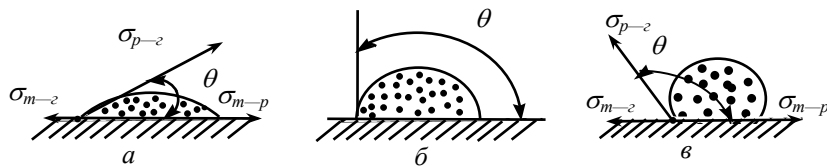


Рис. 9. Різноманітні випадки неповного змочування:

а) $\theta < 90^\circ$; б) $\theta = 90^\circ$; в) $\theta > 90^\circ$

Очевидно, що при $\theta < 90^\circ$ спостерігається змочування, а при $\theta > 90^\circ$ – незмочування. $\cos \theta$, що характеризує здатність рідини змочувати тверду поверхню, прийнято називати змочуванням і позначати β . $\cos \theta$ пов'язаний з поверхневим натягом на межах розділу трьох фаз рівнянням Юнга:

$$\beta = \cos \theta = \frac{\sigma_{m-g} - \sigma_{m-p}}{\sigma_{p-g}}, \quad (8)$$

де σ_{p-g} – поверхневий натяг на межі рідина–газ (повітря), σ_{m-g} – поверхневий натяг на межі газ (повітря)–тверде тіло, σ_{m-p} – поверхневий натяг на межі рідина–тверде тіло.

Оскільки змочування супроводжується зменшенням поверхневої енергії, воно завжди супроводжується виділенням теплоти, яку називають *теплотою змочування*. При неможливості експериментально визначити краєвий кут, наприклад, при змочуванні рідиною порошків, теплота змочування може бути характеристикою здатності рідини змочувати поверхню твердого тіла.

Явище змочування можна спостерігати і тоді, коли замість повітря взята інша рідина, що не змішується з першою і має меншу густину. Якщо кожна з цих рідин прагне змочити поверхню, то, очевидно, між ними відбудуватиметься конкуренція. Про рідину, що краще змочує поверхню, говорять, що вона виявляє *вибіркове змочування* по відношенню до даної поверхні.

Вибіркове змочування було детально досліджене акад. П.О. Ребіндером. Якщо поверхня твердого тіла контактує з водою і яким-небудь неполярним вуглеводнем і краєвий кут, що утворюється з боку води менший за 90° , тобто $\cos \theta > 0$, то таку поверхню називають *гідрофільною*. До речовин з гідрофільними поверхнями відносять кварц, скло, силікати, карбонати, оксиди і гідроксиди, з органічних речовин – целюлозу.

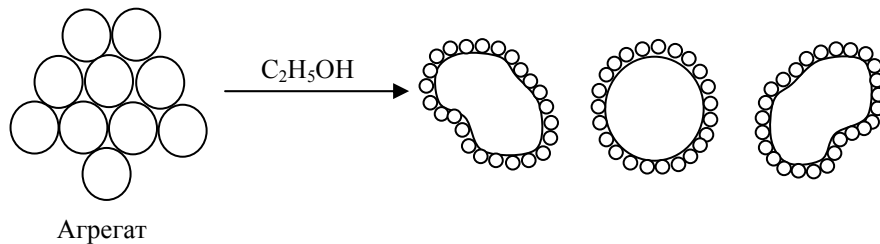
Якщо ж тверде тіло краще змочується неполярним вуглеводнем, тобто для води $\theta > 90^\circ$, а $\cos \theta < 0$, то поверхню називають *гідрофобною або олеофільною*. До речовин з гідрофобними поверхнями відносяться всі вуглеводні та органічні сполуки з великими вуглеводневими радикалами, а також сульфідні важких металів, тальк, сірка, графіт.

При краєвому куті, що дорівнює 90° , очевидно, спостерігається проміжний випадок: вибіркове змочування буде відсутнє.

Вивчення явища змочування та управління ним складає наукову основу цілого ряду технологічних процесів. Наприклад, в курсі аптечної технології ліків вам належить дізнатися, що під час розробки нових мазей необхідно враховувати не тільки фізико-хімічні властивості маzewої основи і введеної в неї лікарської речовини, але і стан раневої поверхні. При правильному урахуванні

згаданих чинників вдається в декілька разів підсилити лікувальний ефект за рахунок поглинання мажевою основою гнійного раневого ексудату, перешкоджаючого загоєнню і підвищенню доступності до пошкодженої поверхні лікарської речовини. У цьому плані явище змочування відіграє велику роль.

У процесі вивчення технології приготування порошків ви дізнаєтеся, що для подрібнення лікарських речовин, схильних до агрегації (злипання частинок), в них додають невелику кількість легколетких розчинників (наприклад, спирт). Ефект розклинювання, що спостерігається, є не чим іншим, як змочуванням поверхні утворених частинок, яке перешкоджає їх агрегації:



АДСОРБЦІЯ ЯК ПОВЕРХНЕВЕ ЯВИЩЕ. 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 в середні віки 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. Фрейндрліху (1926) запропонувати емпіричне рівняння адсорбції, Дюклю і Траубе сформулювати своє правило. У 1914 році російським ученим Л.Г. Гурвічем були сформульовані основні положення, що стосуються механізму адсорбції. Наприкінці XIX і першій половині XX століть Ленгмюром, Брунауером, Полянї, а також нашими співвітчизниками – Зелінським, Цветом, Дубініним, Шиловим, Ребіндером та ін. було проведене детальне вивчення поверхневих явищ і розроблені основні теоретичні положення адсорбції.

Після короткого ознайомлення з історією розвитку цього розділу класичної фізичної хімії давайте зупинимося на основних визначеннях і термінах, з якими надалі нам доведеться зустрічатися.

Адсорбцією називається 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 – речовина, яка поглинається адсорбентом.

Десорбція – процес, зворотний адсорбції.

Визначившись в основних поняттях і термінології цього розділу, познайомимося з класифікацією адсорбційних явищ за різними ознаками.

Класифікація адсорбційних явищ

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 газоподібного діоксиду вуглецю баритовою водою призводить до осадження ВаСО₃:



Таблиця. Основні ознаки хімічної і фізичної адсорбції

Фізична адсорбція	Хімічна адсорбція
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 і оборотна</i>	Хімічна адсорбція зазвичай <i>необоротна і специфічна</i> , тобто з адсорбентом можуть взаємодіяти тільки певні адсорбтиви
Енергія взаємодії $10-40 \text{ кДж}\cdot\text{м}^{-1}$	Енергія взаємодії $40-400 \text{ кДж}\cdot\text{м}^{-1}$

Хотілося б одразу відзначити, що провести чітку межу між обома видами адсорбції дуже складно. Нерідко фізична адсорбція передуює хімічній, тобто речовина, адсорбована під дією фізичних сил, потім може хімічно взаємодіяти з адсорбентом. Прикладом цього може бути адсорбція O_2 на вугіллі. При температурах $-150 \div -200 \text{ }^\circ\text{C}$ кисень адсорбується оборотно завдяки фізичним взаємодіям, теплота адсорбції становити $-15,5 \text{ кДж}\cdot\text{м}^{-1}$. При кімнатній температурі частина кисню адсорбується вже необоротно, а теплота адсорбції, що становить біля $-290 \text{ кДж}\cdot\text{м}^{-1}$, вказує на перебіг хімічної реакції. Під час нагрівання цієї системи спостерігається десорбція CO і CO_2 , які є продуктами хімічної взаємодії адсорбату і адсорбенту.

2. За природою адсорбованих частинок – на молекулярну, іонну і атомарну адсорбцію.

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

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

Якщо ж концентрація речовини на межі розділу фаз менше, ніж в об'ємі, то адсорбція буде *від'ємна*. Зрозуміло, що цей тип адсорбції спостерігається для ПНАР.

Далі за текстом для простоти терміном „адсорбція” ми називатимемо додатню адсорбцію за винятком спеціальних випадків.

Методи експериментального вимірювання адсорбції

На межах рідина–газ, рідина–рідина адсорбцію визначають *користуючись ізотермою поверхневого натягу і рівняннями Гіббса і Ленгмюра* (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 (наприклад, спектрофотометричним) методом.

Деякі фактори, 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 і 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 розділу 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 ($\varepsilon = 81$)–толуол ($\varepsilon = 2,4$), *анілін* ($\varepsilon = 7,3$) є поверхнево-активною речовиною.

– на межі толуол ($\varepsilon = 2,4$)–повітря ($\varepsilon = 1$) анілін трохи підвищує поверхневий натяг і, таким чином, поверхнево-активною речовиною є вже *толуол*, 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) Фактор часу

Фізична адсорбція речовини з розчину повільніша за адсорбцію газів, оскільки в першому випадку зменшення концентрації речовини в граничному шарі може відбуватися лише шляхом дифузії.

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 сорбента.

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

д) Фактор 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).

Ознайомившись з основними термінами і поняттями даного розділу, розглянемо універсальне термодинамічне рівняння адсорбції.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЕ ТЕРМОДИНАМІЧНЕ РІВНЯННЯ АДСОРБЦІЇ ГІББСА

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

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}. \quad (1)$$

Для концентрованих розчинів у рівнянні (1) необхідно концентрацію (c) замінити активністю (a):

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da}. \quad (2)$$

З рівняння Гіббса випливає, що для речовин, які збільшують поверхневий натяг σ_0 з ростом концентрації (для ПНАР, то $\frac{d\sigma}{dc} > 0$) $\Gamma < 0$, тобто адсорбція від'ємна. Навпаки, якщо поверхневий натяг зменшується з концентрацією (для ПАР), тобто поверхнева активність $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, то адсорбція буде додатньою, $\Gamma > 0$.

Експериментальна перевірка рівняння Гіббса ускладнена, оскільки важко визначити концентрацію речовини в поверхневому шарі на межі розділу фаз. Проте ряд вчених (Фрумкін, Мак-Бен та ін.) здійснили досить точну перевірку рівняння Гіббса і показали, що воно добре описує експериментальні результати.

Користуючись рівнянням Гіббса, за ізотермою поверхневого натягу $\sigma = f(c)$ для ПАР легко побудувати відповідну ізотерму адсорбції $\Gamma = f(c)$. Для цього, за допомогою ізотерми в координатах $\sigma = f(c)$ (рис. 1, крива 1), знаходять поверхневу активність методом дотичних або методом відрізків (див. попередню лекцію):

$$g = -\frac{d\sigma}{dc} \cong \frac{\Delta\sigma}{\Delta c}.$$

Потім підставляють значення g в рівняння Гіббса, визначають ряд значень адсорбції Γ для відповідних концентрацій, за якими будують ізотерму адсорбції $\Gamma = f(c)$ (рис. 1, крива 2).

Дотримуючись історико-хронологічної послідовності у викладенні матеріалу

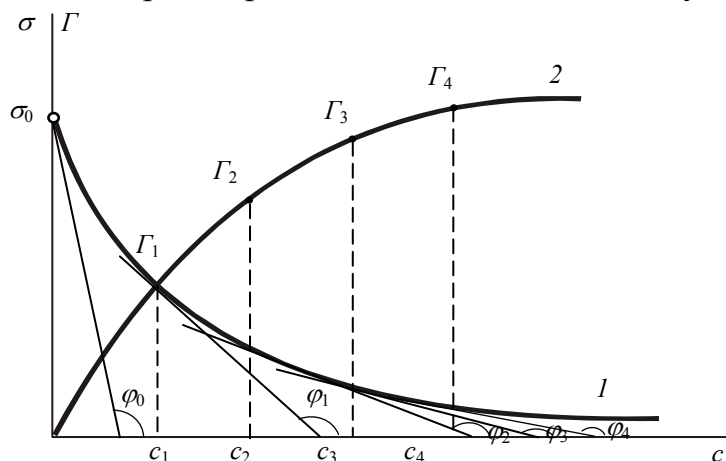


Рис. 1. Схема графічного розрахунку ізотерми адсорбції $\Gamma = f(c)$ з відомої залежності $\sigma = f(c)$

по темі „Адсорбція”, нам слід познайомитися докладніше ще з одним емпіричним рівнянням, яке призначене для розрахунку адсорбції на межах розділу тверде тіло–газ і тверде тіло–рідина в діапазоні помірних концентрацій.

ЕМПІРИЧНЕ РІВНЯННЯ АДСОРБЦІЇ ФРЕЙНДЛІХА

Історія хімії знає немало курйозів. Цей, який стався більше 60 років тому, полягає в тому, що в 1888 році голандським хіміком І.М. Ван-Бемеленом було запропоноване емпіричне рівняння адсорбції. Проте доля забажала, щоб через 30 років цьому рівнянню було привласнене ім'я німецького фізико-хіміка Макса Герберта Фрейндліха, який у 20-і роки лише підтвердив його справедливість і тим самим дав йому друге життя. Воно має загальний вигляд:

$$x(\Gamma) = K c^n, \quad (3)$$

де x – кількість адсорбованої речовини з розчину або газової фази, віднесена до одиниці маси адсорбента, K і n – коефіцієнти.

Стала K залежить від природи адсорбованої речовини і адсорбенту і коливається від десятих часток до декількох одиниць. Стала n більша за одиницю і залежить від температури.

Значення адсорбції, розраховані за допомогою рівняння Фрейндліха, співпадають з експериментальними даними лише в інтервалі помірних концентрацій. У розбавлених розчинах і в інтервалі відносно великих концентрацій, які відповідають граничній адсорбції, це рівняння не виконується.

Для практичного використання рівняння Фрейндліха з метою розрахунку адсорбції необхідно заздалегідь знайти чисельні значення констант K і n . Це зручно зробити графічним способом. Рівняння Фрейндліха представляють у логарифмічній формі:

$$\lg x = \lg K + \frac{1}{n} \lg c. \quad (4)$$

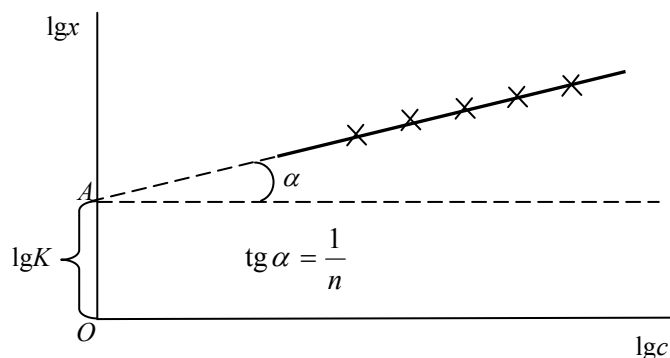


Рис. 2 Графічне визначення коефіцієнтів K і n рівняння Фрейндліха

Ізотерма адсорбції, побудована в логарифмічних координатах, має вигляд прямої (рис. 2)

Відрізок AO , що відтинається прямою на осі ординат, дорівнює $\lg K$ і тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис ($\operatorname{tg} \alpha$), дорівнює коефіцієнту $\frac{1}{n}$

(рис. 2). Знаючи $\lg K$ і $\frac{1}{n}$, легко визначити K і n .

Далі ми продовжимо вивчення поверхневих явищ і познайомимося з основними положеннями теорій адсорбції, знання яких дасть можливість

згодом осмислено удосконалювати технологію виготовлення ліків і розробляти сучасні оригінальні конкурентноспроможні препарати.

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ТЕОРІЇ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЇ АДСОРБЦІЇ ЛЕНГМЮРА. РІВНЯННЯ ІЗОТЕРМИ АДСОРБЦІЇ ЛЕНГМЮРА, ЙОГО АНАЛІЗ

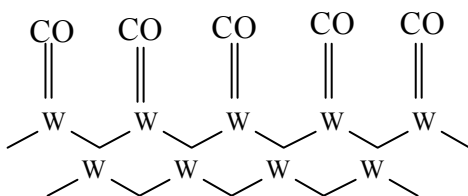
До початку ХХ століття був накопичений достатньо великий експериментальний матеріал, на базі якого у 1915 році американський вчений І. Ленгмюр розробив першу теорію *мономолекулярної адсорбції* і експериментально її підтвердив.

Основні положення теорії Ленгмюра

1. Адсорбція відбувається на активних адсорбційних центрах і 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 вуглецю на поверхні вольфраму:



Виходячи з вищевикладених положень, Ленгмюр вивів рівняння ізотерми адсорбції. Це рівняння можна вивести на підставі термодинамічних, статистичних або молекулярно-кінетичних уявлень.

Ми зупинимося на найбільш простому виведенні рівняння Ленгмюра, яке базується на *молекулярно-кінетичних* уявленнях про адсорбційно-десорбційну рівновагу, що є одним з проявів загального закону діалектики – єдності та боротьби протилежностей.

Припустимо, що з 1 м^2 поверхневого шару в даний момент часу $\theta \text{ м}^2$ буде зайняте адсорбованими молекулами. Тоді вільна площа складе $(1 - \theta) \text{ м}^2$. Швидкість переходу молекул, що адсорбуються, з розчину в поверхневий шар буде прямо пропорційна концентрації розчину c і вільній поверхні $(1 - \theta)$. Тому $v_{\text{адс}} = k_{\text{адс}}c(1 - \theta)$ – це швидкість адсорбції. Адсорбовані молекули, здійснюючи коливальні рухи, можуть відриватися від поверхні і

переходити в розчин. Цей процес називається *десорбцією*. Швидкість десорбції ($v_{\text{дес}}$) прямо пропорційна величині зайнятої поверхні: $v_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} \theta$.

Якщо розглядати явище адсорбції в часі, то спочатку швидкість прямого процесу адсорбції більша за швидкість зворотного – десорбції ($v_{\text{адс}} > v_{\text{дес}}$). Проте, у міру того, як частка зайнятої поверхні збільшується, різниця між $v_{\text{адс}}$ і $v_{\text{дес}}$ зменшується. Це відбувається до моменту встановлення динамічної адсорбційної рівноваги, яка характеризується рівністю швидкостей адсорбції та десорбції $v_{\text{адс}} = v_{\text{дес}}$. Тоді одержуємо $k_{\text{адс}}c(1 - \theta) = k_{\text{дес}} \cdot \theta$. Розкриваємо дужки і розв'язуємо рівняння відносно θ :

$$-\theta k_{\text{адс}} c + k_{\text{адс}} c = k_{\text{дес}} \theta, \quad k_{\text{дес}} c = \theta(k_{\text{дес}} + k_{\text{адс}} c), \quad \theta = \frac{k_{\text{адс}} c}{k_{\text{дес}} + k_{\text{адс}} c}.$$

Розділимо чисельник і знаменник цього дробу на $k_{\text{дес}}$ і уведемо позначення

$$K = \frac{k_{\text{адс}}}{k_{\text{дес}}}.$$

Тоді

$$\theta = \frac{Kc}{1 + Kc}.$$

Оскільки повністю зайнята молекулами речовини поверхня відповідає *граничній адсорбції* Γ_{∞} , то можна записати, що $\theta = \Gamma / \Gamma_{\infty}$.

Підставляючи вираз для θ в рівняння одержуємо:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{Kc}{1 + Kc}. \quad (5)$$

Одержаний вираз називається *рівнянням ізотерми адсорбції Ленгмюра*. Для випадку адсорбції з газової фази у рівнянні ізотерми замість концентрації використовуємо тиск газу:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{Kp}{1 + Kp}. \quad (6)$$

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 :

$$\begin{aligned} \Gamma + \Gamma Kc &= \Gamma_{\infty} Kc & \Gamma &= cK(\Gamma_{\infty} - \Gamma) \\ Kc &= \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty} - \Gamma}, & K &= \frac{1}{c} \cdot \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty} - \Gamma}. \end{aligned}$$

Звідси випливає: $K = \frac{1}{c}$ за умови $\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty}}{2}$. Отже, стала K в рівнянні Ленгмюра це величина, зворотна концентрації, при якій адсорбція досягає половини граничного значення.

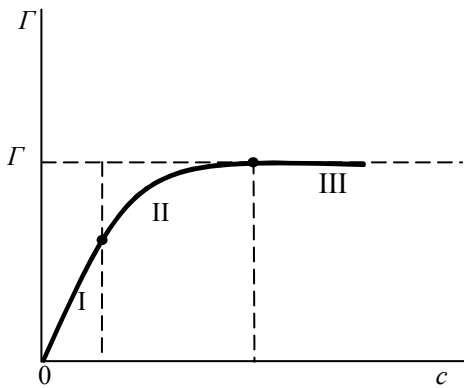


Рис. 4. Ізотерма адсорбції за Ленгмюром

Проаналізуємо рівняння адсорбції Ленгмюра.

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

При малих концентраціях у знаменнику рівняння (5) 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 інтервалі малих концентрацій) (рис. 4).

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. 4).

Для вирішення цілого ряду практичних завдань рівняння Ленгмюра зручніше перетворити у рівняння прямої, графічна залежність якого дозволяє визначити граничну адсорбцію Γ_{∞} (рис. 5):

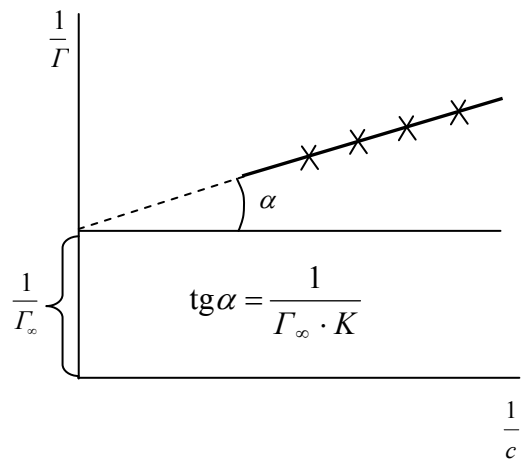


Рис. 5. Ізотерма адсорбції $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{c}\right)$

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

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

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{c}. \quad (7)$$

СТРУКТУРА ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ ЗА ЛЕНГМЮРОМ. ВИЗНАЧЕННЯ ДОВЖИНИ І ПЛОЩІ МОЛЕКУЛИ АДсорБТАТУ

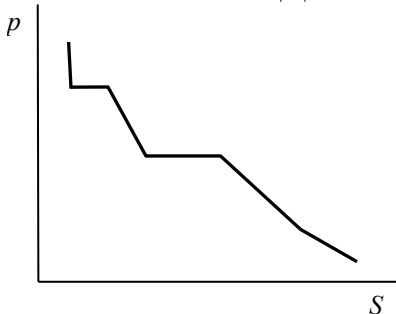


Рис. 6. Залежність поверхневого тиску від площі шару

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 зростає. 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). Зазначена залежність поверхневого тиску від площі шару має вигляд, представлений на рис. 6.

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.

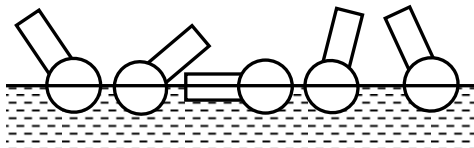


Рис. 7. Схема будови ненасиченого мономолекулярного шару

За відносно невеликих концентрацій речовини в поверхневому шарі вуглеводневі радикали знаходяться у лежачому стані на поверхні рідини (рис. 7).

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. 8).

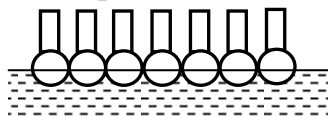


Рис. 8. Схема будови насиченого мономолекулярного шару

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. 4). 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 $\Gamma N_A \epsilon$

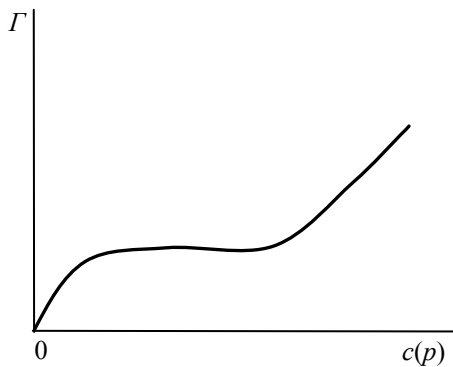


Рис. 9. Ізотерма полімолекулярної адсорбції

кількістю молекул, які знаходяться на 1 м^2 (оскільки розмірність Γ виражена у $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2}$, а N_A – число Авогадро (число молекул в молі)). Звідси випливає, що площа, яку займає одна молекула в насиченому адсорбційному моношарі дорівнює:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot N_A} \quad (8)$$

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:

$$\delta = \frac{\Gamma_\infty \cdot M}{\rho}, \quad (9)$$

де M і ρ – відповідно молярна маса і густина адсорбованої речовини.

Збіг результатів стосовно вимірювання площі і довжини адсорбованої молекули, одержаних для ряду жирних одноосновних кислот *адсорбційним* ($20,5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$) і *рентгенографічним* ($19 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$) методами, підтверджує справедливість теорії Ленгмюра.

Завершуючи розгляд теорії Ленгмюра, необхідно відзначити, що рівняння ізотерми адсорбції 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.

ОСНОВИ ТЕОРІЙ ПОЛІМОЛЕКУЛЯРНОЇ АДСОРБЦІЇ

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 Полянці запропонував *теорію полімолекулярної адсорбції*, основні положення якої такі:

1. Адсорбція зумовлена виключно фізичними силами.

2. На поверхні адсорбенту немає активних центрів, а адсорбційні сили діють поблизу поверхні адсорбенту, утворюючи безперервне силове поле.

3. Адсорбційні сили діють на порівняно великій відстані і тому можна говорити про існування біля поверхні адсорбента так званого адсорбційного об'єму.

Еквіпотенційні поверхні, що характеризуються одним і тим же

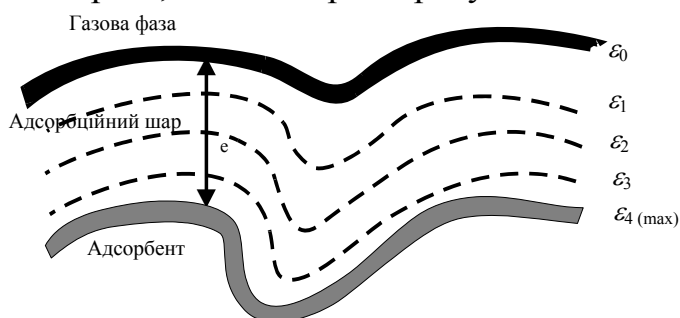


Рис. 10. Розріз адсорбційного об'єму

адсорбційним потенціалом, на рис.10 позначені пунктирними лініями. Адсорбційний потенціал (ϵ) – це робота, що здійснюється проти адсорбційних сил при переміщенні 1 моля адсорбтиву з даної точки поля в середовище (газ або розчин).

4. Дія адсорбційних сил у міру віддалення від поверхні зменшується і на деякій відстані практично стає рівним 0.

5. 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.

Теорії Ленгмюра і Поляні ніби протирічать одна одній. Яка ж з них правильніша?

Обидві теорії 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 Поляні. Теорія Ленгмюра охоплює з відомими обмеженнями *випадки і фізичної і хімічної адсорбції*.

Згодом робилися неодноразові спроби поєднання теорій Ленгмюра і Поляні. 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:

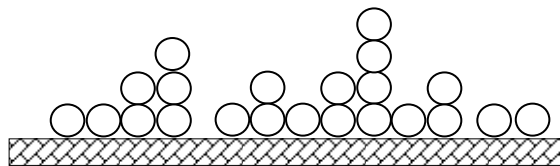


Рис.11. Модель рівноважного адсорбційного шару за теорією BET

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.

При вивченні полімолекулярної адсорбції було встановлено, що це явище найчастіше спостерігається для тіл і поверхонь, пронизаних *безліччю капілярів*. У зв'язку з цим у фізичній хімії з'явився ще один термін – „капілярна конденсація”.

КАПІЛЯРНА КОНДЕНСАЦІЯ

Суть капілярної конденсації полягає в тому, що речовина у пароподібному стані, проникаючи всередину тіла, пронизаного найдрібнішими капілярами, конденсується в них і переходить у рідкий стан. Процес капілярної конденсації слід уявити собі так, що спочатку в результаті адсорбції на стінках капілярів утворюється мономолекулярний шар, який, поступово товщаючи, переходить у полімолекулярний шар. Подальший хід процесу призводить до заповнення рідиною всього капіляра. Конденсація в капілярах настає при нижчому тиску, чим на відкритій поверхні. Пояснюється це тим, що в капілярах меніск сильно увігнутий, *а над увігнутою поверхнею тиск насиченої пари нижчий, ніж над плоскою*.

Явище капілярної конденсації широко використовується в хіміко-фармацевтичній промисловості для повернення у виробничий цикл летких розчинників (*рекуперація*) таких як етанол, ацетон та ін. При рекуперації повітря з парою розчинника пропускають через пористий адсорбент (активоване вугілля, молекулярні сита). Після насичення адсорбенту парами розчинника здійснюють регенерацію адсорбента шляхом продування через нього пари води або повітря. Пару розчинника конденсують, очищають і використовують повторно.

ЕКВІВАЛЕНТНА ТА ВИБІРКОВА АДСОРБЦІЯ. ПРАВИЛО ПАНЕТА–ФАЯНСА

Сьогодні, завершуючи виклад матеріалу розділу „Фізикохімія поверхневих явищ”, ми розглянемо питання про адсорбцію електролітів, яка має характерні відмінності від молекулярної адсорбції. Підставою для винесення цього матеріалу в окрему лекцію є необхідність уведення специфічних понять і визначень.

Це пов'язано з тим, що різні адсорбенти по-різному адсорбують іони, на які розпадається молекула електроліту в розчині. Так, залежно від природи, адсорбента можливі еквівалентна та вибіркова адсорбція електролітів.

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

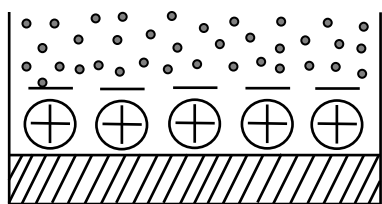


Рис. 1. Будова ПЕШ

Вибіркова адсорбція – це такий вид адсорбції, коли з розчину адсорбуються іони лише одного знаку, а іони з протилежним знаком безпосередньо не адсорбуються. Природно, що під дією електростатичних сил вони розташовуються поблизу адсорбованих іонів 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. 1). Детальніше будову ПЕШ ми розглянемо у розділі, присвяченому електричним властивостям колоїдних частинок, а зараз з'ясуємо, які чинники впливають на адсорбцію електролітів.

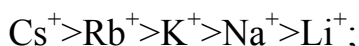
Чинники, що впливають на адсорбцію електролітів

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 іона, тим більша його поляризованість, тобто здатність притягуватися поверхнею;
- чим більший радіус іона, 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:

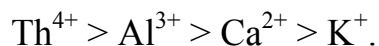


- для одновалентних аніонів:



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 іон, тим сильніша взаємодія іона з адсорбентом.

При адсорбції іонів різної валентності спостерігається аналогічна закономірність – чим більша валентність іону, тим сильніше він притягується мікроділянками поверхні:



І це далеко не всі властивості іонної адсорбції. Чи замислюєтеся Ви над тим, що кристалізація солей – це теж вибіркова іонна 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 добудова, є хімічними силами, а іони, що добудовують кристал, адсорбуються особливо міцно.

Для цього типу іонної адсорбції спостерігається закономірність, що одержала назву „Правило Панета–Фаянса”. Воно свідчить, що кристали добудовують лише ті атоми або іони, 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, добудовувати кристалічну решітку здатні іони, ізоморфні з ними. Так для AgI ізоморфними іонами 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 іонів на поверхні адсорбента, що контактує з розчином електроліту. Перевірка гіпотези показала наявність обміну іонів між подвійним електричним шаром. Так був відкритий ще один дуже важливий різновид іонної адсорбції – *іонний обмін*.

ІОННИЙ ОБМІН (ІОНООБМІННА АДСОРБЦІЯ)

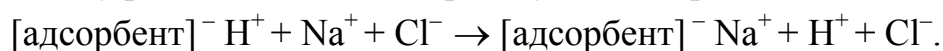
Іонним обміном називається процес, при якому адсорбент, поглинаючи з розчину певну кількість будь-яких іонів, виділяє одночасно в розчин еквівалентну кількість інших іонів того ж знаку, витиснутих з поверхні.

Іонообмінна адсорбція має ряд особливостей:

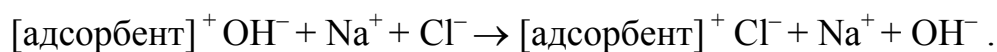
- по-перше, вона специфічна, тобто до обміну на даному адсорбенті здатні тільки певні іони;
- по-друге, обмінна адсорбція не завжди оборотна;
- по-третє, вона, як правило, проходить більш повільно, ніж адсорбція неелектролітів, особливо, коли до заміни здатні іони, що знаходяться в глибині адсорбента;
- по-четверте, при обмінній адсорбції може відбуватися зміна рН середовища.

Це спостерігається у тому випадку, коли на поверхні адсорбента знаходяться іони водню або іони гідроксилу. Якщо адсорбент здатний заміщати на будь-який, катіон іон водню, 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:

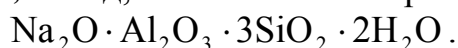


Такі види адсорбції називають ще гідролітичними.

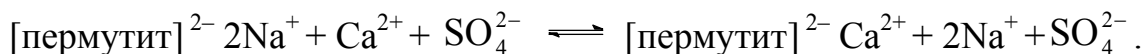
Різновиди іонообмінних адсорбентів

Речовини, які проявляють здатність до іонного 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 іони – проти іони. Протиіони можуть замінюватись на інші іони 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 жорсткої води. Цей процес можна представити наступною схемою:

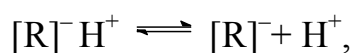


Пермутит, що обміняв іон Na^+ на іон Ca^{2+} , можна регенерувати шляхом його обробки концентрованим розчином NaCl .

Останнім часом широкое застосування для пом'якшення води знайшли синтетичні іонообмінники, так звані *іонообмінні смоли (ІОС)*. Такі іонообмінні смоли або іоніти одержують методом поліконденсації або полімеризації з мономерів певної будови.

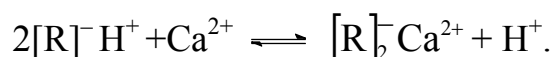
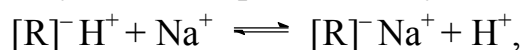
Залежно від здатності обмінюватися позитивними або негативними іонами іоніти розділяються на *катіоніти* і *аніоніти*.

Катіоніти – це іоніти, 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^+ :

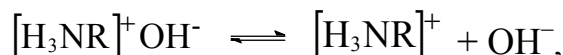


де $[\text{R}]^-$ – складний аніон ІОС.

Суть катіонного обміну можна виразити наступною схемою:

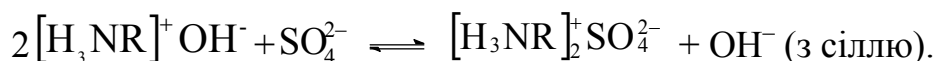


Аніоніти – це іоніти, здатні до обміну рухомих OH^- -іонів на аніони. У своїй високомолекулярній матриці вони містять групи з основними властивостями типу: $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$, для яких характерна дисоціація за схемою, наприклад:



де $[\text{H}_3\text{NR}]^+$ – складний катіон ІОС.

Суть аніонного обміну можна представити наступною схемою:



ДЕЯКІ АСПЕКТИ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ АДСОРБЦІЇ В МЕДИЦИНІ ТА ВИРОБНИЦТВІ ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТІВ

Як уже наголошувалося в першій лекції, найбільш характерним препаратом (адсорбентом) є активоване вугілля або „Карболен”, що вживається при порушеннях травлення: підвищеній кислотності, отруєннях та ін.

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

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

В промисловості велике значення має застосування іонітів для демінералізації води, оскільки іоніти 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.

Велику роль зіграли іоніти в розвитку промислового виробництва таких алкалоїдів як хінін, морфін, нікотин, анабазин та ін. Технологія виробництва деяких противірусних вакцин і сироваток також включає виділення і очищення за допомогою іонітів.

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.).

Імобілізовані 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.

Наприклад, в результаті адсорбції втрачається 20 % від уведеного в пігулки ехінопсину.

Аеросил сильно адсорбує промазин, хлорпромазин і інші фенотіазини.

Бентоніт (в порівнянні з тальком і каоліном) сильніше адсорбує феназопіридину гідрохлорид, в результаті швидкість і величина всмоктування останнього зменшується.

Активоване вугілля в концентрації 1, 2 і 3 % знижує вивільнення норетилстерону до 25 %, 11,7 % та 0 % відповідно.

Каолін в концентрації 5 % знижує дифузію до 65 % норетилстерону.

Трисилікат магнію необоротно адсорбує в пігулках 47 % норетилстерону, дигоксину та дигітоксину 99 %, діазепаму 98 %. В деяких випадках адсорбція є досить сильною. Так з трисилікату магнію навіть лужним розчином вдається елюювати лише 32 % преднізолону.

Для препаратів ряду преднізолону (флупреднізолон, бетаметазон, преднізон та ін.) адсорбційна здатність допоміжних речовин спадає у ряді:

трисилікат магнію > деревне вугілля > тальк > каолін > гідроксид алюмінію > > оксид магнію > карбонат магнію > карбонат кальцію.

У тому чи іншому ступені вищеперелічені антацидні допоміжні речовини адсорбують фенобарбітал, циметидин, гіосциамін та інші речовини.

Тальк добре адсорбує ціанокобаламін, піридоксин і тіамін.

Стеарат магнію повністю і необоротно адсорбує цетилпіридиній-хлорид, що робить неможливим його використання як допоміжної речовини при таблетуванні цього препарату.

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”.

Як і будь-яке відкриття, що випереджає свою епоху, метод не був визнаний, і після смерті автора забутий до 1931 року. Проте роботи, що проводилися в цей період М.Д. Зелінським, М.О. Шиловим, М.М. Дубініним, Л.К. Лепінь, К.В. Чмутовим в галузі вивчення адсорбції підготували не лише відродження хроматографії, але й дали поштовх для її якісного вдосконалення.

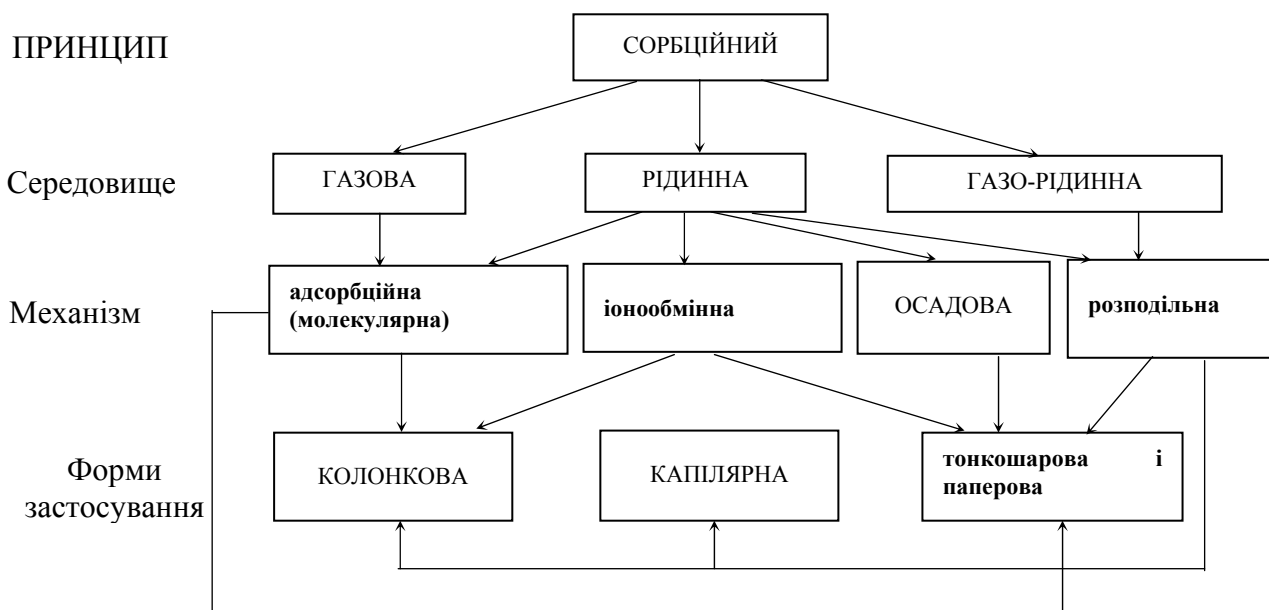
Образно кажучи, на підготовленій ними основі зерно, посаджене М.С. Цветом, не тільки зійшло, але й розрослося в могутнє дерево, без плодів якого неможливо уявити існування найсучасніших напрямів науки і техніки. Загальне визнання і розвиток методу пояснюється його зручністю, простотою і високою ефективністю 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.

Для того, щоб розібратися у всьому розмаїтті видозмін та варіантів хроматографічного методу і відповідної апаратури розглянемо таблицю:



згідно якої хроматографічні сорбційні методи розрізняються за наступними 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, *о*-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, витиснювальним 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 вищеописаних 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 розрозділу розчинених речовин між двома не змішуваними розчинниками, тобто розділення речовин методом розподільної хроматографії засноване на відмінностях у коефіцієнтах розрозділу речовин, що хроматографуються між двома незмішуваними фазами. 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 розчиненою в ньому аналізованою сумішшю. Якщо компоненти суміші мають різну розчинність в рухомому і нерухомому розчиннику, тобто різний коефіцієнт розрозділу:

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

то ці речовини рухаються в колонці з різною швидкістю. Легше вимивається компонент, який має невеликий коефіцієнт розрозділу. 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, і 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:

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

Якщо величину зсуву фронту розчинника позначити x_f , а x – зсув зони аналізованого компонента, то R_f визначиться рівнянням:

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

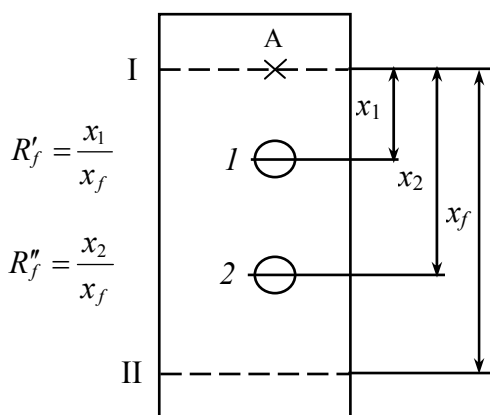


Рис. 2. Схема визначення R_f компонентів суміші за результатами хроматографування на папері:

I – лінія старту, II – фронт розчинника,

A – місце нанесення речовини

Розглянемо приклад розділення двох компонентів суміші (рис. 2). 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.

Техніка проведення паперової хроматографії

В даний час одержали розвиток наступні види проведення хроматографічного процесу на папері: одновимірні і двовимірні (висхідна і низхідна), кругова і електрофоретична хроматографія. Для успішного розділення необхідно, щоб атмосфера камер, де проводиться розділення, була насичена всіма компонентами системи розчинників. Це насичення зазвичай здійснюють, поміщаючи на дно камери чашку з обома фазами системи розчинників або закріплюючи на стінках камери папір, змочений розчинниками.

Для отримання відтворюваних величин R_f в процесі розділення слід підтримувати постійну температуру. При проведенні стандартних аналізів можна працювати і без термостатування, оскільки рухливість кожної з аналізованих речовин порівнюють з рухливістю еталонного зразка. Хроматографічне розділення проводять при кімнатній температурі. Лише при розділенні низькокиплячих рідин або при використанні легколетких розчинників рекомендується здійснювати розділення при знижених температурах. Хроматографування при підвищених температурах хоч і прискорює аналіз, проте не чинить впливу на якість розділення.

Одержання одновимірної низхідної хроматограми. Смужку паперу з нанесеними на неї пробами занурюють верхнім кінцем в рухому фазу (елюент), яка поступово просочується вниз вздовж паперу. Як хроматографічну камеру використовують скляну посудину значно більшого об'єму з притертою кришкою. Хроматограму одержують на стрічці фільтрувального паперу завдовжки 25-70 см, шириною 1,5-2 см (рис. 3). На дно камери поміщають бюкс з елюентом, для створення в ньому атмосфери насиченої пари, що запобігає випаровуванню розчинника з паперу.

На смужку паперу на відстані 5 см від краю наносять за допомогою мікропіпетки або капіляру краплю досліджуваного розчину. Щоб одержати

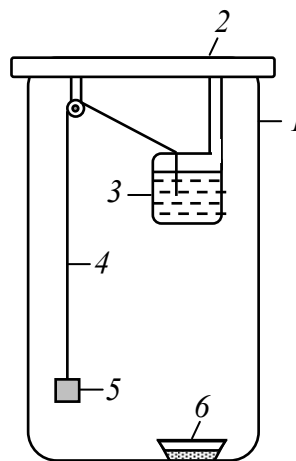


Рис. 3. Камера для одержання низхідної хроматограми:
 1 – хроматографічна камера, 2 – кришка,
 3 – посудина з рухомих розчинників,
 4 – папір, 5 – тягарець, 6 – бюкс з нерухомим розчинником

високу концентрацію речовини в зоні, в одне і те ж місце наносять декілька порцій хроматографованого розчину. Перед кожним подальшим нанесенням розчину папір підсушують. Кінець паперової смужки, на яку нанесені речовини, опускають на 1,5-2 см у посудину з розчинником, укріплену на кришці циліндра. Щоб паперова смужка зберігала вертикальне положення, до її нижнього кінця прикріплюють тягарець.

Унаслідок дії капілярних сил і сил земного тяжіння розчинник з посудини стікає вниз вздовж паперу і забезпечує рух зон компонентів досліджуваної суміші. Дослід вважається закінченим, коли фронт розчинника досягне 3-5 см від нижнього краю паперу.

Одержання одновимірної висхідної хроматограми. Краплю досліджуваного розчину наносять на нижню частину смужки паперу на деякій відстані від її краю. Якщо нерухомою фазою є вода, то папір піддають спеціальному просочуванню, оскільки просушений на повітрі папір містить певну кількість вологи (до 20-22 %). Рухому фазу, насичену нерухомою, наливають на дно посудини для хроматографування (циліндр або пробірку). Смужку паперу нижнім краєм

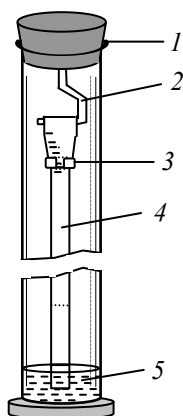


Рис. 4. Камера для одержання одновимірної висхідної хроматограми на папері:
1 – пробка, 2 – гачок,
3 – затискувач для паперу,
4 – смужка паперу,
5 – розчинник

опускають в рідину, що служить рухомою фазою. Верхній край паперової смужки закріплюють так, щоб папір вільно звисав вниз (рис. 4). Хроматографічну камеру щільно закривають і поміщають в термостат на весь час досліду. Коливання температури впродовж всього досліду не повинна перевищувати 1,5 °С.

Унаслідок дії капілярних сил рухома рідина підіймається вгору вздовж паперу і розділяє компоненти суміші на зони, які при різних значеннях R_f рухаються по смужці паперу з різними швидкостями. Дослід вважається закінченим, коли фронт рухомої фази досягне верхнього краю смужки паперу. Після цього папір виймають з судини, висушують і проявляють.

Краплі розчину наносять на смужку паперу капіляром або мікропіпеткою. Оскільки чіткість розділення залежить від кількості нанесеної речовини (вона тим краща, чим менше її нанесено), рекомендується наносити не більше 0,05-0,1 мл розчину.

Ширина смужки паперу у разі нанесення однієї краплі розчину зазвичай рівна 2-5 см. Довжина смужки паперу визначається умовами розділення. При одночасному хроматографуванні декількох розчинів беруть широку смужку паперу і уздовж її нижнього краю, на так звану стартову лінію, наносять краплі досліджуваних розчинів з інтервалом в 2-3 см.

У разі дослідження складних сумішей зручним виявляється горизонтальне розташування паперового диску. При цьому досліджувану речовину поміщають в центр паперового кружка і туди ж краплями наносять розчинник. Таку хроматографію називають *радіальною* (рис. 5). Хроматографування проводять у

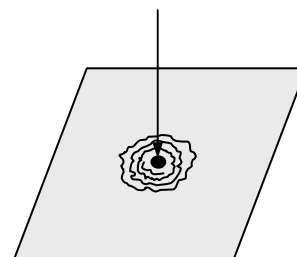


Рис. 5. Схема радіальної хроматографії

щільно закритому ексикаторі або чашці Петрі при постійній температурі.

Одержання двовимірної хроматограми. Якщо за допомогою одного розчинника розділити складну суміш не вдається, то послідовно застосовують два розчинники, в яких компоненти аналізованої суміші мають різні коефіцієнти розподілу. Така хроматограма називається двовимірною. Для отримання двовимірної хроматограми застосовують квадратні листи паперу розміром 20х20, 30х30 або 40х40 см. На початку досліду краплю досліджуваного розчину наносять на лист паперу у його лівому кутку на відстані 5 см від країв (рис. 6, а).

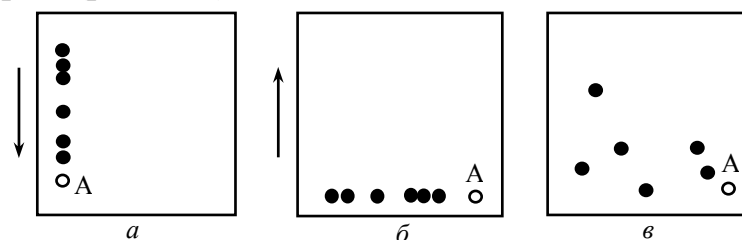


Рис. 6. Схема одержання двовимірної хроматограми:
а – хроматограма, що одержана після хроматографування у першому розчиннику, б – та ж хроматограма перед хроматографуванням у другому розчиннику, в – хроматограма, що одержана після хроматографування у другому розчиннику

Після висушування утвореної плями папір поміщають в посудину для хроматографування, опускаючи нижній край листа в розчинник, і проводять хроматографування за висхідним методом. Після того, як фронт рухомої фази досягне верхнього краю паперу, хроматографування припиняють, папір висушують і повертають на 90° проти годинникової стрілки. Унаслідок цього місце нанесення краплі досліджуваного розчину А опиниться справа, а лінія, по якій відбувався підйом зон аналізованих речовин, – внизу (рис. 6, б). У такому положенні папір поміщають в другу судину для хроматографування, опускають її нижній край в інший розчинник і хроматографують за висхідним методом. Після досягнення фронтом нової рухомої фази верхнього краю паперу хроматографування припиняють, папір висушують, а зони аналізованих речовин, що утворилися, проявляють наперед вибраним розчином реагенту. Одержують двовимірну хроматограму (рис. 6, в).

Одержання електрофоретичної хроматограми. Успіх хроматографії на папері обумовлений не лише широким набором рідких фаз, але й можливістю застосовувати одночасну або послідовну дію на досліджувану суміш органічного розчинника і електричного поля. Такий вид хроматографії на папері одержав назву *електрофоретичної хроматографії*.

При одночасному проведенні хроматографування та електрофорезу паперовий лист просочують розчином електроліту та закріплюють між різнойменними електродами. Одночасно з

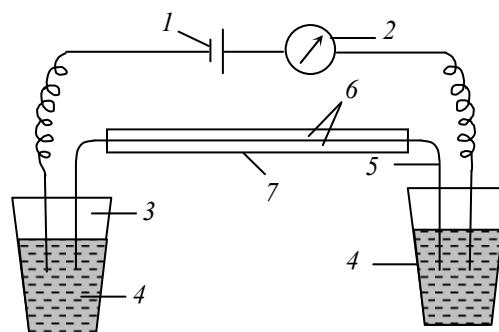


Рис. 7. Схема приладу для одержання електрофоретичних хроматограм при послідовному проведенні хроматографії і електрофорезу:
1 – джерело постійного струму, 2 – вольтметр, 3 – електрод, 4 – посудина з електролітом, 5 – папір, 6 – скляні пластинки, 7 – місце нанесення проби

подачею напруги на електроди від джерела постійного струму забезпечують рух уздовж паперу рухомого розчинника. Такий процес значно скорочує час розділення, проте виконання його пов'язане з деякими технічними труднощами. Тому доцільно проводити обидва процеси послідовно.

Електрофорез з подальшим хроматографуванням здійснюється таким чином. Хроматографічний папір просочують розчином якого-небудь леткого електроліту (наприклад, оцтової кислоти), наносять краплю аналізованої суміші і проводять електрофорез, підключаючи папір через електроди до джерела постійного струму (рис. 7).

Після здійснення електрофорезу папір виймають з приладу, висушують і хроматографують за методом висхідної або низхідної хроматографії. Електрофоретичне хроматографування доцільно застосовувати для розділення речовин, що знаходяться в аналізованому розчині у вигляді іонів.

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. Великий внесок у розвиток цього методу внесли наші вітчизняні вчені, його основоположники М.А. Ізмайлов та М.С. Шрайбер (1938). Цей метод широко застосовується в хімічних, біологічних, медичних, фармацевтичних та ін. дослідженнях. Особливо успішно цей метод застосовується для розділення й аналізу лікарських речовин.

Осадкова хроматографія заснована на різній розчинності в даному розчиннику утворених осадів, що утворюються. Особливістю осадкової хроматографії є процес утворення малорозчинних осадів, який обумовлює розділення речовин у порядку збільшення розчинності осадів. Осадкова хроматографія може бути виконана на колонці, папері та в тонкому шарі.

Колонки, що застосовуються в хроматографічному аналізі осадів, складаються з носія та осаджувача. Подрібнений носій (силікагель, алюмінію оксид, барію сульфат) просочують розчином осаджувача. Осаджувачами є реагенти, що створюють малорозчинні осади з речовинами, які піддають хроматографуванню.

Первинну хроматограму, одержану після безпосереднього пропускання досліджуваного розчину через колонку, рекомендують промити чистим

розчинником. Якщо одержана осадкова хроматограма безбарвна або недостатньо забарвлена, то для виявлення речовин хроматограму проявляють.

Осадкову хроматографію застосовують для якісного і кількісного аналізу речовин, а також для їх розділення, виділення і концентрації.

Гель-хроматографія відрізняється від раніше розглянутих методів механізмом розділення компонентів. У гель-хроматографії розділення відбувається за рахунок різних розмірів частинок речовин.

Техніка гель-хроматографування полягає в тому, що хроматографічну колонку заповнюють гранулами набряклого гелю (сефадекси, поліакриламід, полівінілбензостироли, пористе скло та ін.).

Ці гранули мають пори певного розміру в які можуть проникати лише молекули меншого розміру.

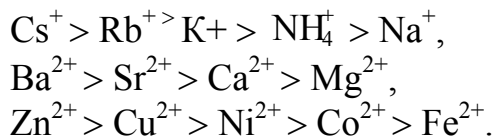
При пропусканні через колонку суміші речовин розділення відбувається внаслідок того, що молекули, які мають в розчині великий розмір, або зовсім не проникають, або проникають лише в частину пор гелю і вимиваються з колонки раніше, ніж менші молекули.

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.

Іонообмінна хроматографія заснована на застосуванні іонообмінників (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 іонів 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. Іони стрептоміцину здатні заміщати іони Na^+ у катіонітних колонках. Амінокислоти добре адсорбуються аніонітами і можуть бути елюйовані розчином аміаку. При цьому в різних порціях елюату виявляються різні амінокислоти.

Електрохроматографія – варіант хроматографії, що полягає в розділенні заряджених частинок під дією електричного поля. Завдяки різній рухливості іонів відбувається їх розділення уздовж паперової смужки.

Флюїдна хроматографія – різновид газової хроматографії при підвищеному тиску газу-носія. При тиску вище за критичний газ перетворюється у легкорухому рідину. Такий підхід дозволяє об'єднати переваги газової і рідинної хроматографії.

Комплексні хроматографічні методи можна вважати самостійним напрямом. У них, як правило, газова хроматографія комбінується з різними хімічними і фізичними способами дослідження. Один з таких комплексних методів – *реакційна газова хроматографія поєднує в єдиній схемі аналізу хімічні перетворення аналізованих речовин з газовою хроматографією.*

Методика видалення. Якщо перед колонкою поставити невелику трубку з реактивом, який взаємодіє з речовинами певного класу або з адсорбентом, який сильно утримує їх, то можна одержати дві хроматограми однієї і тієї ж проби: першу – при роботі на одній хроматографічній колонці, другу – при під'єднуванні до неї трубки. На другій хроматограмі будуть відсутні піки поглинених речовин, що дозволяє простіше її розшифрувати.

Глибше вивчення розглянутих та інших хроматографічних методів вноситься на самопідготовку відповідно до рекомендованого списку літератури.