

**О ПОПРАВКЕ НА РАДИАЛЬНОЕ РАЗБАВЛЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОМ
УЛЬТРАЦЕНТРИФУГИРОВАНИИ**

Лавренко П. Н.

Проанализировано влияние неоднородности поля ультрацентрифуги и секториальной формы кюветы на изменение концентрации раствора в процессе седиментации.

Вопрос о введении поправки на радиальное разбавление раствора в процессе седиментации макромолекул рассмотрен в работах [1, 2]. Было показано, что вследствие радиального разбавления (обычно называемого секториальным) концентрация несжимаемого раствора в кювете ультрацентрифуги уменьшается по закону

$$c_t = c_0 (x_0/x_t)^2 \quad (1)$$

Здесь x – расстояние от оси вращения до границы, c – концентрация, индекс 0 относится ко времени $t=0$, индекс t – ко времени седиментации, за которое молекулы смещаются из положения x_0 в положение x_t . Рассмотрим, к чему приводит учет секториальной формы кюветы и учет неоднородности поля ультрацентрифуги в отдельности.

Центробежная сила инерции $F = m\omega^2 x$ (где ω – угловая скорость вращения ротора, m – масса частицы) в поле ультрацентрифуги растет с увеличением x , что приводит к повышению скорости седиментации молекул и соответственно к разбавлению раствора. Рассмотрим кювету с прямоугольной полостью с постоянным (в радиальном направлении) сечением A , в которую помещен раствор с концентрацией c_0 . Слой раствора толщиной от x_0 до $x_0 + dx_0$ занимает объем Adx_0 . Макромолекулы в этом слое ко времени t образуют слой толщиной от x_t до $x_t + dx_t$ и объемом Adx_t . Количество молекул не изменилось, т. е. справедливо равенство

$$c_t Adx_t = c_0 Adx_0 \quad (2)$$

Из условия постоянства коэффициента седиментации s следует

$$s = (1/\omega^2 x_0) (dx_0/dt) = (1/\omega^2 x_t) (dx_t/dt)$$

откуда получаем

$$dx_t = (x_t/x_0) dx_0 \quad (3)$$

Подстановка формулы (3) в уравнение (2) приводит к выражению (4), описывающему разбавление раствора в процессе седиментации вследствие неоднородности поля

$$c_t' = c_0 (x_0/x_t) \quad (4)$$

Секториальная форма полости кюветы – вторая причина разбавления. Сечение такой ячейки, равное $A_c = \varphi x$ (где φ – угол сектора), возрастает в радиальном направлении пропорционально x . При смещении молекул от x_0 до x_t занимаемый ими объем увеличивается в $V_t/V_0 = \varphi x_t dx_t / \varphi x_0 dx_0$ раз. В однородном поле $dx_t = dx_0$, т. е. $V_t/V_0 \sim x_t/x_0$. Соответственно концентрация молекул в этом объеме уменьшится в x_t/x_0 раз

$$c_t'' = c_0 (x_0/x_t) \quad (5)$$

Совокупность формул (4) и (5), т. е. совместный учет секториальной формы ячейки и неоднородности поля, приводит к выражению (1), содержащему поправочный коэффициент (x/x_0) во второй степени.

В реальном эксперименте седиментация всегда происходит в неоднородном поле. Поэтому в секториальной кювете радиальное разбавление (или сжатие в случае обратной седиментации) описывается выражением (1), и именно поправку $(x/x_0)^2$ следует вводить при определении распределения концентрации макромолекул по длине кюветы, но не формулу (5), в отличие от того, как это рекомендуется в работе [3]. Правильность описания выражением (1) радиального разбавления подтверждена экспериментально [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Svedberg T., Rinde H. J. Amer. Chem. Soc., 1924, v. 46, № 12, p. 2677.
2. Svedberg T., Pedersen K. O. The ultracentrifuge. L.: Oxford Univ. Press, 1940, p. 18.
3. Самарин А. Ф., Штаркман Б. П. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 1, с. 216.
4. Harrington W. F., Schachman H. K. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 14, p. 3533.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22.IV.1985

**ON THE CORRECTION FOR RADIAL DILUTION IN ANALYTICAL
ULTRACENTRIFUGATION**

Lavrenko P. N.

Summary

The influence of heterogeneity of the centrifuge field and of the sectorial shape of a cell on the change of concentration of solution during sedimentation has been analysed.