

Механизм обогащения раствора в капилляре с полупроницаемыми стенками. Александров М. Л. — В кн.: Научное приборостроение. Теоретические и экспериментальные исследования. Л.: Наука, 1984, с. 43—46.

Рассматриваются основные стадии процесса прохождения раствора через капилляр с полупроницаемыми стенками. Оценены случаи, когда стенки капилляра полностью непроницаемы для молекул растворенного вещества, содержащегося в пробе, а также когда размер молекул соизмерим или меньше размеров пор капилляра. Показано, что обогащение раствора в обоих случаях идет в основном за счет удаления растворителя. Приводится обоснование протекающего параллельно с обогащением пробы процесса разделения компонентов, составляющих анализируемую смесь веществ (эффект Гиддингса в капилляре). Лит. — 6 назв., табл. — 2.

## **МЕХАНИЗМ ОБОГАЩЕНИЯ РАСТВОРА В КАПИЛЛЯРЕ С ПОЛУПРОНИЦАЕМЫМИ СТЕНКАМИ**

Прохождение раствора через капилляр с полупроницаемыми стенками, находящийся в камере под давлением  $P=10^{-3}$  мм рт. ст., представляет совокупность процессов ультрафильтрации, испарения и разделения смесевых компонентов в пристенном слое на внутренней поверхности капилляра в возникающем скоростном поле текущей по капилляру пробы потока.

Первоначально под действием значительного градиента давления в капилляре развивается процесс ультрафильтрации. По мере уменьшения количества растворителя и дальнейшего уменьшения давления в вакуумной камере, в определенный момент происходит довольно резкий переход от режима ультрафильтрации к режиму испарения через мембрану. Попавший в камеру растворитель откачивается, и по мере откачки этот переход происходит в точке, соответствующей давлению насыщенного пара. При испарении скорость проникания резко увеличивается, становясь постоянной при достижении некоторого давления.

Переход от одного режима к другому становится возможным лишь при значительном уменьшении сопротивления процессу испарения на границе раствор—мембрана, мембрана как таковая и на границе мембрана—пар соответственно.

Очевидно, что при количественной оценке параметров исследуемого явления

необходимо оценить и взять в качестве основных критериев характеристики стадий, лимитирующих течение происходящих в капилляре процессов.

Ультрафильтрация происходит несравненно медленнее, чем испарение, и, следовательно, она и будет лимитировать время осуществления процесса обогащения в целом. Проведем оценку параметров процесса истечения растворителя на основе закономерностей процесса ультрафильтрации.

Если полупроницаемые стенки капилляра полностью непроницаемы для молекул растворенного вещества, содержащегося во введенной в него пробе, то в соответствии с предлагаемыми в [1, 2] моделями процессов переноса через мембрану, поток растворителя (воды), проходящий стенки капилляра, определяется следующим образом:

$$N_w \approx \frac{\pi L (r_1 + r_2) r_0^2 (P_1 - P_2 - \pi_0)}{8\eta (r_2 - r_1)} \epsilon. \quad (1)$$

Здесь  $L$  — длина капилляра;  $r_1, r_2$  — внутренний и внешний радиусы капилляра;  $r_0$  — средний радиус пор в стенках капилляра;  $\eta$  — вязкость растворителя;  $P_1$  — давление внутри капилляра;  $P_2$  — давление в камере;  $\epsilon$  — пористость,  $\epsilon = N\pi r_0^2$ , где  $N$  — число пор на единицу поверхности;  $\pi_0$  — осмотическое давление раствора, рассчитываемое по формуле

$$\frac{\pi_0}{c} = RT \frac{\sum_{i=1}^n c_i / M_i}{\sum_{i=1}^n c_i},$$

где  $M_i, c_i$  — молекулярные веса и концентрация  $i$ -компонентов раствора.

Наиболее типичной эта ситуация является для растворов белков, которые полностью задерживаются стенками капилляра. Поток растворителя (воды)  $N_w$  из капилляра длиной  $L=10$  см составит  $0.118 \cdot 10^{-3}$  см<sup>3</sup>/с.

При введении в устройство 1 мкл пробы произойдет практически полное обогащение растворенной смеси примерно в течение нескольких секунд, что подтверждается проведенными экспериментами.

Если во введенной в капилляр пробе содержатся молекулы, размер которых соизмерим или меньше размеров пор капилляра, то возникает поток растворенного вещества через стенки капилляра  $N_s$ .

Воспользовавшись уравнениями Стефана—Максвелла, описывающими процесс массопереноса [2, 3], с учетом условий работы ( $P_1 \gg P_2$ ) предлагаемого устройства получим

$$N_s = \frac{D_{23}(P_1 - P_2)}{cRT} \pi (r_1 + r_2) L + \frac{D_{23}}{D_{13}} N_w, \quad (2)$$

где  $D_{23}$  — коэффициент диффузии растворенного вещества в мембране;  $D_{13}$  — коэффициент диффузии растворителя (воды) в мембране;  $c$  — общая молярная концентрация.

Т а б л и ц а 1

Характеристики компонентов анализируемой смеси

Вещество	Молекулярный радиус, $10^{-4}$ мкм	Молекулярная масса	Коэффициент диффузии, см <sup>2</sup> /с
Вода	1.8	18	$D_{13}$
Мочевина	2.7	60	$0.13 D_{13}$
Глюкоза	4.4	180	$0.028 D_{13}$
Сахароза	5.3	342	$0.012 D_{13}$

Средний радиус пор капилляра  $20 \cdot 10^{-4}$  мкм.

Одновременно с  $N_s$  существует поток растворителя, максимальное значение которого равно

$$\frac{D_{13}(P_1 - P_2)}{cRT} \quad (3)$$

Из соотношения (2) следует, что чем меньше  $D_{23}$  по абсолютной величине и относительно  $D_{13}$ , тем меньше поток растворенного вещества через стенки капилляра, тем более интенсивно идет обогащение введенной смеси за счет удаления растворителя.

Рассмотрим качественную оценку такого случая на примере растворов мочевины, глюкозы и сахарозы, т. е. веществ, молекулярный радиус которых меньше радиуса пор капилляра.

Основные характеристики этих веществ, включая коэффициенты диффузии (табл. 1), рассчитаны по формуле Эйнштейна:

$$D_{23} = \frac{RT}{f_{23}},$$

где  $f_{23}$  — коэффициент трения, равный силе, действующей на каждый моль растворенного вещества с молекулярной массой  $M$  в процессе его взаимодействия с мембраной, деленной на скорость потока растворенного вещества внутри поры [4].

Из сравнительного анализа данных табл. 1 очевидно, что даже при введении в используемый капилляр растворов низкомолекулярных веществ  $N_s$  достаточно мал по сравнению с  $N_w$  и обогащение раствора и в этом случае идет за счет удаления растворителя за время, которое можно оценить по уравнению (1).

В процессе ультрафильтрации по длине капилляра происходит разделение веществ пробы по массе в скоростном поле, возникающем по радиусу и продольной оси капилляра. Возможности получения такого эффекта исследовались в работе [5]. Радиальные и продольные составляющие скорости течения приблизительно можно оценить на основе модели, приведенной в [6]. На внутренней поверхности капилляра образуется квазиравновесный сжатый слой, толщина которого для определенных групп молекул  $l$  определяется следующим образом:

$$l \approx \frac{D_{21}S}{N_w}, \quad (4)$$

где  $D_{21}$  — коэффициенты диффузии вещества в растворителе;  $S$  — площадь внутренней поверхности капилляра.

Возникающее по радиусу капилляра поперечное скоростное поле оказывает одинаковое воздействие на все малые и большие молекулы, находящиеся в растворе.

Для дальнейшего разделения по длине капилляра находящихся в пробе различных групп молекул необходимо, чтобы каждая из них имела свою  $l$ , т. е. по существу различные  $D_{21}$ . Это условие обычно легко реализуется как для

Т а б л и ц а 2  
Коэффициенты диффузии  $D_{21}$  белков  
в водных растворах

Вещество	Молекулярная масса	$D_{21} \cdot 10^{-7}$ , см <sup>2</sup> /с
Рибонуклеаза	13 683	11.9
β-лактоглобулин	35 000	7.82
Сывороточный альбумин	65 000	5.94
Каталаза	250 000	4.1
Фибриноген	330 000	2.02
Миозин	493 000	1.16

низкомолекулярных (табл. 1), так и для высокомолекулярных веществ, например для белков (табл. 2), и, следовательно, в процессе обогащения введенного в капилляр раствора происходит также разделение составляющих его компонентов.

Таким образом, из приведенных оценочных расчетов однозначно следует, что при введении пробы в капилляр с полупроницаемыми стенками наблюдается удаление растворителя, приводящее к значительному обогащению смеси и одновременному разделению составляющих анализируемой смеси веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Лайтфут Э.* Явление переноса в живых системах. М., 1977.
2. *Берд Р.* Явления переноса. М., 1980.
3. *Ермакова Т. П., Соболев В. Д., Хадаханэ Н. Э., Чураев Н. В., Ананич Н. И.* — Коллоидный журнал, 1977, т. 4, с. 755.
4. Технологические процессы с применением мембран. М., 1976.
5. *Calvin J. G., Yang F. J., Myers M. N.* Low Field Flow Fractionation is a Versatile New Separation Method. New York, 1976.
6. *Murata T.* — Japan. J. Appl. Phys., 1975, v. 14, p. 4.