

Metoda szacowania grubości stężeniowych warstw granicznych w układzie 1-membranowym zawierającym roztwory binarne

ANDRZEJ ŚLĘZAK

Katedra Zdrowia Publicznego, Zakład Biofizyki, Wydział Zarządzania
Politechnika Częstochowska

Streszczenie

W oparciu o formalizm Kedem-Katchalsky'ego, opracowano metodę szacowania grubości stężeniowych warstw granicznych (δ) w układzie 1-membranowym zawierającym roztwory binarne. Formuła matematyczna, która jest podstawą tej metody, zawiera parametry transportowe membrany (L_p , σ , ω) i roztworów (D , C) oraz objętościowy strumień osmotyczny (J_v). Wielkości te można wyznaczyć w serii niezależnych eksperymentów.

Obliczone wartości (δ) są nieliniowo zależne od stężenia badanych roztworów i konfiguracji układu membranowego. Owe nieliniowości są efektem konkurencyjności między spontanicznie zachodzącymi procesami dyfuzji i konwekcji.

Słowa kluczowe: transport membranowy, grubość stężeniowej warstwy granicznej, strumień objętościowy, membrana polimerowa

Estimation method of the concentration boundary layers thicknesses in a single-membrane system containing binary solutions

Summary

On a basis of the Kedem-Katchalsky formalism, the estimation method of the concentration boundary layers thicknesses (δ) in a single-membrane system containing binary solutions was devised. Mathematical formula, which is a basis of this method, contains transport membrane (L_p , σ , ω) and solution (D , C) parameters and volume osmotic flux (J_v). These values can be determined in a series of independent experiments.

Calculated values (δ) are nonlinearly dependent on concentrations of investigated solutions and membrane system configuration. These nonlinearities are an effect of a competition between spontaneously occurring diffusion and convection processes.

Key words: membrane transport, thickness of concentration boundary layers, volume flux, polymeric membrane

WSTĘP

Kreacja stężeniowych warstw granicznych jest ważnym procesem, występującym zarówno w układach modelowych jak i biologicznych [1-3]. Pełnią one rolę dodatkowych barier kinetycznych dla szybko przenikających substancji, zarówno przez membrany naturalne jak i sztuczne. Owa teza została wielokrotnie potwierdzona w wielu eksperymentach [4-7]. Stężeniowe warstwy graniczne tworzą się spontanicznie po obydwu stronach membrany, rozdzielającej dwa roztwory o różnych stężeniach.

Podstawowym procesem uczestniczącym w ich kreacji jest dyfuzja. Proces kreacji stężeniowych warstw granicznych nazywany jest polaryzacją stężeniową [8]. Podstawowym parametrem stężeniowych warstw granicznych jest ich grubość (δ), która rośnie zgodnie z zależnością $\delta = kt^\alpha$, gdzie jest pewną stałą a t – czasem. W przypadku dyfuzji swobodnej $\alpha=0,5$. Procesowi dyfuzji mogą towarzyszyć inne procesy o charakterze destrukcyjnym, do

których zalicza się konwekcję swobodną i wymuszoną [9, 10]. Proces kreacji konwekcji swobodnej jest sterowany przez bezwymiarowy parametr nazywany stężeniową liczbą Rayleigha [10]. Osiągnięcie przez tę liczbę wartości krytycznej uruchamia konwekcję swobodną, zmniejszającą grubość stężeniowych warstw granicznych i zwiększającą wartość gradientu stężenia na membranie, a co za tym idzie bodźca osmotycznego [7, 10].

Występowanie takiego mechanizmu regulatorowego na koszt pola zewnętrznego może być podstawą objaśniania pewnych efektów osmotycznych, jak np. wzmacnianie objętościowego strumienia osmotycznego [7, 11]. W krańcowym przypadku intensywne ruchy w całej objętości roztworów, powodowane w układach modelowych (sztucznych) najczęściej przez mieszanie mechaniczne prowadzi do ich jednorodności. Grubość δ można wyznaczyć eksperymentalnie metodą optyczną [12, 13]. Można też oszacować ową grubość na podstawie pomiaru objętościowego strumienia objętościowego [1].

W obecnej pracy przedstawiona zostanie metoda szacowania grubości δ oparta na formalizmie Kedem-Katchalsky'ego i wyznaczony doświadczalnie objętościowy strumień osmotyczny.

MODEL MATEMATYCZNY

Opis procesów transportu membranowego jest możliwy w ramach liniowej termodynamiki nierównowagowej [15]. Wykorzystywane są do tego celu tzw. praktyczne równania Kedem-Katchalsky'ego (K-K). W przypadku objętościowych przepływów osmotycznych roztworów jednorodnych (równomiernie mieszanych), wartość objętościowego strumienia osmotycznego nie zależy od konfiguracji komórki membranowej. W związku z tym do jego opisu wystarczy klasyczna postać tego równania

$$J_v = L_p[\Delta P - \sigma RT(C_h - C_l)] \quad (1)$$

gdzie: J_v – strumień objętościowy, L_p – współczynnik przepuszczalności hydraulicznej, ΔP – różnica ciśnień hydrostatycznych, σ - współczynnik odbicia, RT – iloczyn stałej gazowej i temperatury termodynamicznej, C_h i C_l ($C_h > C_l$) – stężenia roztworów jednorodnych.

Brak mieszania mechanicznego umożliwia spontaniczną kreację stężeniowych warstw granicznych w konfiguracji A, w której roztwór o mniejszej gęstości znajduje się nad membraną, a roztwór o większej gęstości – pod membraną. W konfiguracji B, w której

roztwór o mniejszej gęstości znajduje się pod membraną, a roztwór o większej gęstości – nad membraną może wystąpić proces konwekcji swobodnej. Dla tego przypadku równanie K-K należy zapisać w innej postaci. Jedną z nich zaproponowano w poprzedniej pracy [7]

$$J_v^i = L_p[\Delta P - \sigma\zeta RT(C_h - C_l)] \quad (2)$$

gdzie: J_v^i – strumień objętościowy zależny od konfiguracji układu membranowego (i=A, B), ζ – współczynnik polaryzacji stężeniowej ($0 \leq \zeta \leq 1$). Proces polaryzacji jest maksymalny gdy $\zeta \rightarrow 0$, a minimalny gdy $\zeta \rightarrow 1$. Z porównania wzorów (1) i (2) wynika, że

$$\zeta = \{J_v L_p \Delta P + J_v^i [L_p \sigma RT(C_h - C_l) - L_p \Delta P]\} [J_v L_p \sigma RT(C_h - C_l)]^{-1} \quad (3)$$

Oznacza to, że strumień objętościowy w warunkach polaryzacji stężeniowej jest ζ -krotnie mniejszy od strumienia w warunkach braku tego procesu. Dla $\Delta P=0$, $\zeta = J_v^i J_v^{-1}$. W poprzedniej pracy [14] pokazano, że dla symetrycznych warstw granicznych słuszne jest wyrażenie

$$\zeta = D(D + 2RT\omega\delta)^{-1} \quad (4)$$

gdzie: D – współczynnik dyfuzji w roztworze, ω – współczynnik przepuszczalności substancji rozpuszczonej przez membranę.

Uwzględniając równanie (4) w równaniu (2) i ograniczając się tylko do dodatniego objętościowego strumienia osmotycznego ($\Delta P=0$), otrzymujemy

$$\delta = \frac{D}{2\omega} \left[\frac{L_p \sigma}{J_v^i} (C_h - C_l) - \frac{1}{RT} \right] \quad (5)$$

Powyższe wyrażenie zostanie wykorzystane do obliczeń średniej grubości stężeniowej warstwy granicznej.

WYNIKI OBLICZEŃ I DYSKUSJA

Obliczenia wykonano w warunkach izotermicznych ($T=295$ K) dla membrany *Nephrophan*, rozdzielającej wodne roztwory glukozy. Parametry transportowe owej membrany dla wodnych roztworów glukozy wynoszą: $L_p=5 \times 10^{-12}$ m³ N⁻¹s⁻¹, $\sigma=0,068$, $\omega=8 \times 10^{-10}$ mol N⁻¹s⁻¹. Ponadto wykorzystano stałe tablicowe $D=6,9 \times 10^{-10}$ m²s⁻¹ oraz $R=8,31$ J mol⁻¹K⁻¹. Wyznaczone doświadczalnie wartości objętościowego strumienia osmotycznego dla konfiguracji A i B układu 1-membranowego, zgodnie z procedurą opisaną w pracy [7] przedstawiono na rycinie 1. Z ryciny tej wynika, że zależności $J_v=f(C_h)$ dla konfiguracji A i B

są liniowe poza przedziałem stężeń $0,01 \text{ mol l}^{-1} \leq C_h \leq 0,04 \text{ mol l}^{-1}$. Z ryciny tej wynika także, że strumień J_v w konfiguracji B (J_v^B) układu membranowego jest znacznie większy, niż w konfiguracji membranowego (J_v^A). Dzieląc J_v^B przez J_v^A otrzymujemy współczynnik asymetrii (χ).

Na rycinie 2 przedstawiono zależność tego współczynnika od stężenia glukozy. Z ryciny tej wynika, że dla stężenia $C_h \leq 0,02 \text{ mol l}^{-1}$ układ 1-membranowy nie wykazuje asymetrii strumienia, co oznacza, że układ nie rozróżnia kierunku grawitacyjnego. Dla $C_h > 0,02 \text{ mol l}^{-1}$ pojawia się asymetria strumienia, co jest dowodem na to, że stężeniowe warstwy tracą stabilność hydrodynamiczną w wyniku pojawiania się ruchów konwekcyjnych. Owe ruchy są intensywniejsze im większe jest stężenie roztworu.

Biorąc pod uwagę powyższe dane dotyczące membrany i roztworów, dane doświadczalne przedstawione na rycinie 1 oraz równanie (5), wykonano obliczenia grubości δ dla wodnych roztworów glukozy o stężeniu C_h zawartym w przedziale $0,01 \text{ mol l}^{-1} \leq C_h \leq 0,16 \text{ mol l}^{-1}$ oraz $C_l = 0 \text{ mol l}^{-1}$. Wyniki obliczeń zależności $\delta = f(C_h)$ dla konfiguracji A i B układu membranowego przedstawiono na rycinie 3. Z ryciny tej wynika, że owa zależność dla obydwu badanych konfiguracji układu membranowego jest nieliniowa. Dla $C_h = 0,02 \text{ mol l}^{-1}$ grubość δ dla obydwu konfiguracji jest jednakowa i wynosi 1 mm. Dla $0,02 \text{ mol l}^{-1} < C_h \leq 0,12 \text{ mol l}^{-1}$ wartość δ w konfiguracji A rośnie w przybliżeniu liniowo, a dla $C_h > 0,12 \text{ mol l}^{-1}$, osiąga wartości w przybliżeniu stałe równe nieco ponad 4 mm. W konfiguracji B wartość δ maleje nieliniowo w przedziale stężeń $0,02 \text{ mol l}^{-1} < C_h \leq 0,07 \text{ mol l}^{-1}$ do wartości $\delta = 0,21 \text{ mm}$. Dla $C_h > 0,07 \text{ mol l}^{-1}$ wartość δ zmienia się niewiele i np. dla $C_h = 0,24 \text{ mol l}^{-1}$ wynosi $\delta = 0,17 \text{ mm}$.

Otrzymane w pracy wyniki obliczeń δ można skonfrontować z wynikami pomiarów δ metodą interferometrii laserowej przedstawionych w pracach [10, 12-14]. Na początku należy zaznaczyć, że zdolność rozdzielcza owej metody jest ograniczona wielkością stężenia roztworów. Wiarygodne wyniki badań uzyskuje się dla stężeń glukozy w roztworach binarnych większych od $0,1 \text{ mol l}^{-1}$. Można zatem porównać jedynie uzyskiwane wartości grubości δ dla wodnych roztworów etanolu [10, 11, 13] i roztworów glukozy w etanolu [14]. W stanie stabilnym stężeniowych warstw granicznych, grubość warstwy jest rzędu 4-6 mm. Z kolei w stanie niestabilnym uśredniona wartość δ jest zawarta w przedziale 0,2-0,4 mm.

Zatem prezentowana metoda jest kompatybilna z metodą wykorzystującą interferometr Macha-Zehndera [12, 13]. Metody optyczne umożliwiają jednak wizualizację procesów zachodzących w obszarach przymembranowych.

WNIOSKI

1. Pomiar objętościowego strumienia osmotycznego może służyć do oszacowania uśrednionej grubości stężeniowej warstwy granicznej, na podstawie wyprowadzonej w pracy formuły matematycznej.
2. Wartość uśrednionej grubości δ , jest zależna od stężenia roztworów rozdzielanych przez membranę oraz od ustawienia membrany względem pola grawitacji (konfiguracji układu membranowego).
3. Nieliniowe zależności $\delta=f(C_h)$ są efektem konkurencyjności spontanicznie zachodzących procesów dyfuzji i konwekcji.

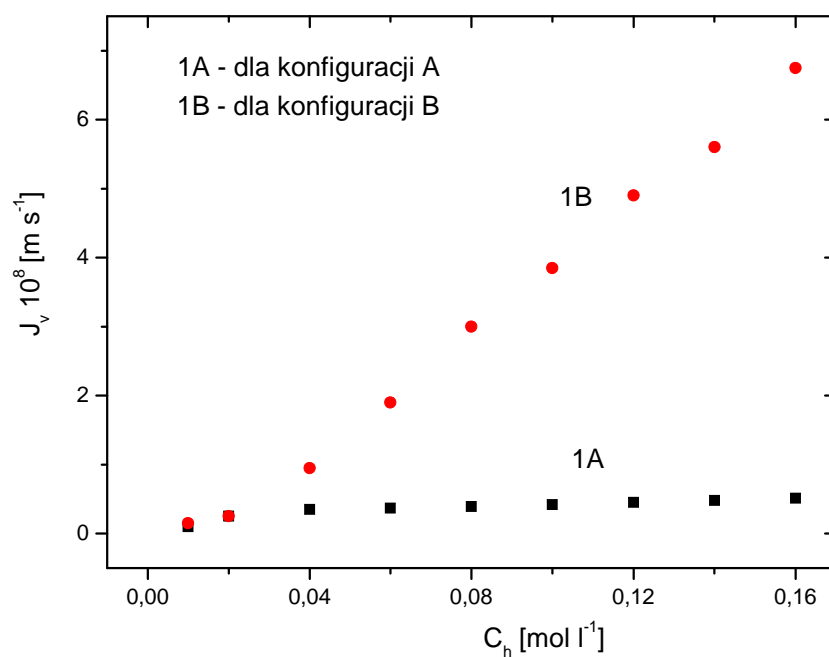
LITERATURA

- [1] BARRY P. H., DIAMOND J. M.: Effects of unstirred layers on membrane phenomena. *Physiol. Rev.* (1984), 64, 763-872.
- [2] SCHLICHTING H., GERSTEN K.: *Boundary layers theory*, Springer, Berlin 2004.
- [3] LEVITT M. D., STROCCHI D., LEVITT G.: Heman jejunum unstirred layer: evidence for efficient luminal stirring. *Am. J. Physiol.* (1989), 93, 631-647.
- [4] WINNE D.: Unstirred layer, source of biased Michaelis constant in membrane transport. *Biochem. Biophys. Acta* (1973), 298, 27-31.
- [5] PEPPENHEIMER J. R.: Role of pre-epithelial „unstirred” layers in absorption of nutrients from the human jejunum. *J. Membr. Biol.* (2001), 179, 185-204.
- [6] POHL P., SAPAROV S. M., ANTONENKO Y. N.: The size of the unstirred layer as a function of the solute diffusion coefficient. *Biophys. J.* (1998), 75, 1403-1409.
- [7] ŚLĘZAK A.: Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. *Biophys. Chem.* (1989), 34, 91-102.
- [8] SPIEGLER K. S.: Polarization at ion exchange membrane-solution inter-face. *Desalination* (1971), 9, 367-385.

- [9] RUBINSTEIN I., ZALTZMAN B.: Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane. *Phys. Rev. E* (2000), 62, 2238-2251.
- [10] DWORECKI K., ŚLĘZAK A., ORNAL-WĄSIK B., WĄSIK S.: Effect of hydrodynamic instabilities on solute transport in a membrane system. *J. Membr. Sci.* (2005), 265, 94-100.
- [11] ŚLĘZAK A., JASIK-ŚLĘZAK J., WĄSIK J., SIEROŃ A., PILIS W.: Volume osmotic flows on non-homogeneous electrolyte solutions through horizontally mounted membrane. *Gen. Physiol. Biophys.* (2002), 21, 115-146.
- [12] DWORECKI K.: Interferometric investigations of near-membrane layers. *J. Biol. Phys.* (1995), 21, 37-49.
- [13] DWORECKI K., ŚLĘZAK A., WĄSIK S.: Temporal and spatial structure of the concentration boundary layers in membrane system. *Physica A* (2003), 326, 360-369.
- [14] ŚLĘZAK A., DWORECKI K., ŚLĘZAK I. H., WĄSIK S.: Permeability coefficient model equations of the complex: membrane-concentration boundary layers for ternary nonelectrolyte solutions. *J. Membr. Sci.* (2005), 267, 50-57.
- [15] KATCHALSKY A., CURRAN P. F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics, Harvard University Press, Cambridge 1965.

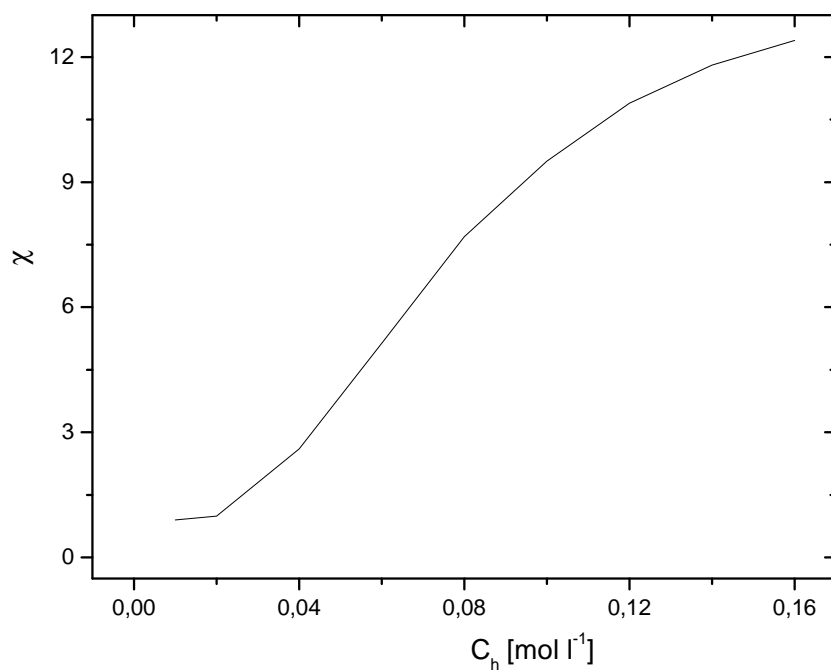
Adres do korespondencji

Prof. dr hab. Andrzej Ślęzak
Katedra Zdrowia Publicznego
Wydział Zarządzania
Politechnika Częstochowska
al Armii Krajowej 36b, 42-200 Częstochowa,
e-mail: aslezak52@gmail.com



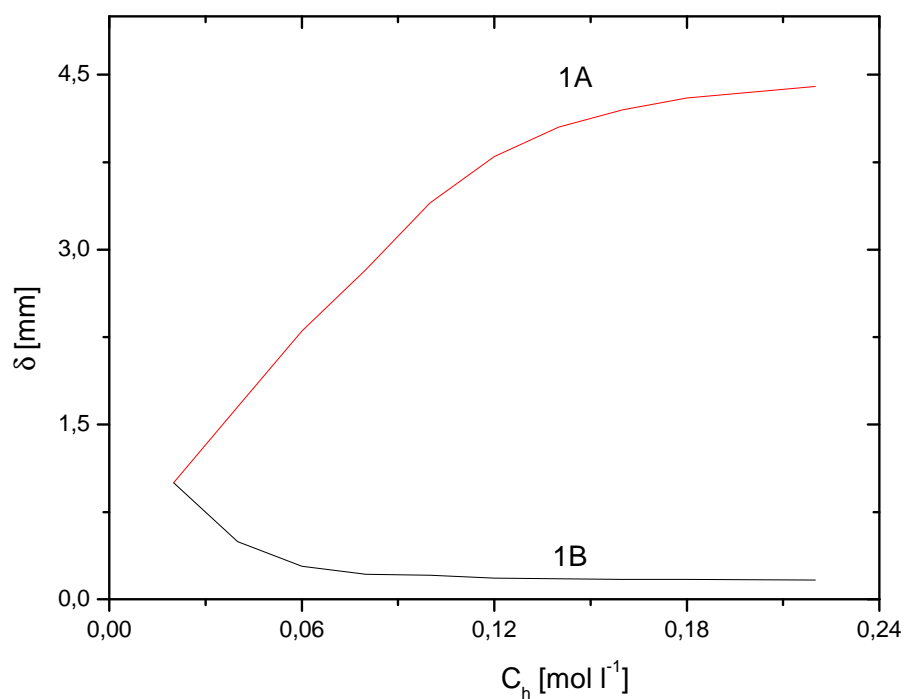
RYC. 1. Zależność objętościowego strumienia osmotycznego (J_v) od stężenia glukozy (C_h) dla konfiguracji A (wykres 1A) i konfiguracji B (wykres 1B) układu jedno-membranowego

FIG. 1. Glucose concentration (C_h) dependencies of volume osmotic flux (J_v) for configuration A (graph 1A) and configuration B (graph 1B) of the single-membrane system



RYC. 2. Zależność współczynnika asymetrii (χ) objętościowego strumienia osmotycznego od stężenia glukozy (C_h), obliczona na podstawie danych przedstawionych na ryc. 1

FIG. 2. Glucose concentration (C_h) dependence of the asymmetry coefficient (χ) of volume osmotic flux (J_v) calculated on the basis of data presented in fig 1



RYC. 3 Zależność grubości stężeniowej warstwy granicznej (δ) od stężenia glukozy (C_h) dla konfiguracji A (wykres 1A) i konfiguracji B (wykres 1B) układu jedno-membranowego

FIG. 3 Glucose concentration (C_h) dependencies of thickness concentration boundary layer (δ) for configuration A (graph 1A) and configuration B (graph 1B) of the single-membrane system