

Einführung in die Analytische Ultrazentrifugation

Die Analytische Ultrazentrifugation wurde in den zwanziger Jahren des 20. Jahrhunderts entwickelt. Ursprünglich wurden mit ihrer Hilfe Teilchengrößenverteilungen von Goldsolen bestimmt. In der Folge wurde sie vor allem in der Biochemie zur Bestimmung von Molmassen und Sedimentationskoeffizienten eingesetzt. Nachdem sie in den siebziger Jahren durch andere, modernere Methoden (Lichtstreuung, Gelpermeationschromatographie, Gelelektrophorese) verdrängt wurde, hat in den vergangenen Jahren die Kolloidforschung und die Erforschung komplizierter, wechselwirkender Systeme in der Biochemie das Interesse an dieser Methode wieder geweckt, so daß neben den traditionellen Anwendungsgebieten neue Einsatzmöglichkeiten gefunden wurden. Vor allem folgende Eigenschaften machen die AUZ für die Kolloidforschung wertvoll:

1. Die AUZ ist eine *Absolutmethode*.
2. Mit der AUZ können *Gemische* untersucht werden; sie arbeitet dispersiv.
3. Die AUZ macht *geometrische* (Größe, Form, Struktur) und *thermodynamische* Parameter (Gleichgewichtskonstanten G , H , S) zugänglich.
4. Die maximale Drehzahl beträgt derzeit 60000 U/min, entsprechend dem 250000fachen der Erdbeschleunigung. Damit ist die AUZ über einen weiten Bereich von Teilchengrößen (1 bis über 1000 nm) und -dichten einsetzbar. Es können beliebige Lösemittel verwendet werden.
5. Die Detektion ist aufgrund verschiedener, i. a. synchron zu betreibender optischer Systeme variabel.
6. Sie trennt komplexe Gemische mit hoher statistischer Sicherheit, da alle sedimentierenden Teilchen registriert werden, so daß Auflösungen im Ångström-Bereich möglich sind.

In der Industrie werden bereits weitgehend automatisierte Maschinen zur Produktkontrolle (z. B. bei Pigmenten und Latices) eingesetzt. In der Grundlagenforschung liegt der Einsatzschwerpunkt weiterhin in der Biochemie.

Kräfte in der Sedimentationszelle

Ein Teilchen im Sedimentationsfeld ist im wesentlichen drei Kräften ausgesetzt: der Zentrifugalkraft F_z wirken die Auftriebskraft F_b und die Reibungskraft F_f entgegen. Zusätzlich unterliegt das Teilchen der Diffusion, die an anderer Stelle diskutiert wird.

Da die Kräfte nur entlang einer Raumachse wirken, müssen sie nicht als Vektoren beschrieben werden.

Die Zentrifugalkraft F_z ist dem Schwerefeld proportional:

$$F_z = \omega^2 r \cdot m_2, \quad (1)$$

dabei ist m_2 die Masse des Partikels, ω die Winkelgeschwindigkeit des Rotors und r der radiale Abstand des Partikels von der Rotationsachse. Die Zentrifugalkraft nimmt also im Verlaufe der Sedimentation zu. Ihr entgegen wirkt die Auftriebskraft F_b nach ARCHIMEDES:

$$F_b = -\omega^2 r \cdot m_{01}, \quad (2)$$

darin ist m_{01} die Masse des vom Partikel verdrängten Lösemittels. Weiterhin ist auch die Reibungskraft F_f , die der Geschwindigkeit u des Teilchens proportional ist, der Zentrifugalkraft entgegengerichtet:

$$F_f = -f \cdot u \quad (3)$$

Darin ist f der Reibungskoeffizient. Das Gleichgewicht der drei Kräfte stellt sich sehr schnell (< 1 ms) ein, so daß ein stationärer Zustand erreicht wird:

$$F_z + F_b + F_f = 0 \quad (4)$$

Die Masse des verdrängten Lösemittels ergibt sich als Produkt der Lösemitteldichte ρ_1 und des Teilchenvolumens V_P . Letzteres kann auch über seine Masse m_2 und sein partielles spezifisches Volumen \bar{v}^1 ausgedrückt werden:

$$m_{01} = V_P \cdot \rho_1 = m_2 \bar{V} \rho_1 \quad (5)$$

¹Für das partielle spezifische Volumen ist htermodynamisch korrekt die Bezeichnung \bar{V}_2 zu verwenden, doch hat sich in der UZ-Literatur die kürzere Bezeichnung \bar{v} durchgesetzt.

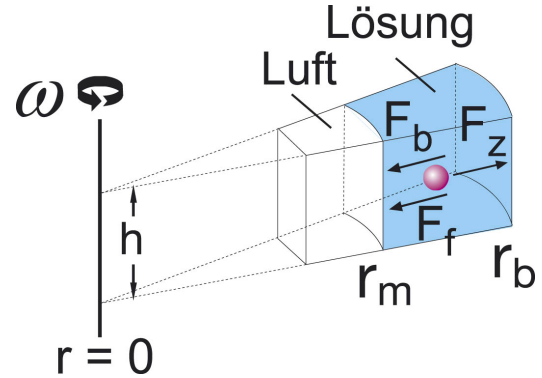


Abbildung 1: Kräfte in der Zentrifugenmeßzelle

Aus den Gln. (1) bis (4) erhält man damit folgenden Ausdruck:

$$\frac{m_2 (1 - \bar{V} \varrho_1)}{f} = \frac{u}{\omega^2 r} \equiv s \quad (6)$$

Das Verhältnis der Sedimentationsgeschwindigkeit zur radialen Beschleunigung ist also konstant und wird als Sedimentationskoeffizient s bezeichnet. Er hat die Dimension einer Zeit; als Einheit ist das *Svedberg* [S] gebräuchlich: $10^{-13} \text{ s} = 1 \text{ S}$.

Der Reibungskoeffizient f läßt sich nach EINSTEIN durch den Diffusionskoeffizienten D ausdrücken:

$$f = \frac{kT}{D}, \quad (7)$$

wodurch (6) übergeht in die SVEDBERG-Gleichung

$$M_2 = \frac{s R T}{D (1 - \bar{v} \varrho_1)} \quad , \quad (8)$$

welche eine Berechnung der Molmasse aus den beiden enthaltenen Transportgrößen s und D erlaubt. Verwendet man für f den Reibungskoeffizienten einer Kugel gleicher Masse f_0 und setzt nach STOKES

$$f_0 = 6\pi\eta_1 R_h \quad , \quad (9)$$

so erhält man mit R_h den Radius der reibungsäquivalenten Kugel. Darin ist η_1 die Viskosität des Lösemittels. Damit geht Gl. (7) über in die STOKES-EINSTEIN-Beziehung

$$D = \frac{kT}{6 \pi \eta_1 R_h} \quad , \quad (10)$$

und man erhält aus Gl. (6)

$$s = \frac{m_2 (1 - \bar{v} \varrho_1)}{6 \pi \eta_1 R_h} \quad , \quad (11)$$

woraus sich für hohe Verdünnungen der Radius der reibungsäquivalenten Kugel berechnen läßt. Handelt es sich bei dem sedimentierenden Partikel um eine kompakte Kugel, so setzt man für seine Dichte $\varrho_P = 1/\bar{v}$ und ersetzt die Masse m_2 durch das Produkt von ϱ_P und dem Volumen ($\frac{4}{3} \pi R_h^3$). Damit erhält man für den Durchmesser d der Kugel:

$$d^2 = \frac{18 \eta_1 s}{\varrho_P - \varrho_1} \quad (12)$$

Bei der kompakten Kugel handelt es sich um den einfachsten Fall; für komplexere Systeme ist die SVEDBERG-Gleichung (8) ebenfalls gültig, läßt sich aber nicht wie eben gezeigt vereinfachen.