

УДК 541.182+537

© Б. П. Шарфарез, В. Е. Курочкин, 2020

К ВОПРОСУ О ЛИНЕЙНОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗЕ ИОНОВ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ

По материалам классических источников изложены особенности линейного электрофореза ионов в электролите в постоянном электрическом поле для случаев тонкого и толстого двойного слоя в окрестностях ионов. На примере иона сферической формы показано, что ζ -потенциал иона не зависит от того, заряжен ли ион объемным зарядом, или его поверхность заряжена поверхностным зарядом при условии равенства совокупных зарядов объема или поверхности иона. Полученные результаты могут быть полезными в теории и практике секвенирования биополимеров.

Кл. сл.: постоянное электрическое поле, электрофорез ионов, электрический потенциал поверхности, дзета-потенциал иона, объемный заряд иона, поверхностный заряд иона, тонкий двойной слой, толстый двойной слой

ВВЕДЕНИЕ

При осуществлении капиллярного электрофореза используется система капилляров, заполненная электролитом, например водным буферным раствором. Электрохимия процесса при разделении ионов с различным зарядом близка к случаю электрофореза коллоидных частиц. Механизмы миграции в электрическом поле коллоидной частицы и иона во многом подобны. В обоих случаях действуют силы одной и той же природы [1, с. 41]. И вокруг иона, и вокруг коллоидной частицы в электролите даже в отсутствие постороннего электрического поля возникает двойной слой, вызываемый наличием отличного от нуля заряда поверхности иона либо коллоидной частицы, а также наличием фоновых ионов в буферном растворе.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ. ИСХОДНЫЕ ВЫРАЖЕНИЯ

Настоящая работа посвящена систематическому изложению деталей линейного электрофореза ионов в электролите при приложении постоянного электрического поля, а также изучению особенностей электрофореза ионов при их моделировании шариками с объемным или поверхностным зарядами.

Скорость электроосмотического скольжения определяется выражением Смолуховского [1, с. 34] (далее выражения рассматриваются в системе СИ)

$$U_{\infty} = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta}E. \quad (1)$$

Скорость электрофореза частицы совпадает с (1) с точностью до знака [1, с. 39]

$$U_{\text{ef}} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta}E. \quad (2)$$

Здесь в (1) и (2) рассматривается действие постоянного вектора электрической напряженности $\mathbf{E} = (0, 0, E)$, $E = \text{const}$; ε , ε_0 — соответственно диэлектрическая проницаемость и электрическая постоянная; ζ — электрокинетический потенциал; η — динамическая вязкость жидкости.

Выражения (1), (2) получены, как известно [1, §§ 2.1–2.3], для плоской границы раздела жидкость—твердая граница и в общем случае справедливы при следующих ограничениях: радиус кривизны во всех точках поверхности движущегося иона (частицы), на форму которого не налагаются других ограничений, должен существенно превышать толщину двойного слоя. Это означает, что поверхность частицы можно рассматривать как локально плоскую.

В [1, § 2.3]; [2, с. 272] формула Смолуховского (2) скорости электрофореза сопоставлена с формулой для стационарной скорости заряженной сферической частицы (иона) в вязкой среде под действием того же поля \mathbf{E} без учета двойного слоя. Сила вязкого сопротивления частицы (иона) радиусом a ,двигающейся со стационарной скоростью U_Q , равна $\mathbf{F}_2 = -6\pi\eta a U_Q$. Ее равнодействующая сила Кулона, действующая на частицу (ион) зарядом Q , равна $\mathbf{F}_1 = QE$, что дает $\mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2 = 0$, или в терминах амплитуд векторов

$6\pi\eta a U_Q = QE$. Отсюда

$$U_Q = \frac{QE}{6\pi\eta a}. \quad (3)$$

Замечание 1. Выражение (3) для скорости миграции U_Q иона верно в случае, если в окрестности иона не образуется двойной электрический слой. В противном случае, как показывают приведенные ниже результаты, скорость миграции может отличаться от величины (3).

Замечание 2. В результате процессов сольватации и, в частности гидратации, при обсуждении вопросов миграции ионов под воздействием электрического поля обычно в качестве радиуса иона (частицы) рассматривается так называемый радиус Стокса—Эйнштейна [3, с. 117]

$$a = \frac{k_B T}{6\pi\eta D},$$

обычно превосходящий исходный радиус частицы (иона). Здесь D — коэффициент диффузии иона (частицы); k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Отметим, что в работе [1, §§ 2.3, 2.4] и в справочнике [2, с. 271–273] в статье "электрофорез" рассматривается соотношение между скоростью электрофореза (2) и скоростью миграции (3), приводится библиография по этому вопросу. При этом в качестве Q при определении силы $F_1 = QE$ фигурирует суммарный поверхностный заряд частицы, характеризуемый поверхностной плотностью заряда σ [К/м²].

Далее рассмотрим связь электрического потенциала на границе иона (частицы) для случаев частиц (ионов), характеризуемых их объемным и поверхностным зарядами.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗАРЯЖЕННОЙ СФЕРИЧЕСКОЙ ЧАСТИЦЫ (ИОНА)

Шарик с объемным зарядом

Будем рассматривать вопрос о потенциале электрического поля $\varphi(a)$ на поверхности сферического иона (частицы) радиусом a , информация о котором необходима для дальнейших рассуждений. Здесь возможно два варианта: частицу (ион) можно рассматривать как шарик, с распределенным внутри него постоянным удельным объемным электрическим зарядом ρ с суммарным зарядом

$Q = \frac{4}{3}\pi a^3 \rho$, и как шарик, весь заряд которого со-

средоточен на его поверхности также с совокупным электрическим зарядом Q , равным $Q = 4\pi a^2 \sigma$, где σ — удельный поверхностный заряд. Оба варианта могут отражать случай электрофореза заряженного иона.

Начнем со случая *объемного заряда*. Потенциал поля в точке \mathbf{r} , созданного объемными зарядами, равен [4, с. 355]

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \int_V \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV', \quad (\text{СИ}), \quad (4)$$

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\epsilon} \int_V \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV', \quad (\text{СГСЭ}). \quad (5)$$

Здесь $V = \frac{4}{3}\pi a^3$ — объем частицы; dV' — элемент объема сферы; $\rho(\mathbf{r}')$ — объемная плотность заряда в точке \mathbf{r}' внутри сферы; \mathbf{r} — текущая координата относительно центра шарика. При постоянной плотности заряда $\rho = \text{const}$ вычисление выражений (4), (5) дает для электрического потенциала [5, с. 77]:

– вне шара ($r \geq a$)

$$\varphi(r) = \frac{Q}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (\text{СИ}), \quad (6)$$

$$\varphi(r) = \frac{Q}{\epsilon r} \quad (\text{СГСЭ}), \quad (7)$$

– внутри шара ($r \leq a$)

$$\varphi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} Q \frac{(3a^2 - r^2)}{2a^3} \quad (\text{СИ}), \quad (8)$$

$$\varphi(r) = \frac{1}{\epsilon} Q \frac{(3a^2 - r^2)}{2a^3} \quad (\text{СГСЭ}), \quad (9)$$

– на поверхности шара ($r = a$) при сшивке выражения (6), (7) и (8), (9) дают одинаковый результат

$$\varphi(a) = \frac{Q}{4\pi\epsilon\epsilon_0 a} \quad (\text{СИ}), \quad (10)$$

$$\varphi(a) = \frac{Q}{\epsilon a} \quad (\text{СГСЭ}). \quad (11)$$

Шарик с поверхностным зарядом

Потенциал электрического поля шарика радиусом a с зарядом Q , равномерно распределенным по его поверхности с поверхностной плотностью

заряда σ , определяется теми же выражениями (6), (7) вне шара и (10), (11) на поверхности шара, что и при объемном заряде [4, с. 356], только в качестве совокупного заряда Q фигурирует величина полного поверхностного заряда $Q = 4\pi a^2 \sigma$, совпадающего с совокупным объемным зарядом Q .

Таким образом, электрический потенциал поверхности $\varphi(a)$ рассматриваемого шарика *сохраняется неизменным независимо от того, заряжен ли он равномерно с объемной плотностью ρ или заряжена его поверхность равномерно с поверхностной плотностью σ* при условии равенства совокупных объемного и поверхностного зарядов Q .

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКАЯ СКОРОСТЬ ИОНОВ

Случай тонкого двойного слоя

В дальнейшем будет использована связь между ζ -потенциалом, неизбежно возникающим у поверхности иона (частицы) в электролите, и зарядом Q в случае поверхностного заряда [1, с. 40]; [2, с. 272]; [3, с. 149]; [6, с. 219]. Для объемного заряда также можно воспользоваться зависимостью ζ -потенциала от заряда Q для поверхностного заряда, т.к. при равенстве совокупного заряда объема и заряда поверхности Q равны электрические потенциалы на границе частицы $\varphi(a)$ в обоих рассматриваемых случаях. Следовательно, в этих случаях сохраняется неизменным распределение потенциала в двойном слое вокруг иона (частицы), которое, как известно, при заданных свойствах окружающего электролита и потенциала поверхности иона $\varphi(a)$ определяется однозначно (см., например, [1, выражение (1.14)], а также вывод электроосмотической скорости в [1, § 2.1]). Тогда *неизменным будет и ζ -потенциал* как для объемного, так и для поверхностного зарядов Q .

Далее рассматриваем величины в СИ. В случае слабо заряженной частицы, для которой выполняется условие $Ze\zeta \ll k_B T$ (где Z — валентность противоионов, e — заряд протона), имеет место соотношение [1, с. 40]; [3, с. 149]; [6, с. 219]

$$\zeta = \frac{\sigma \lambda_D}{\epsilon \epsilon_0} \quad (\text{СИ}). \quad (12)$$

Величина λ_D — длина Дебая, — называемая также радиусом экранирования частицы, толщиной двойного слоя вокруг частицы (см., например, [1, с. 16]); $\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k_B T}{2c_0 (Ze)^2} \right)^{1/2}$ в СИ

и $\lambda_D = \left(\frac{k_B T}{8\pi c_0 (Ze)^2} \right)^{1/2}$ в СГСЭ; c_0 — равновесная концентрация ионов в жидкости.

Подставляя в (12) выражение для поверхностного заряда $Q = 4\pi a^2 \sigma$, имеем

$$\zeta = \frac{\sigma \lambda_D}{\epsilon \epsilon_0} = \frac{Q \lambda_D}{4\pi a^2 \epsilon \epsilon_0}. \quad (13)$$

Отсюда выражается суммарный поверхностный заряд

$$Q = \zeta \frac{4\pi a^2 \epsilon \epsilon_0}{\lambda_D}. \quad (14)$$

Таким образом, при сделанных предположениях о равенстве зарядов Q в случае поверхностного и объемного зарядов *справедливы одни и те же соотношения между ζ и Q* (13) или (14).

С учетом выражения (14) получается отношение величин U_{ef} (2) и U_Q (3) в случае слабозаряженных частиц [1, с. 40]

$$\frac{U_{ef}}{U_Q} \sim \frac{1}{\kappa a} = \frac{\lambda_D}{a}. \quad (15)$$

Здесь $\kappa = \frac{1}{\lambda_D}$, следовательно, при тонком двойном

слое $\kappa a = \frac{a}{\lambda_D} \gg 1$ скорость электрофореза U_{ef}

значительно (в κa раз) меньше скорости U_Q (3).

Это объясняется тем, что электрофорез является результатом воздействия электрического поля на двойной слой в целом, а не только на его внутреннюю обкладку с зарядом Q . Сила, приложенная к диффузной обкладке двойного слоя, направлена в сторону, противоположную силе Кулона QE для чистого заряда Q . Хотя эта сила приложена не к частице, а к подвижным ионам диффузного слоя, она отчасти передается частице, снижая ее скорость, что не учтено в балансе сил $F_1 + F_2 = 0$, из которого следует (3). Воздействие внешнего электрического поля на ионы подвижной части диффузного слоя обуславливает электроосмотическое скольжение жидкости относительно поверхности частицы. Перепад скорости электроосмотического скольжения по сечению двойного слоя вызывает вязкие напряжения на поверхности частицы. Сила, обусловленная вязкими напряжениями на поверхности частицы, вызванными электроосмотическим скольжением подвижной части двойного слоя, приводящей к снижению скорости электрофореза, обозначается здесь через F_3

и именуется силой электрофоретического торможения [1, с. 40]. Очевидно, силы \mathbf{F}_1 и \mathbf{F}_3 антиколлинеарны. Учет этой силы позволяет уже получить электрофоретическую скорость из следующего соотношения:

$$\mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2' + \mathbf{F}_3 = 0. \quad (16)$$

Здесь в силе \mathbf{F}_2' уже учтено то, что частица после учета силы \mathbf{F}_3 движется со скоростью U_{ef} : $\mathbf{F}_2' = -U_{ef} 6\pi\eta a$. Из (16) для модулей получается¹⁾

$$U_{ef} = \frac{F_1 - F_3}{6\pi\eta a}. \text{ Деля обе части последнего выраже-$$

ния на U_Q , имеем $\frac{U_{ef}}{U_Q} = \frac{F_1 - F_3}{U_Q 6\pi\eta a} = \frac{F_1 - F_3}{-F_1}$. Учти-

тывая (15), можно записать $\frac{F_1 - F_3}{-F_1} \sim \frac{1}{ka}$.

Таким образом, при $ka \gg 1$ (тонкий двойной слой) сила электрофоретического торможения значительно компенсирует силу $\mathbf{F}_1 = Q\mathbf{E}$. Согласно [1, с. 42], при больших ka электрофоретическое торможение F_3 очень значительно ($|\mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_3| \ll |\mathbf{F}_1|$), но по мере уменьшения ka (толщина слоя растет) роль силы торможения падает. Это вызвано тем, что при уменьшении ширины слоя (ka растет) средняя точка приложения силы \mathbf{F}_3 приближается к поверхности частицы, что ведет ко все большему воздействию этой силы на саму частицу, а не на окружающий ее диффузный слой жидкости.

Случай толстого двойного слоя

В области малых значений ka (толстый двойной слой) эта тенденция сохраняется, а при $ka < 1$ силой электрофоретического торможения \mathbf{F}_3 можно пренебречь [1, с. 42]. Тогда электрофоретическая скорость U_{ef} практически равна скорости U_Q , определяемой выражением (3) $U_{ef} \approx U_Q$. В связи с этим в [1, с. 42] приведена следующая цепочка равенств для электрофоретической скорости U_{ef} в приближении $ka \sim 1$

$$U_{ef} = \frac{QE}{6\pi\eta a} = \frac{2}{3}(1+ka) \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta} E \approx \frac{2}{3} \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta} E. \quad (17)$$

Выражение (17) в пределе при $ka \rightarrow 0$ стремится к формуле Смолуховского (2) с точностью до коэффициента 2/3. Различия между выражени-

¹⁾ Все рассматриваемые вектора коллинеарны или антиколлинеарны вектору \mathbf{E} .

ем (17) и соответствующим выражением в [1, с. 42, выражение (2.34)] связано с тем, что в [1] принята система СГСЭ.

Равенство второго и третьего членов в (17) может быть обеспечено при условии справедливости следующих соотношений между зарядом Q и ζ -потенциалом²⁾

$$Q = 4\pi a(1+ka)\varepsilon\varepsilon_0\zeta \quad \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \zeta = \frac{Q}{4\pi a(1+ka)\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (18)$$

Формальное преобразование левой части формулы (17) с использованием соотношения (14), связывающего заряд Q и ζ -потенциал, использованное выше и цитируемое из [1, с. 40], дает отличный от (17) результат:

$$U_{ef} = \frac{QE}{6\pi\eta a} = \zeta \frac{4\pi a^2 \varepsilon\varepsilon_0}{6\pi\eta a \lambda_D} E = \frac{2}{3} \frac{\zeta \varepsilon\varepsilon_0}{\eta} ka E, \quad (19)$$

который, впрочем, противоречит физическому смыслу, поскольку в этом случае при $ka \rightarrow 0$ скорость U_{ef} из (19) стремится к нулю $U_{ef} \rightarrow 0$, в то время как, согласно приведенным выше рассуждениям, этого быть не должно.

Замечание 3. Конкретизируя предложение во Введении о сходстве механизмов миграции и сил, действующих на частицы и ионы в электрическом поле, отметим, что этими силами являются силы одной и той же природы \mathbf{F}_1 , \mathbf{F}_2 и \mathbf{F}_3 [1, с. 41].

Замечание 4. Для тонкого двойного слоя ($ka \gg 1$) характерна независимость электрофоретической скорости от размеров и формы частиц [1, с. 41]. Для толстого двойного слоя ($ka \sim 1$) электрофоретическая скорость зависит от формы частицы, и эта зависимость обусловлена зависимостью гидродинамического сопротивления частицы от ее формы [1, с. 42].

Таким образом, когда в жидкости нет фоновых ионов, вокруг ионов, подвергаемых электрофорезу, не образуется двойной слой, т.е. при нулевой длине двойного слоя $\lambda_D = 0$ электрофоретическая скорость $U_{ef} = 0$ (по причине отсутствия двойного слоя в выражении (2) $\zeta = 0$, а следовательно,

²⁾ К сожалению, выражение (17) приведено в [1] без вывода, нет самих соотношений (19), а из сделанных там пояснений авторам не удалось проследить оригинальное изложение вывода выражения (17), которое принадлежит Дебаю и Гюккелю (библиографию см. в [1, с. 55]).

$U_{ef} = 0$) и отношение $\frac{U_{ef}}{U_Q} = 0$. При тонком двойном слое $ka \gg 1$ справедливо неравенство $U_Q \gg \gg U_{ef}$, которое по мере утолщения двойного слоя трансформируется к соотношению $U_{ef} \sim U_Q$, что наглядно видно из выражения (17).

ВЫВОДЫ

В работе по материалам классических источников изложены особенности линейного электрофореза ионов в электролите в постоянном электрическом поле для случаев тонкого и толстого двойного слоя, возникающего в окрестностях ионов. На примере иона сферической формы показано, что ζ -потенциал иона не зависит от того, заряжен ли ион объемным зарядом или его поверхность заряжена поверхностным зарядом при условии равенства совокупных зарядов объема или поверхности иона. Полученные результаты могут быть полезными в теории и практике секвенирования биополимеров.

Работа выполнена в ИАП РАН в рамках Государственного задания 075-00780-20-00 по теме № 0074-2019-0013 Министерства науки и высшего образования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. М.: Наука, 1976. 328 с.
2. Девис С., Джеймс А. Электрохимический словарь. М.: Мир, 1979. 287 с.
3. Bruus H. Theoretical Microfluidics. Oxford University Press, 2008. 346 p.
4. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. М.: Наука, 1968. 940 с.
5. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. III. Электричество. М.: Физматлит, Изд-во МФТИ, 2004. 656 с.
6. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 464 с.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург*

Контакты: Шарфарец Борис Пинкусович,
sharb@mail.ru

Материал поступил в редакцию 29.05.2020

ON THE ISSUE OF LINEAR ELECTROPHORESIS OF IONS IN AN ELECTROLYTE

B. P. Sharfarets, V. E. Kurochkin

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia

Based on materials from classical sources, the features of linear electrophoresis of ions in an electrolyte in a constant electric field for the cases of a thin and thick double layer in the vicinity of ions are described. It is shown by the example of a spherical ion that his ζ -potential does not depend on whether the ion is charged with a space charge or its surface is charged with a surface charge provided that the total charges of the volume or surface of the ion are equal. The results can be useful in the theory and practice of biopolymer sequencing.

Keywords: constant electric field, electrophoresis, surface electric potential, zeta potential of the ion, ion space charge, surface charge of ion, thin double layer, thick double layer

REFERENCES

1. Duhin S.S., Deryagin B.V. *Elektroforez* [Electrophoresis]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 328 p. (In Russ.).
2. James A.M., Davies C.W. *A Dictionary of Electrochemistry*. Palgrave Macmillan, UK, 1976. 246 p. (Russ. Ed.: Davis S., James A. *Elektrohimicheskij slovar*. Moscow, Mir Publ., 1979. 287 p.). DOI: 10.1007/978-1-349-02820-7
3. Bruus H. *Theoretical Microfluidics*. Oxford University Press, 2008. 346 p.
4. Yavorsky B.M., Detlaf A.A. *Spravochnik po fizike* [Reference book on physics]. Moscow, Nauka Publ., 1968. 940 p. (In Russ.).
5. Sivukhin D.V. *Obshchij kurs fiziki. T. III. Elektrichestvo* [General course in physics, Vol. 3. Electricity]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2004. 656 p. (In Russ.).
6. Newman J. *Electrochemical Systems*. Wiley-Interscience, 672 p. (Russ. Ed.: Nyumen Dzh. *Elektrohimicheskie sistemy*. Moscow, Mir Publ., 1977. 464 p.).

Contacts: *Sharfarets Boris Pinkusovich*,
sharb@mail.ru

Article received by the editorial office on 29.05.2020