

Методы получения и очистки коллоидных
растворов.

Устойчивость коллоидных растворов и коагуляции.

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных
растворов.

Захарова Екатерина Константиновна,

кандидат химических наук

Методы получения КОЛЛОИДНЫХ растворов

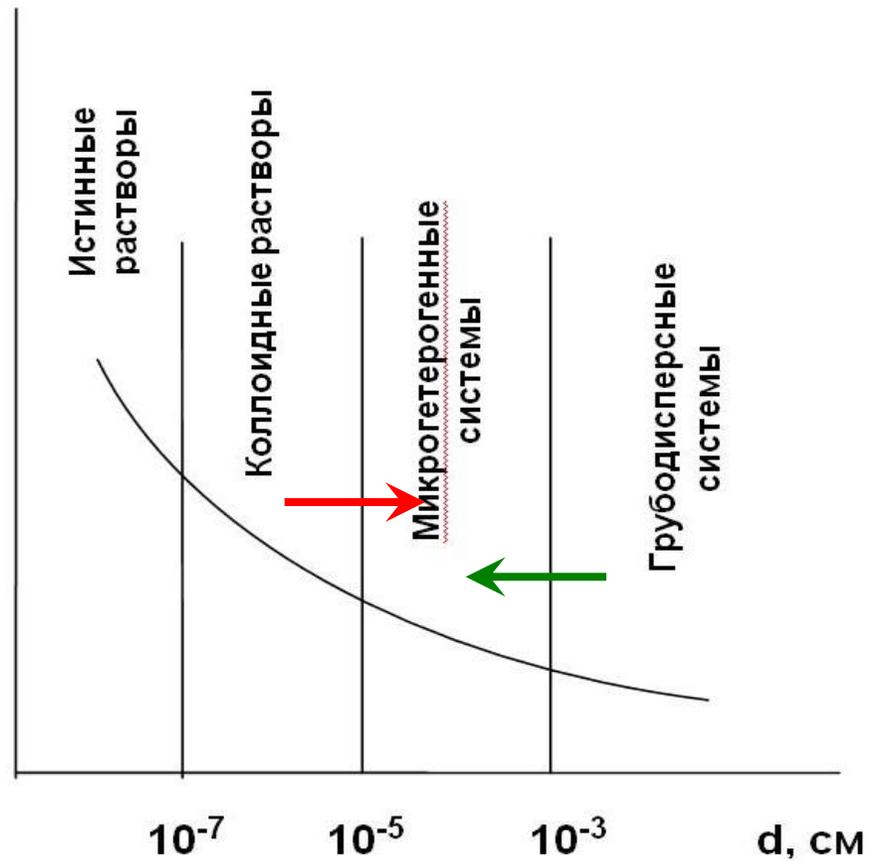
Получение коллоидных растворов

Все методы получения коллоидов можно разделить на две группы:

Конденсационные методы

Методы диспергирования

$S_{уд}, M^2$



Зависимость величины удельной поверхности от размера частиц

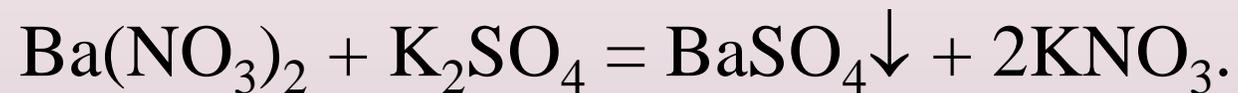
Конденсационные методы

1. Химические методы.

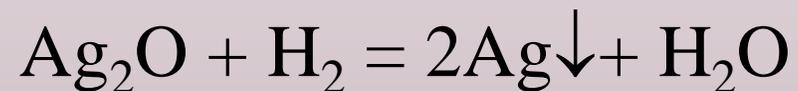
Реакции гидролиза



Реакции обмена



Реакции восстановления

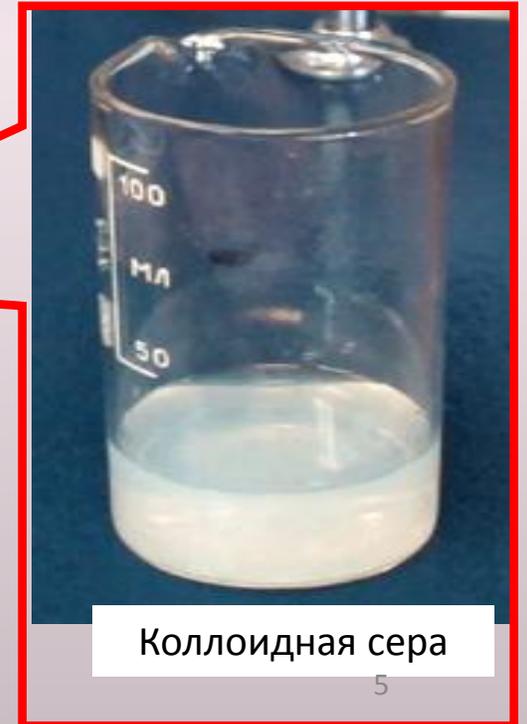
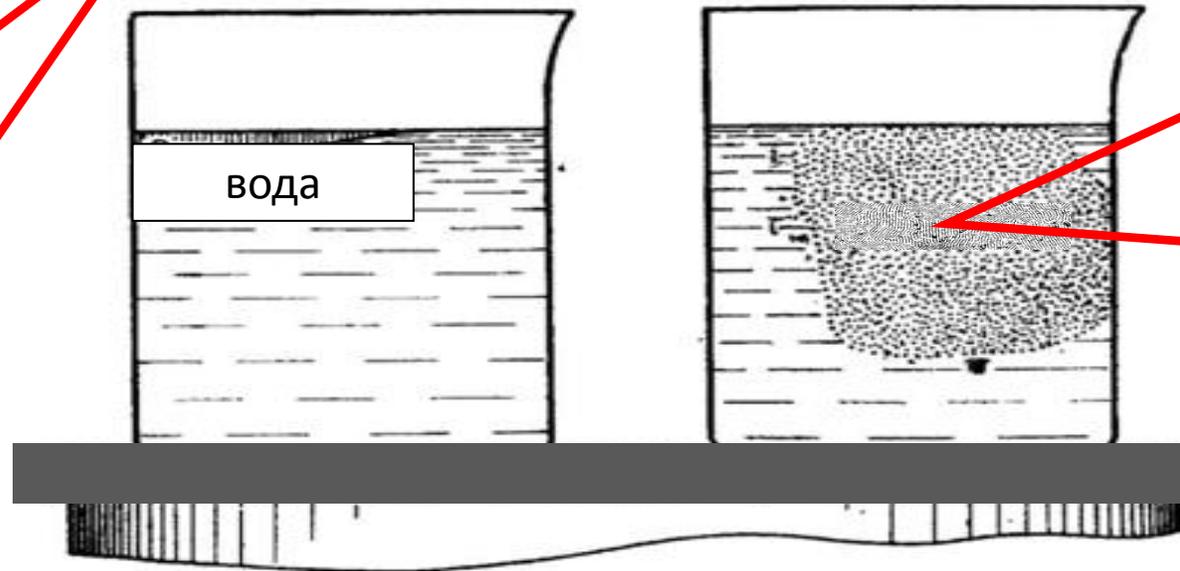


2. Физические методы:

А) Замена растворителя



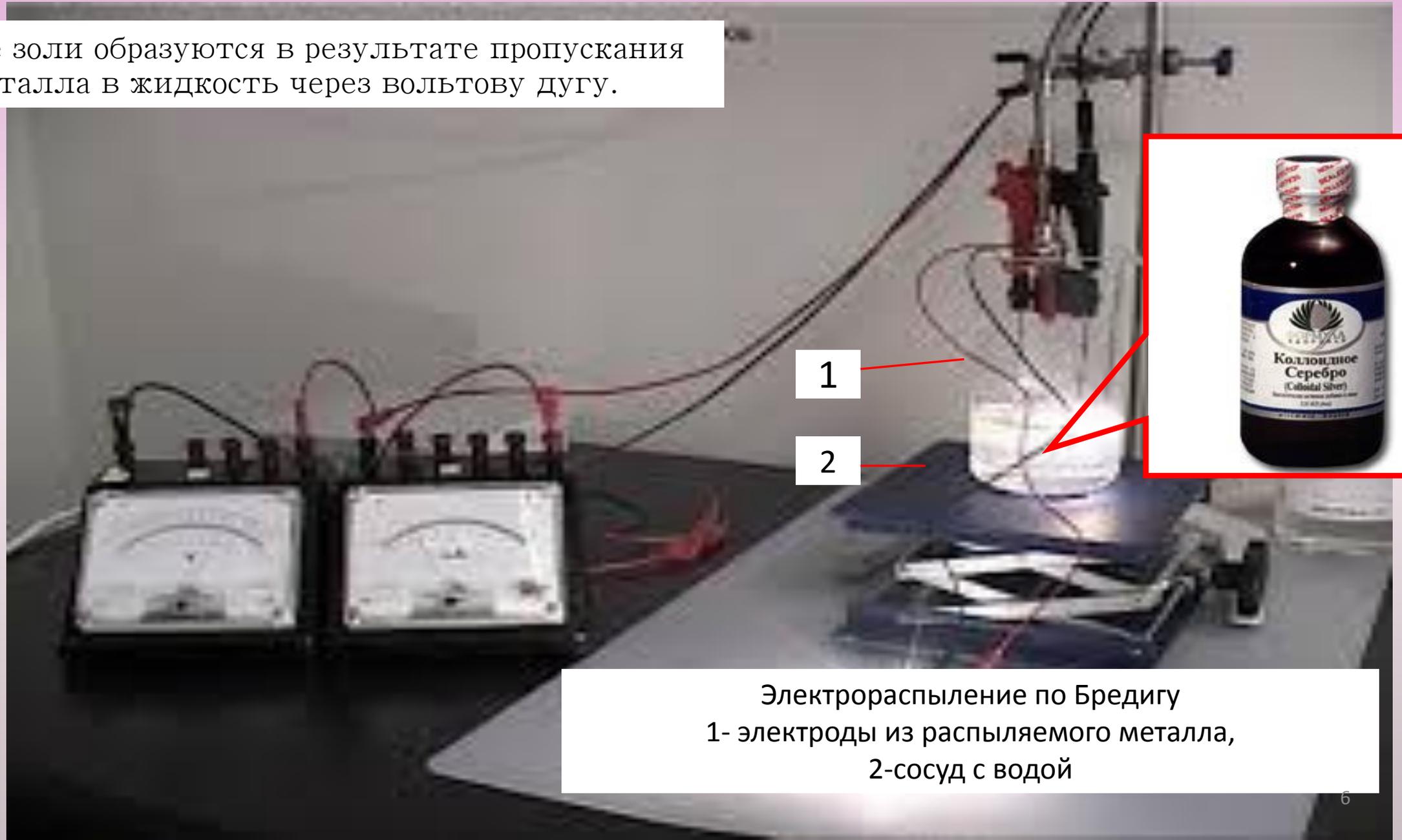
Сера в спирте



Коллоидная сера

Б) Конденсация паров

Стойкие золи образуются в результате пропускания паров металла в жидкость через вольтовую дугу.



Электрораспыление по Бредигу
1- электроды из распыляемого металла,
2-сосуд с водой

Методы диспергирования

механические (дробление, истирание)

физические (электрическое и ультразвуковое)

физико-химические (пептизация)

Механическое диспергирования



Электрическое и ультразвуковое диспергирование

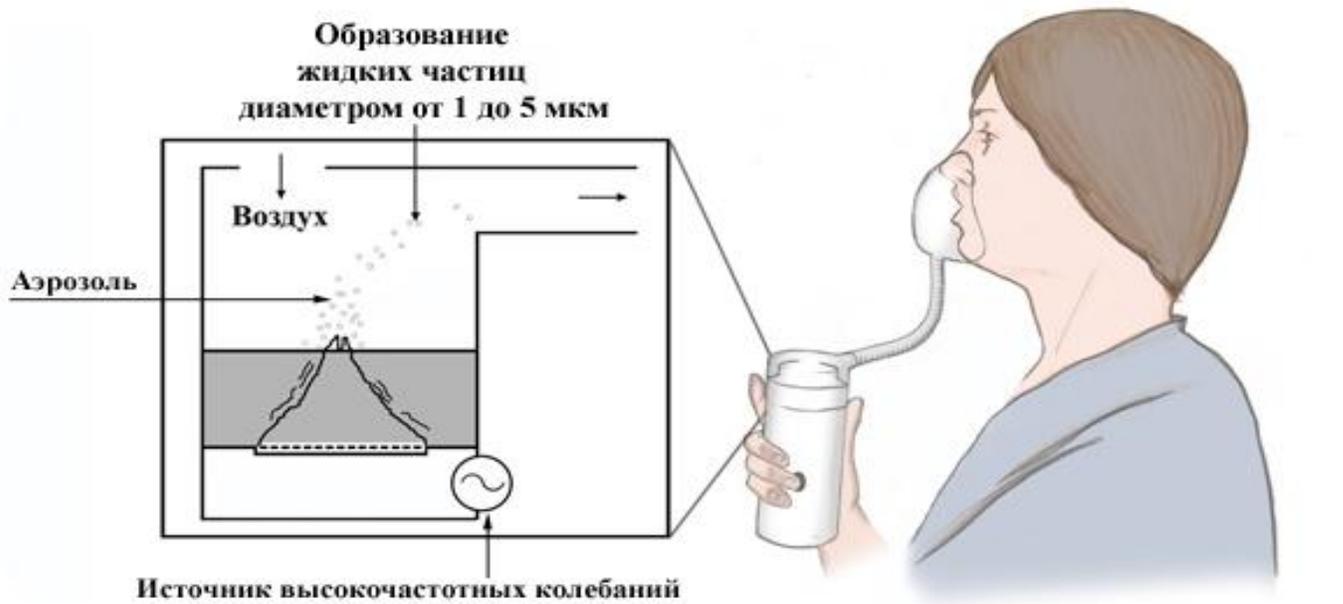


Схема ультразвукового небулайзера

В медицине сверхтонкое диспергирование позволяет получать лекарства, обладающие повышенной физиологической доступностью (усвояемостью), высокой терапевтической эффективностью и высокой стабильностью при хранении.



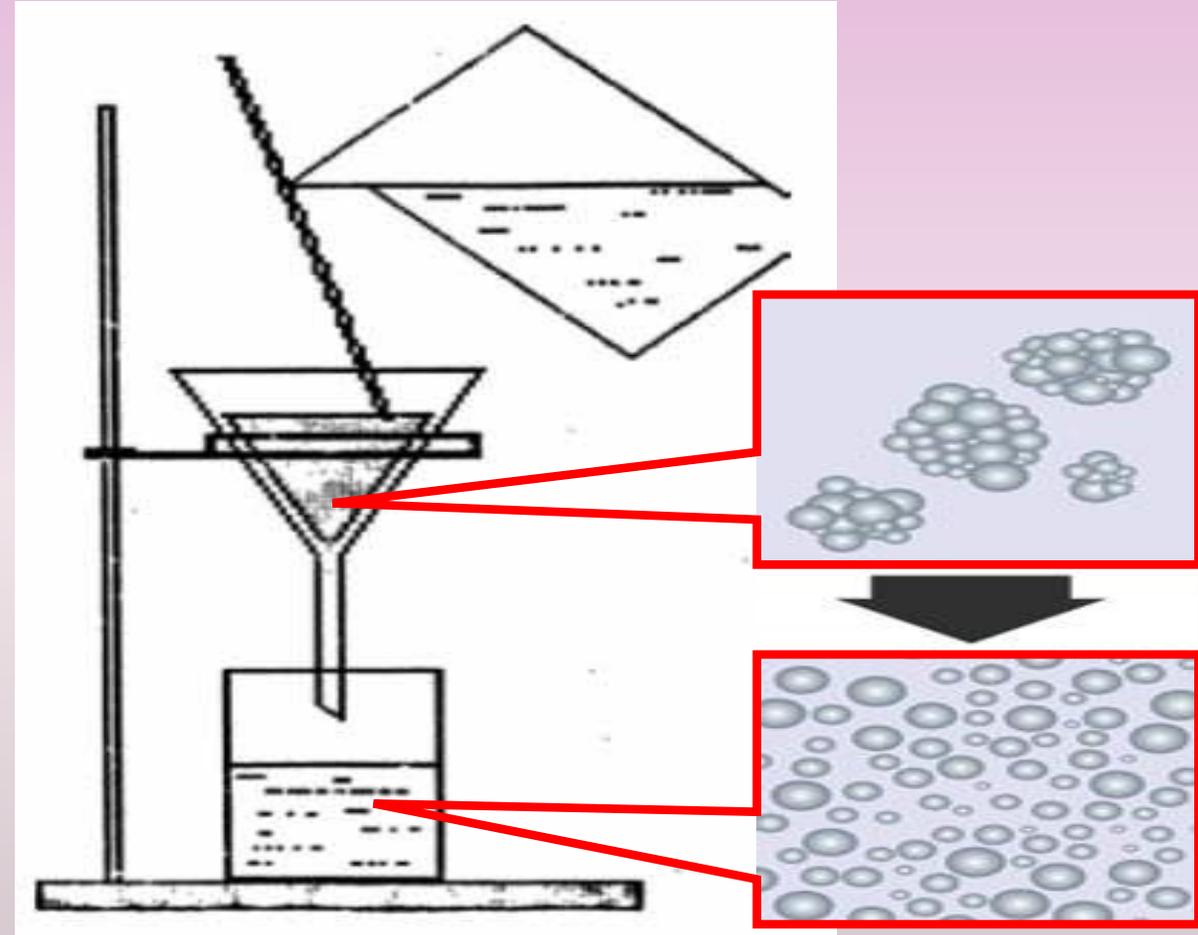
Ультразвуковое дробление камней
в почках

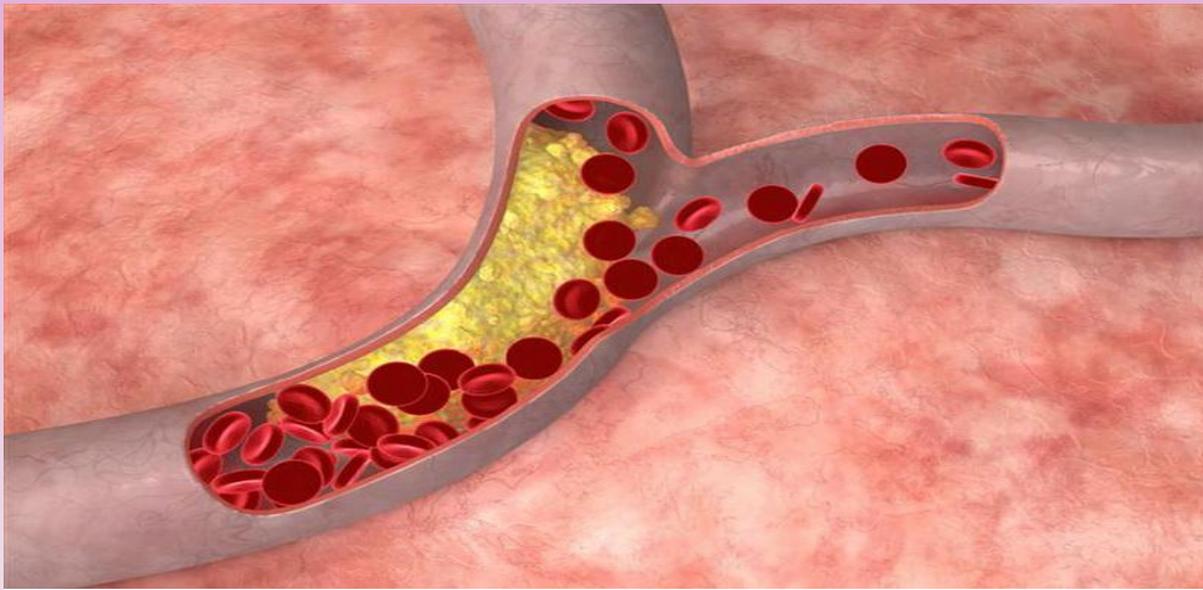


Снятие зубного камня ультразвуком

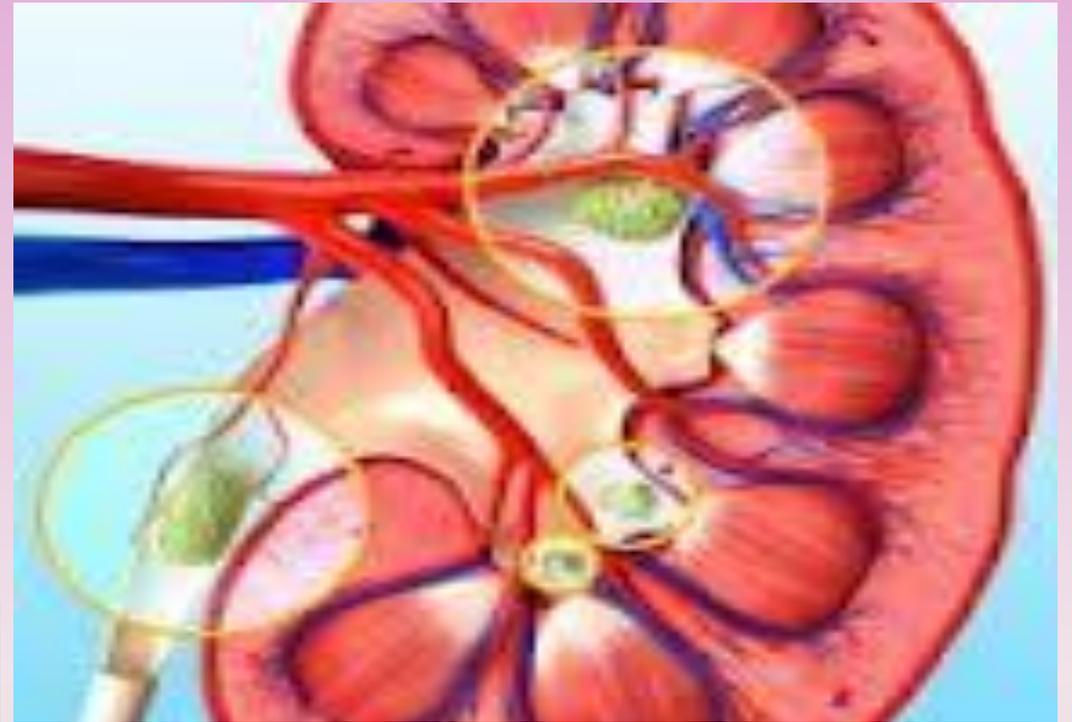
Три способа пептизации:

- 1) Адсорбционная пептизация.
- 2) Диссолюционная (химическая пептизация).
- 3) Промывание осадка растворителем.

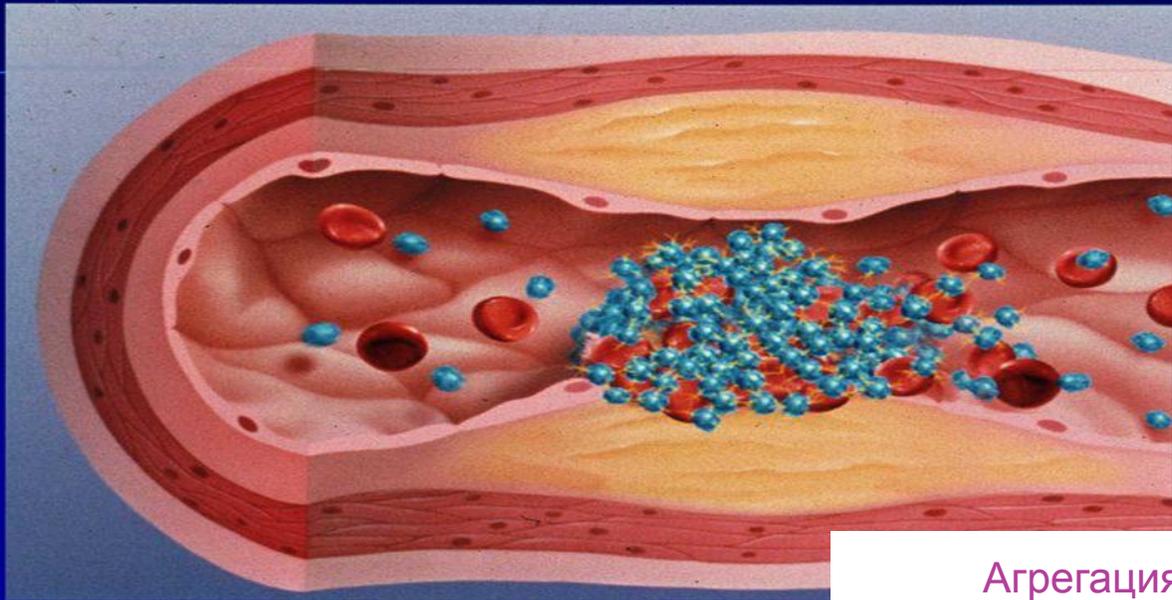




Накопление холестерина в сосудистой стенке – атеросклеротическая бляшка



Мочекаменная болезнь



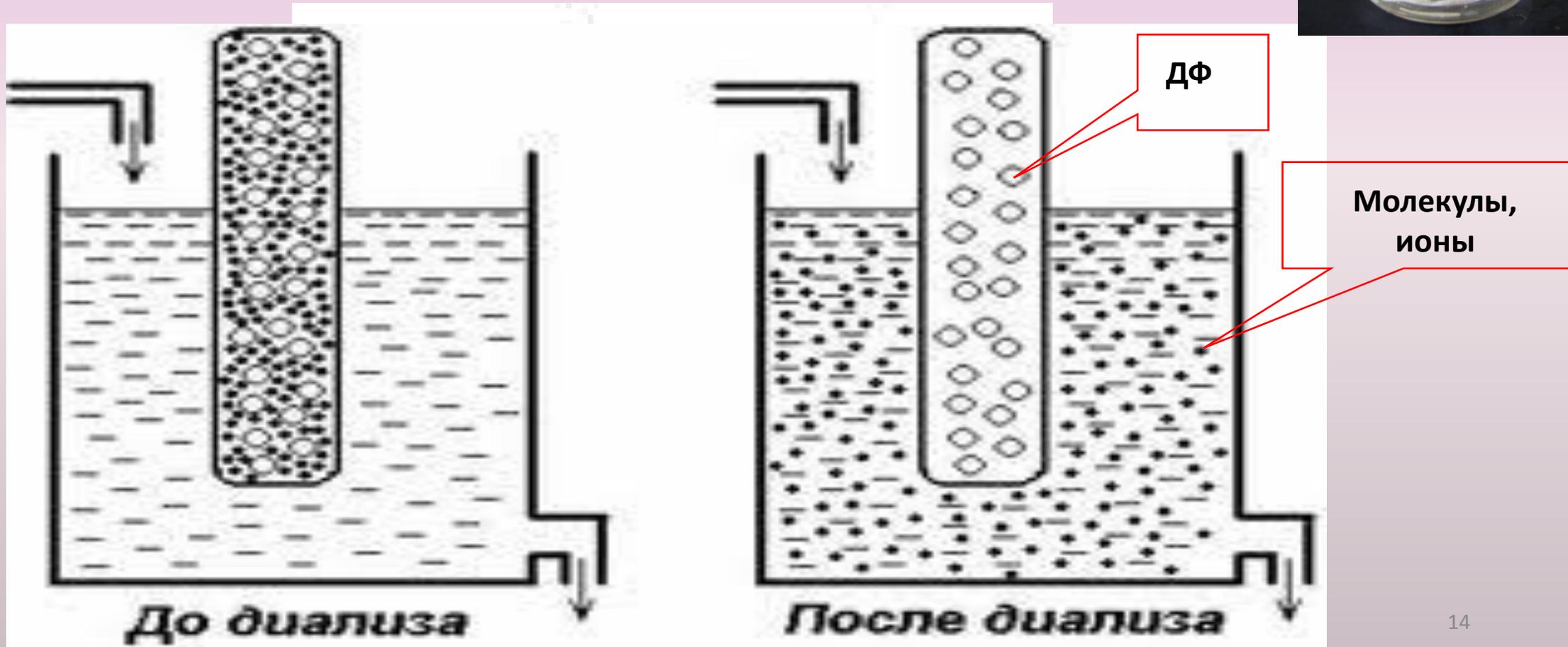
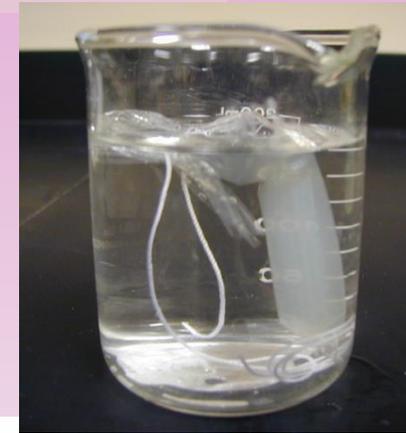
Агрегация тромбоцитов



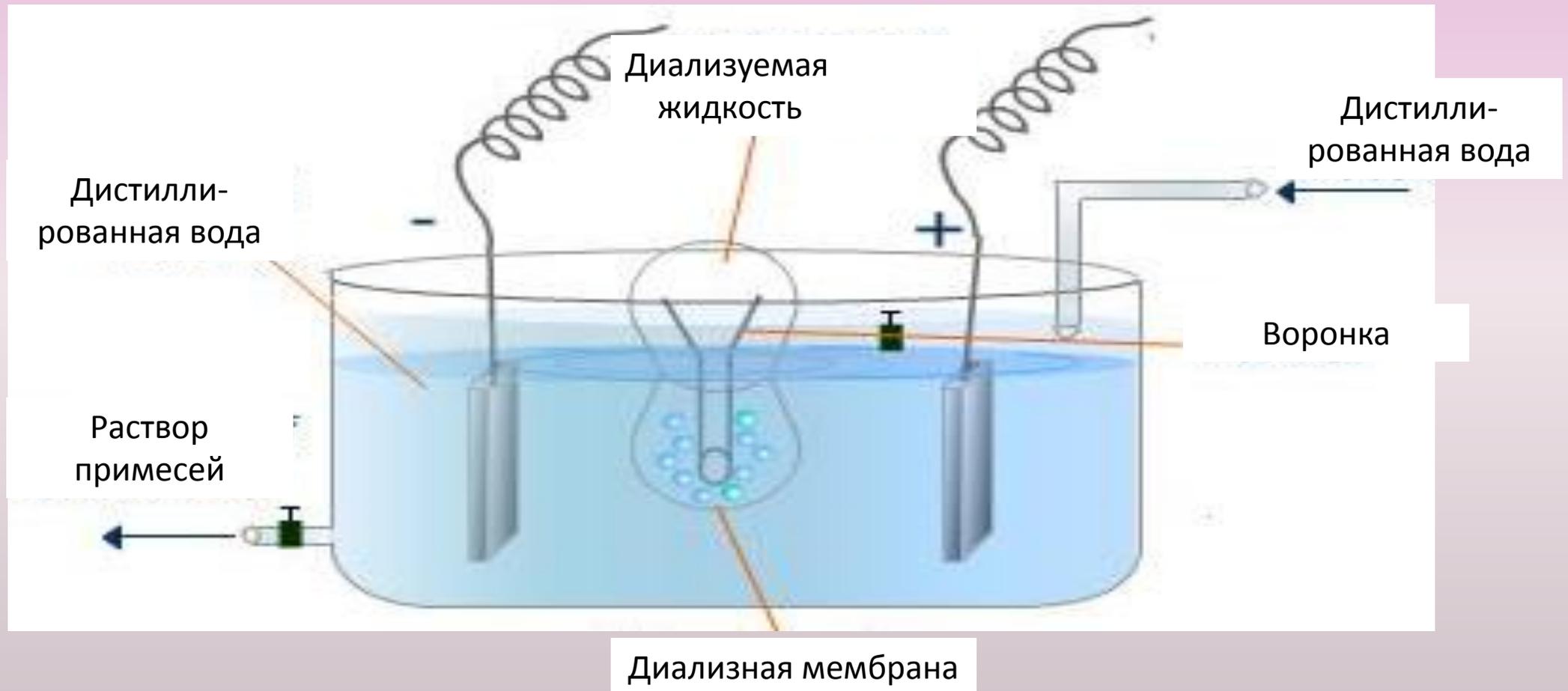
Методы очистки коллоидных растворов

Очистка коллоидных растворов

❖ **Диализ** – очистка от ионов и молекул низкомолекулярных примесей в результате их диффузии в чистый растворитель, через полупроницаемую мембрану.

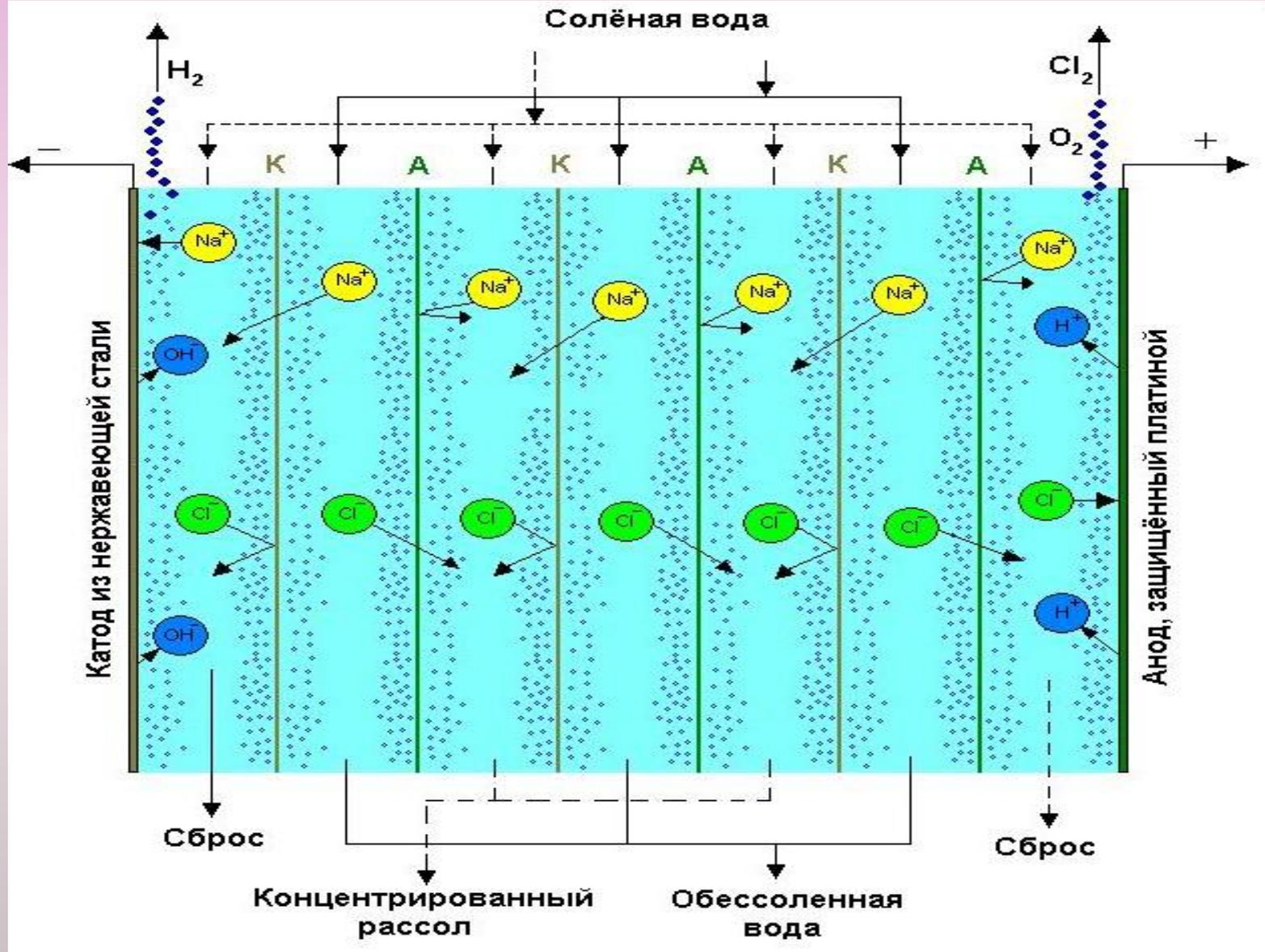


❖ **Электродиализ** – это процесс диализа, при наложении постоянного электрического поля, под действием которого катионы и анионы приобретают направленное движение к электродам.



Для ускорения процесса применяют *электродиализ*.

Электродиализ



❖ **Ультрафильтрация** –
фильтрация коллоидного
раствора через
полупроницаемую мембрану,
пропускающую ДС с
низкомолекулярными
примесями и задерживающую
частицы ДФ.

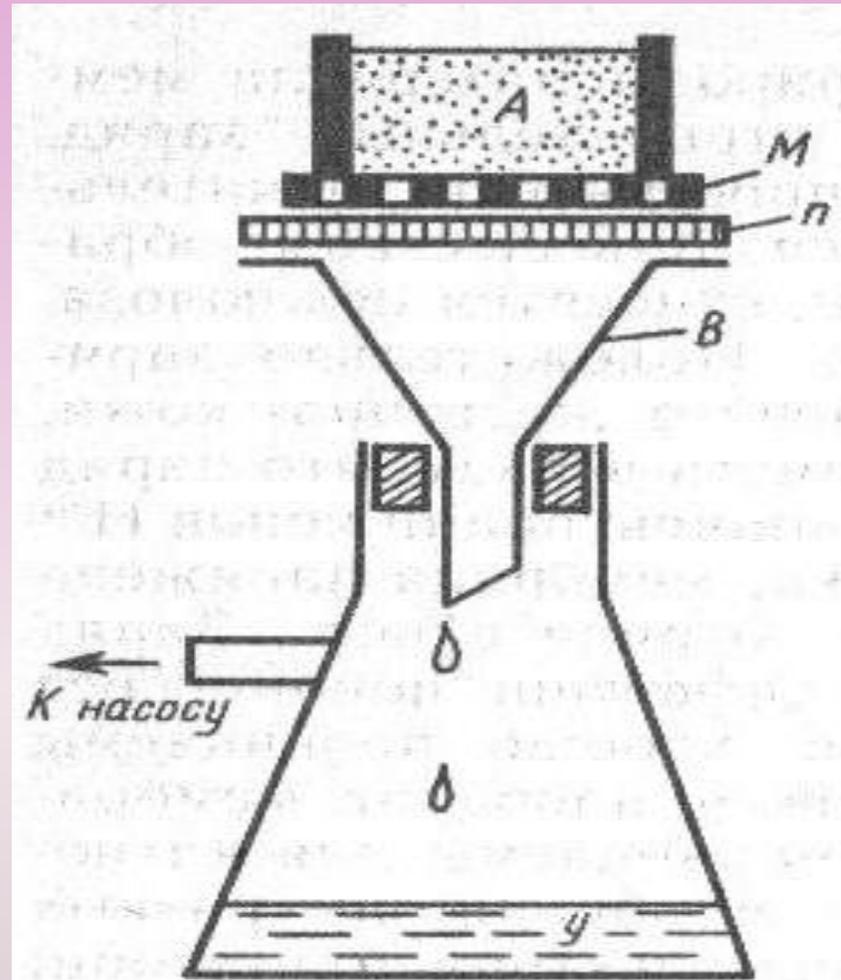


Схема установ-
ки для ультрафильтрации:

А — коллоидный раствор;
В — воронка; М — мембра-
на; П — пластина с отвер-
стиями; У — ультрафильтрат

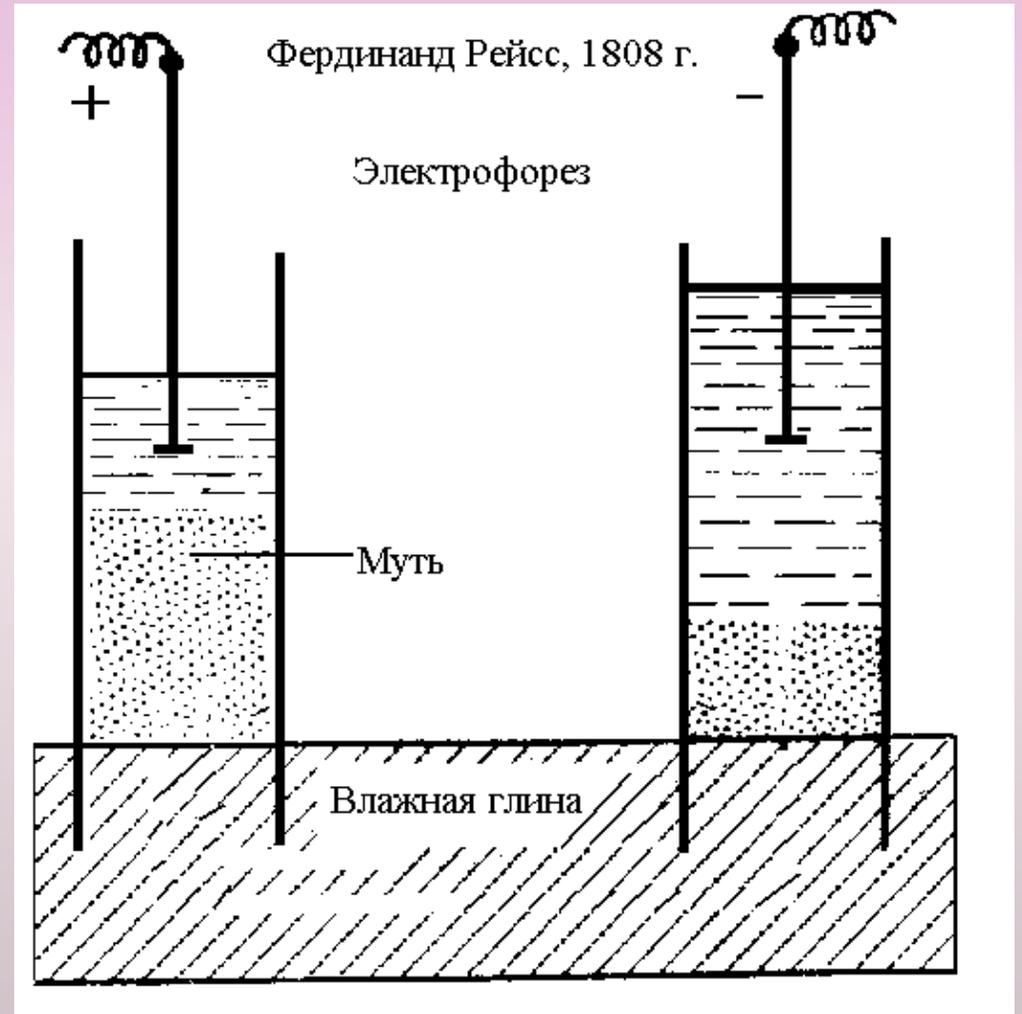
Аппарат «искусственная почка» (АИП)

Работает по принципу диализа и ультрафильтрации.



Электрофорез

- Электрофорез впервые открыт профессорами Московского университета П. И. Страховым и Ф. Ф. Рейссом в 1808 году.
- Термин «электрофорез» состоит из двух частей – «электро» и «форез», где «электро» означает электрический ток, а «форез» переводится с греческого как перенос.



Электрофорез

$$v_0 = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \Delta\varphi \cdot \zeta}{k \cdot \pi \cdot \eta \cdot l}$$

где v_0 – скорость электрофореза, м/с;

ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды;

ε_0 – электрическая постоянная, $8,9 \cdot 10^{-12}$ А с/В м;

$\Delta\varphi$ – разность потенциалов, В;

ζ – электрокинетический потенциал, В;

k – коэффициент, зависящий от формы частиц;

η – вязкость дисперсионной среды, Н с/м² ;

l – расстояние между электродами, м.

Дзета-потенциалы и скорость электрофореза эритроцитов млекопитающих

Вид млекопитающих	Скорость электрофореза, $v \cdot 10^6$ м/с	ζ -потенциал, В
Кролик	0.55	0.0070
Свинья	0.98	0.0125
Морская свинка	1.11	0.0142
Человек	1.31	0.0168
Обезьяна резус	1.33	0.0170
Кошка	1.39	0.0178
Крыса	1.45	0.0186
Собака	1.65	0.0211

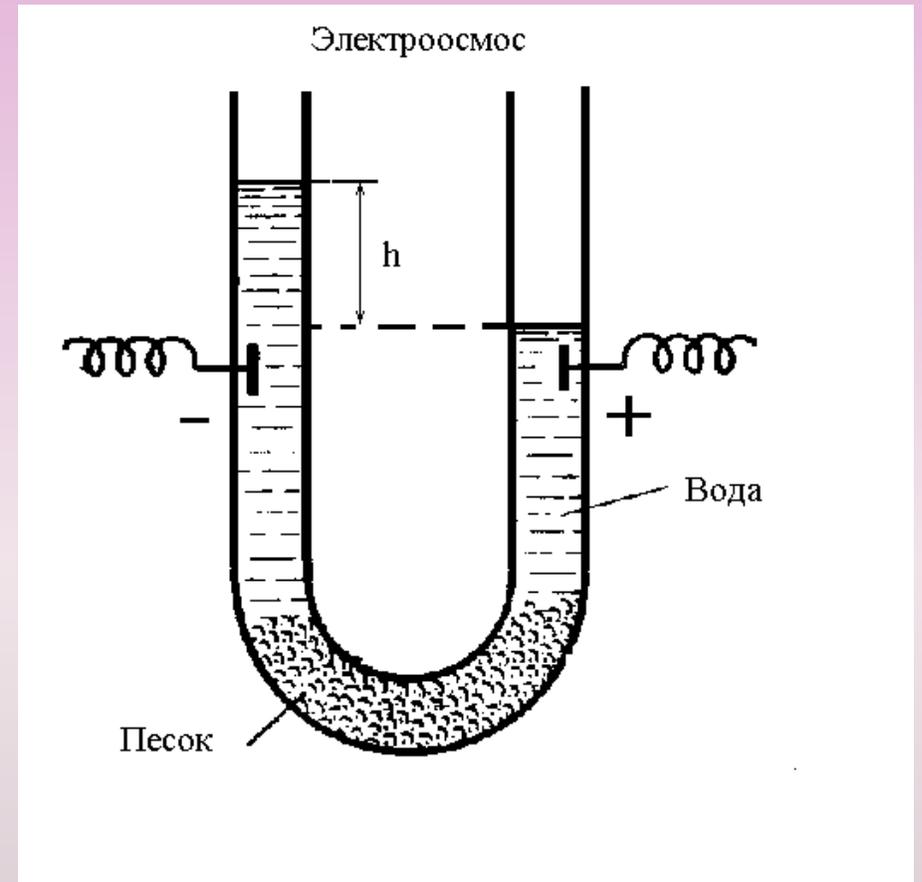
- Вещества, используемые при электрофорезе:
- **-новокаин,**
- **-анальгин, баралгин или салицилат натрия,**
- **- серы,**
- **- цинка или лития,**
- **- йода,**
- **- никотиновой кислоты.**
- **- алоэ или грязевых отжимов**
- **-лечебной грязи (электрогрязелечение).**
- **- бишофита.**
- **Бишофит** - природный минерал, продукт донных отложений, добываемый в Волгоградской области. Содержит комплекс минеральных солей с высоким содержанием Ca_2^+ , Mg_2^+ , K^+ , Cl^- , HCO_3^- , HSO_4^- . Добывается в Волгоградской области. Применяется для лечения методом аппликаций (компрессов), обладает электрофоретичностью, вводится гальваническим током с обоих полюсов (с катода и с анода). Бишофит обладает трофическим и рассасывающим воздействием, улучшает питание и кровообращение тканей, уменьшает выраженность болей. Преимущество бишофита — в биполярном введении, так как эффект оказывают одновременно и положительно, и отрицательно заряженные ионы.

Гальванофорез

- *Гальванофорез* — введение ионов веществ (например: лекарств) в электропроводную среду посредством приложения электродвижущей силы (ЭДС).

Электроосмосом называется явление перемещения D_{Cp} относительно неподвижной $D\Phi$ (через капилляры, твердые пористые диафрагмы и мембраны, слои мелких частичек) под действием внешнего электрического поля.

$$U_{эо.} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \Delta \phi \cdot \zeta}{4 \pi \eta l}$$



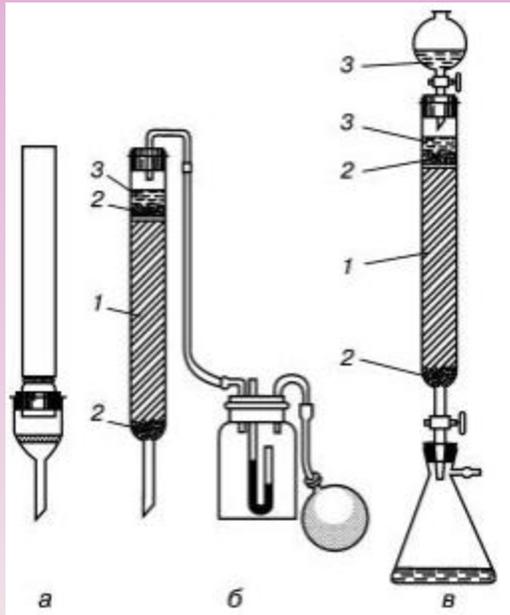
Методы тонкой очистки и разделения препаратов

Хроматография (от греч. *chroma* – цвет, краска и *-графия*) – физико-химический метод разделения и анализа смесей, основанный на распределении их компонентов между двумя фазами – неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную.

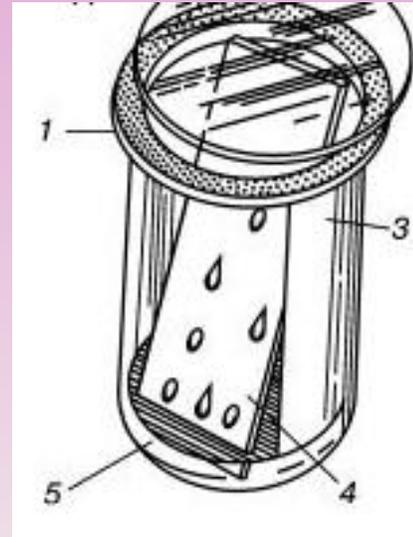
Виды хроматографии по технике выполнения:

- колоночная - разделение веществ проводится в специальных колонках
- плоскостная:
 - тонкослойная (ТСХ) – разделение проводится в тонком слое сорбента;
 - бумажная – на специальной бумаге.

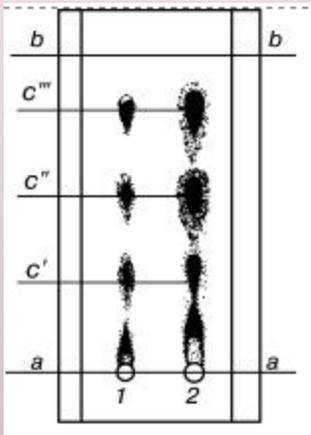




Колонки для хроматографирования:
 а — при небольшом вакууме;
 б — при повышенном давлении
 в — при атмосферном давлении;
 1 — сорбент; 2 — вата или стекловата; 3 — растворитель

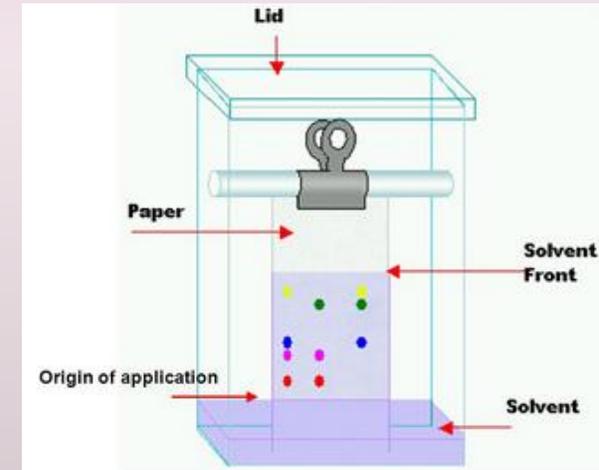


Камера для хроматографии на закрепленном слое:
 1 — стакан с плоским шлифом; 2 — крышка к стакану с плоским шлифом; 3 — полоска фильтровальной бумаги; 4 — хроматографическая пластинка; 5 — элюент



Хроматограмма:
 1 — разделение вещества при правильном нанесении; 2 — разделение при «перегрузке» хроматограммы; аа — линия старта; bb — линия фронта элюента; с', с'', с''' — центры максимальной плотности пятен

Вещества обнаруживаются в виде пятен, положение которых характеризуется величиной R_f (Ratio of fronts — отношение фронтов), определяемой по уравнению: $R_f = a/b$, где a — расстояние от линии старта до центра «пятна»; b — расстояние от линии старта до фронта подвижной фазы.



Вещества разделяются в зависимости от размера пор гранул и размера молекул.

Белок, молекулы которого превышают размер пор, свободно проходит между гранулами и выходит из хроматографической колонки первым.

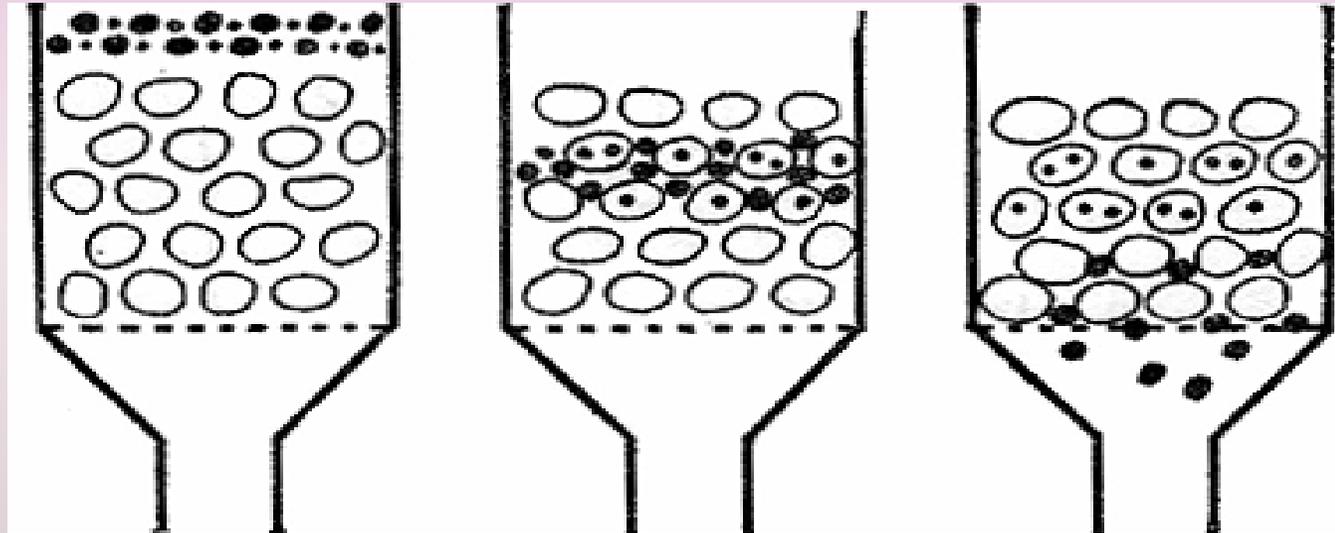
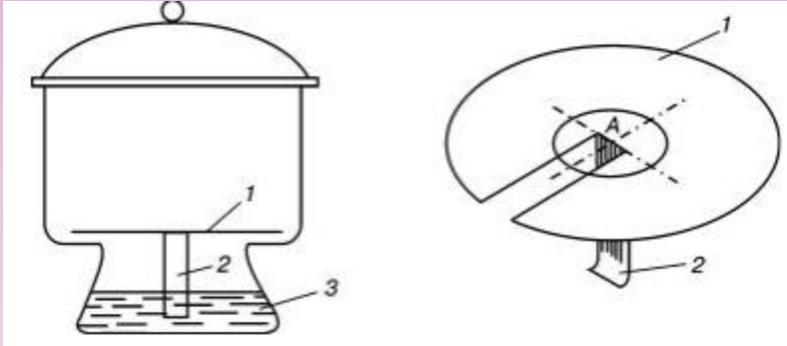
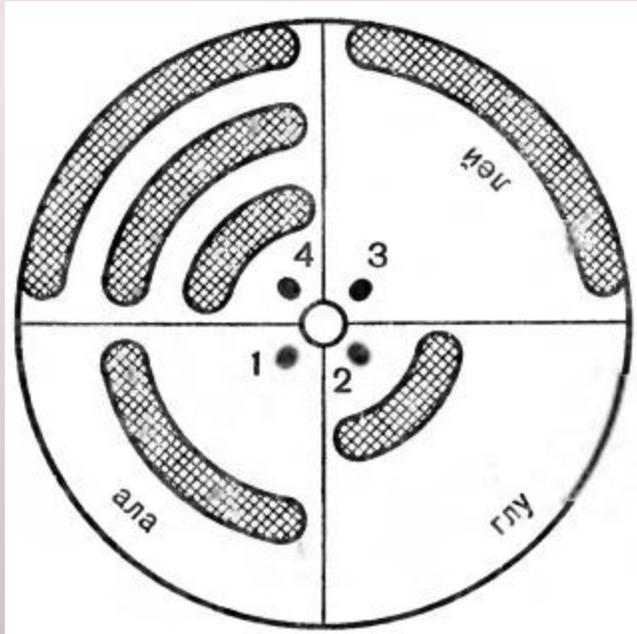


Схема опыта по гельфильтрации
(показано более быстрое продвижение крупных молекул белка)



Радиальная хроматограмма. Цифрами обозначены точки нанесения эталонных аминокислот (1, 2, 3) и определяемой смеси (4).



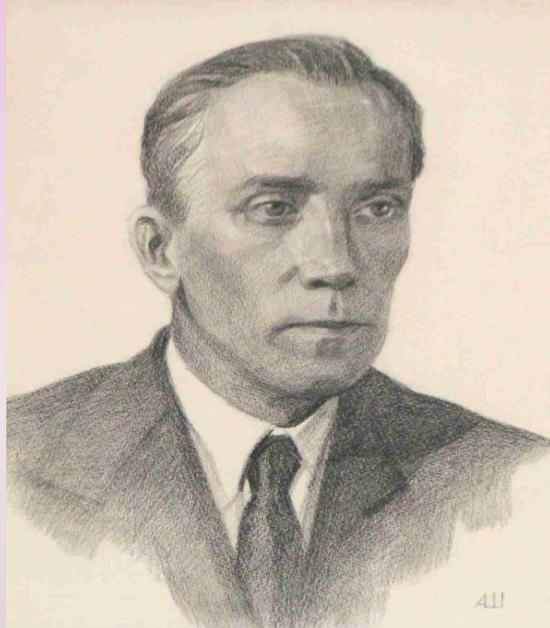
Прибор и бумажный диск для круговой хроматографии:
 А — место нанесения капель; 1 — бумажный кружок;
 2 — фитиль для подачи растворителя; 3 — растворитель

Для крупномасштабного отделения и очистки продуктов биотехнологических процессов применимы:

- *аффинная преципитация* - лиганд прикрепляют к растворимому носителю, при добавлении смеси, содержащей соответствующий белок, образуется его комплекс с лигандом, который выпадает в осадок сразу после его формирования или после дополнения раствора электролитом.
- *аффинное разделение* - основано на применении системы, содержащей два водорастворимых полимера – наиболее высокоэффективный из аффинных методов очистки.

Гидрофобная хроматография основана на связывании белка в результате взаимодействия между алифатической цепью адсорбента и соответствующим гидрофобным участком на поверхности белковой глобулы.

Устойчивость коллоидных растворов



Песков Николай Петрович (1880-1940)

предложил устойчивость дисперсных систем подразделять на два вида:

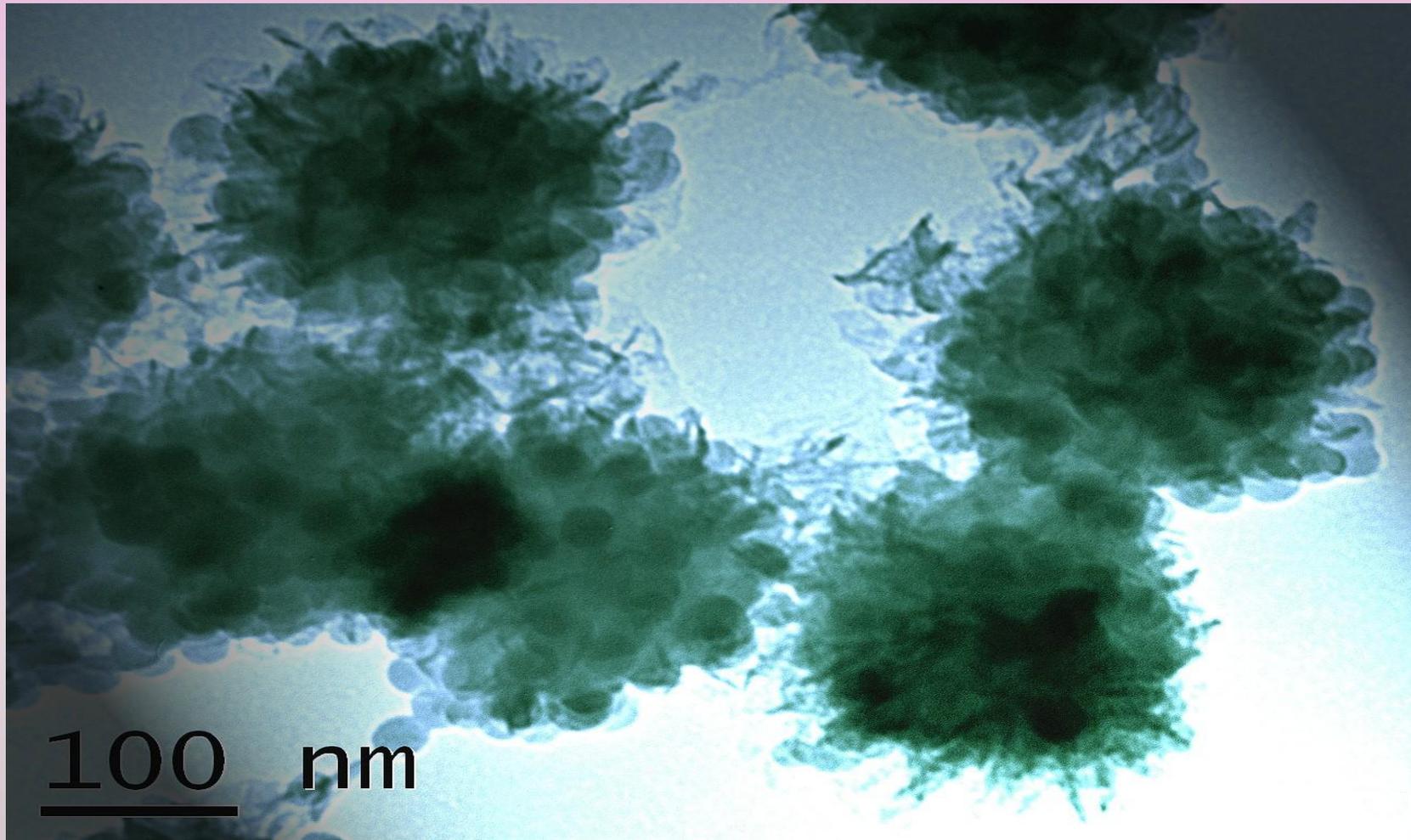
- 1) седиментационная,
- 2) агрегативная

Коагуляция

Коагуляция (от лат. coagulatio—свёртывание, сгущение, укрупнение) — это процесс слипания (или слияния) частиц дисперсной фазы при потере системой агрегативной устойчивости.

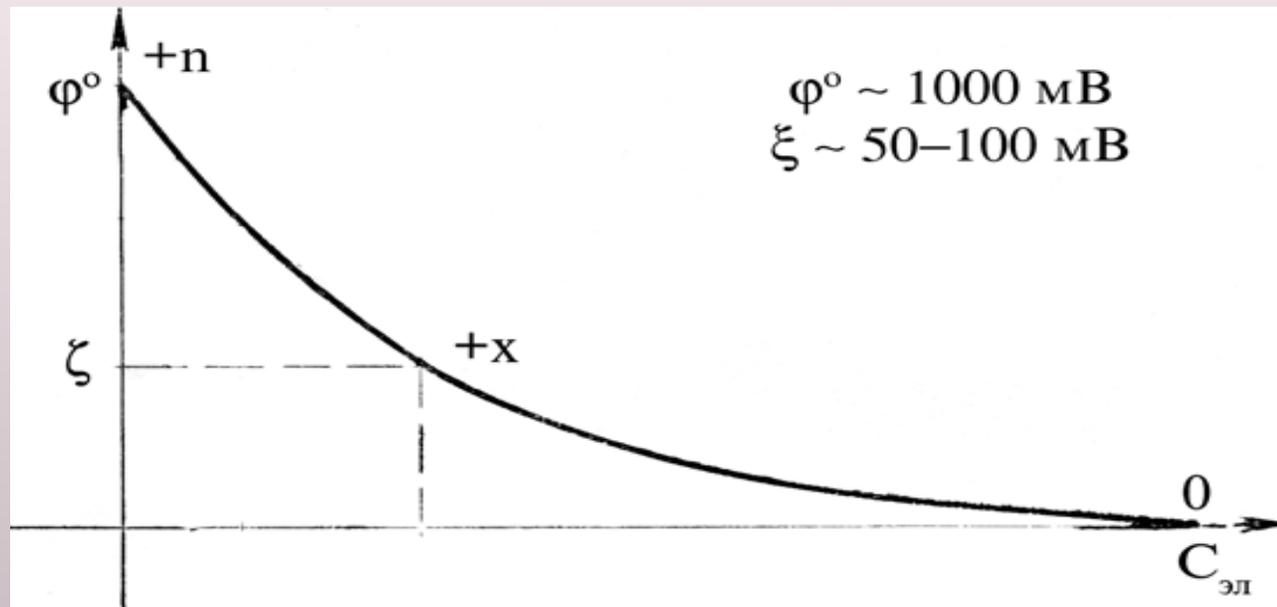
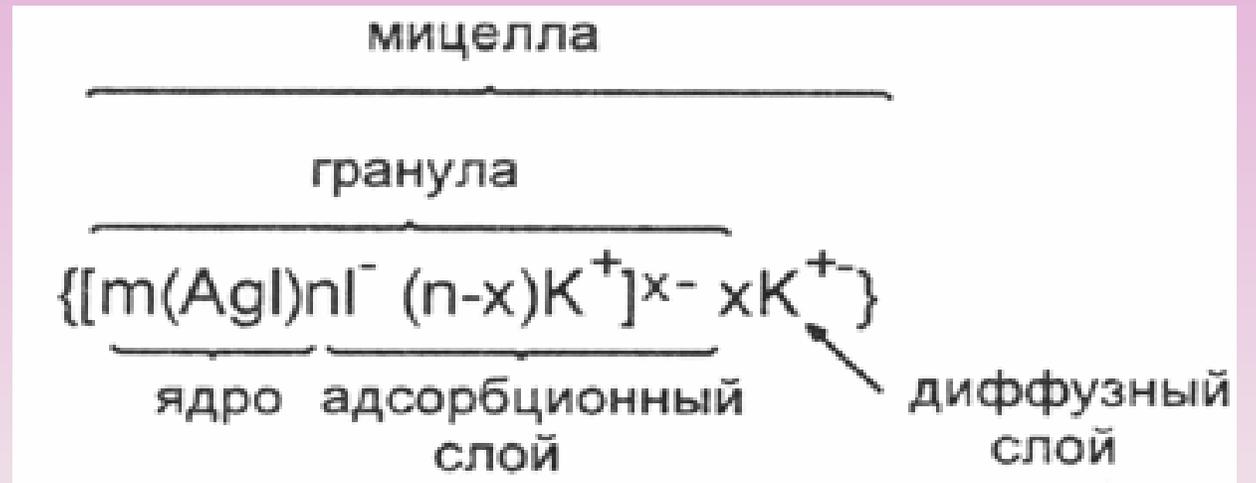
Коалесценция - (от лат. coalesce - срастаюсь, соединяюсь), слияние капель или пузырьков.

Коагуляция



Причины коагуляции:

- ✓ Уменьшение заряда гранулы;
- ✓ Снижение ζ -потенциала ниже критического (≈ 30 мВ).



Порог коагуляции

- минимальная концентрация электролита, при которой коагуляция скрытая переходит в явную (заметную на глаз - помутнение раствора или изменение его окраски)

$$C_{\text{пор}} = \frac{C_{\text{эл}} \cdot V_{\text{эл}}}{V_{\text{колл.р-ра}} + V_{\text{эл}}}$$

Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующим действием (γ):

$$\gamma = \frac{1}{C_{\text{пор}}}$$

Правило Шульце-Гарди

Коагуляция
отрицательно
заряженного золя
ионами: а) Fe^{3+} ; б)
 Ca^{2+} ; в) Na^{+}



Коагулирующее действие ионов пропорционально заряду иона-коагулянта в шестой степени:

$$\gamma_{1+} : \gamma_{2+} : \gamma_{3+} = 1^6 : 2^6 : 3^6 = 1 : 64 : 729$$

Пороги коагуляции обратно пропорциональны заряду иона-коагулянта в шестой степени:

$$C_{\text{пор}1+} : C_{\text{пор}2+} : C_{\text{пор}3+} = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 729 : 11 : 1$$

Правило Шульце–Гарди носит приближенный характер.

Приготовить золь с абсолютно одинаковыми свойствами невозможно

Для катионов K^+ , Ba^{2+} , Al^{3+} , отношение порогов коагуляции их хлоридов при действии на отрицательно заряженный золь As_2S соответственно равно

$$C_{KCl} : C_{BaCl_2} : C_{AlCl_3} = 49,5 : 0,69 : 0,093 \text{ (ммоль/л)}$$

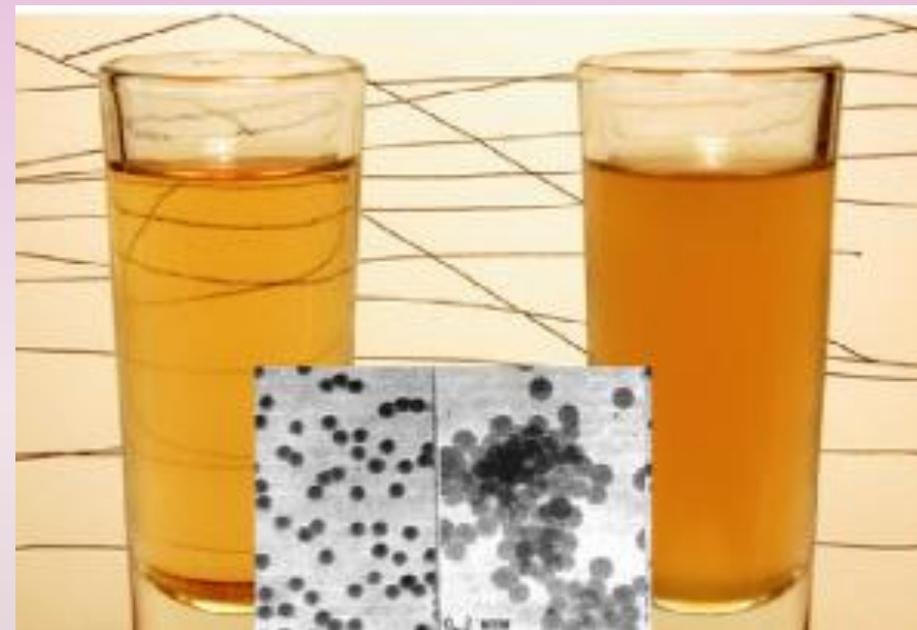
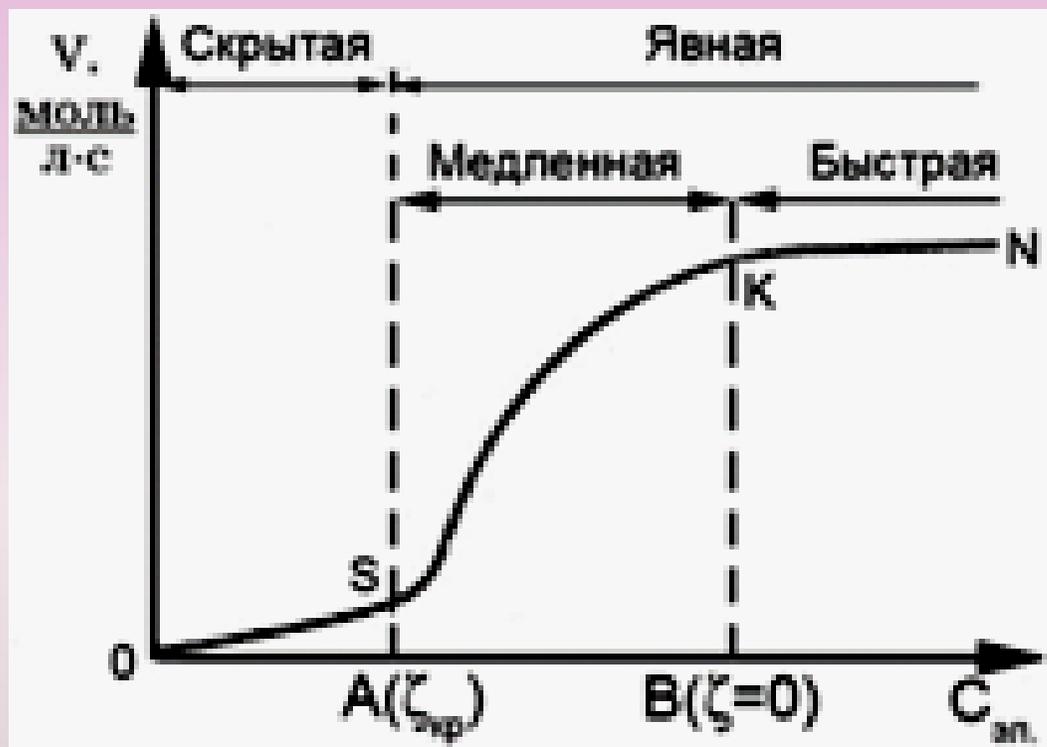
или, принимая порог коагуляции иона алюминия за единицу,

$$C_{K^+} : C_{Ba^{2+}} : C_{Al^{3+}} = 540 : 7,4 : 1.$$

✓ По порогам коагуляции можно определить знак заряда золя!

Некоторые органические однозарядные основания, например катионы морфина, обладают более сильным коагулирующим действием, чем двухзарядные ионы, поскольку обладают более высокой адсорбцией.

Кинетика коагуляции



Кривая скорости коагуляции в зависимости от концентрации электролита

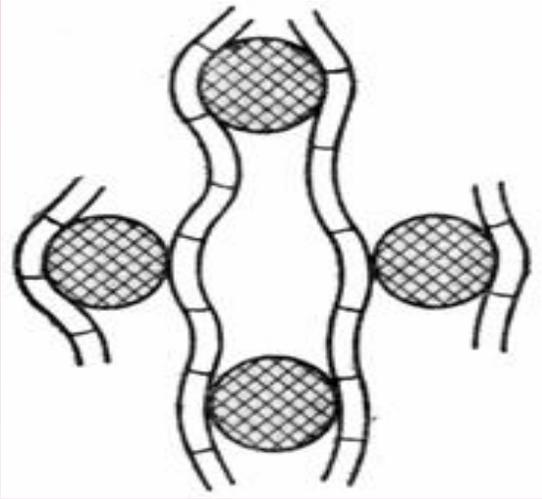
Взаимная коагуляция

При смешивании двух золей с противоположными зарядами частиц наблюдается взаимная коагуляция.

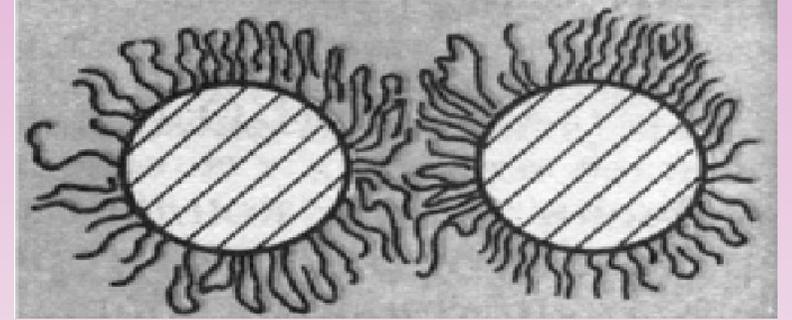
Взаимная коагуляция положительного золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и отрицательного золя As_2S_3 .

Прибавлено в мг $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в золь сульфида мышьяка	Результаты опытов	Заряд коллоидной смеси
0,8	Коагуляции нет	—
3,2	Легкая муть	—
4,8	Сильная муть	—
6,1	Полная коагуляция	0
8,0	Неполная коагуляция	+
12,8	Легкая муть	+
20,8	Коагуляции нет	+

Защитное действие ВМС



Коллоидная защита



- повышение устойчивости лиофобных золь к коагулирующему действию электролитов при добавлении некоторых веществ.

- ✓ **белковые вещества (желатин, альбумины, казеин)**
- ✓ **полисахариды (крахмал, декстрин)**
- ✓ **коллоидные ПАВ (мыла, сапонины).**

Золотое число

- масса (в мг) сухого ВМС, защищающего 10 мл золя красного золота от коагуляции при добавлении к нему 1 мл 10 % раствора NaCl.



Золотые числа защитных веществ

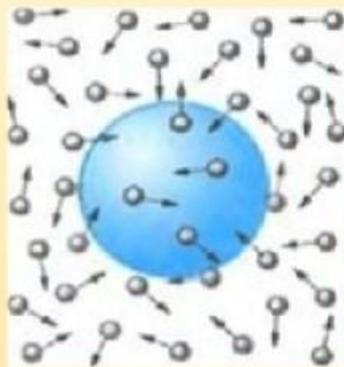
Защитные вещества	Золотое число на 10мл раствора в мг	Золотое число в пересчете на 1 мг защищаемого вещества в мг
Желатина	0,008	0,013
Казеин	0,010	0,016
Гемоглобин	0,050	0,083
Альбумин	0,150	0,249
Крахмал	25,000	41,5

«Золотое» число спинно-мозговой жидкости используют для диагностических целей, (его значения различны для нормальной спинно-мозговой жидкости и при различных патологиях - нейросифилис, менингит).

Молекулярно-кинетические свойства (МКС)

К ним относятся свойства, связанные с тепловым движением частиц: **броуновское движение**, **диффузия**, **осмос**. Эти свойства зависят от размеров и массы частиц дисперсной фазы (броуновское движение и диффузия), а также от числа частиц в единице объема системы (осмотическое давление).

Диффузия – процесс самопроизвольного выравнивания концентрации диспергированного вещества под влиянием теплового хаотичного движения частиц.



Броуновское движение – непрерывное, хаотичное движение частиц.

Осмос – это односторонняя диффузия молекул чистого растворителя через полупроницаемую мембрану из раствора с меньшей концентрацией в более концентрированный раствор.

- Осмотическое давление

Вычисляется по закону Вант-Гоффа:

$$\pi = CRT = \frac{C_v}{N_A} RT$$

где

C_v – частичная концентрация

Величина π зольей не поддается измерению, т.к. очень мала и непостоянна во времени.

Эйнштейн и Смолуховский на основании молекулярно-кинетических представлений объяснили природу броуновского движения.

Частицы дисперсной фазы испытывают большое число ударов со стороны дисперсионной среды.

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{K_B \cdot tT}{3\pi r \eta}}$$

$\overline{\Delta x}$ - среднее квадратичное смещение частицы,

K_B - константа Больцмана $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К,

t - время, сек,

T - абсолютная температура,

r - радиус частицы (м),

η - вязкость.

Диффузия описывается законом Фика:

Скорость диффузии пропорциональна площади поверхности, через которую проходит вещество, и градиенту его концентрации.

$$\frac{dm}{dt} = - D_s \frac{dc}{dx}$$

dm – масса вещества (кг),

dt – время (сек),

S – площадь поверхности (см²),

D – коэффициент диффузии,

$\frac{dc}{dx}$ - градиент концентрации кг • м⁻⁴.

Так как масса коллоидной частицы определяется как отношение:

$$m = 4/3 \pi r^3 \rho$$

Тогда $\pi_{\text{осм}}$ имеет вид:

$$\pi_{\text{осм}} = \frac{3 m_D K_B T}{4 \pi V r^3 \rho}$$

Осмотическое давление коллоидного раствора обратно пропорционально кубу радиуса коллоидной частицы.

m_D – масса дисперсной фазы,

V – объем системы,

r – радиус частицы,

ρ - плотность,

K_B – константа Больцмана,

T – абсолютная температура.

Осмотическое давление коллоидных растворов подчиняется закону Вант-Гоффа:

$$\pi_{\text{осм}} = K_B C_V T$$

C_V – частичная концентрация м^{-3} ,

T – температура (К).

Частичная концентрация – число частиц в единице объема, определяется отношением массы дисперсной фазы m_D , находящейся в объеме системы V к массе коллоидной частицы m_V .

$$C_V = \frac{m_D}{m_V}$$

Спасибо за внимание