

Когда к капилляру, заполненному буферным раствором, приложено электрическое поле, внутри капилляра образуется поток растворителя, называемый электроосмотическим потоком. Скорость и направление электроосмотического потока зависят от электроосмотической подвижности ($\mu_{эо}$), определяемой знаком и плотностью заряда на внутренней стенке капилляра, а также характеристиками буфера:

$$\mu_{эо} = \frac{\varepsilon \cdot \zeta}{\eta} , \quad (3)$$

где ε – диэлектрическая константа буфера;

ζ – дзета-потенциал поверхности капилляра.

Электроосмотическую скорость ($v_{эо}$) рассчитывают по формуле:

$$v_{эо} = \mu_{эо} \cdot E = \mu_{эо} \cdot \frac{V}{L} , \quad (4)$$

Электрофоретическая и электроосмотическая подвижность ионов могут быть направлены в одну и ту же или в противоположные стороны в зависимости от заряда частиц; таким образом, скорость движения растворенного вещества будет определяться уравнением:

$$v = v_{эф} \pm v_{эо} , \quad (5)$$

Если электроосмотическая скорость выше электрофоретической, можно одновременно разделить как положительно, так и отрицательно заряженные ионы. Время, затраченное ионом для миграции от конца, в котором вводится образец, до места детекции (l – эффективная длина капилляра), определяют по формуле:

$$t = \frac{l}{v_{эф} \pm v_{эо}} = \frac{l \cdot L}{(\mu_{эф} \pm \mu_{эо}) \cdot V} . \quad (6)$$

Как правило, капилляры из плавленого кварца без покрытия при рН выше 3 несут на внутренней поверхности отрицательный заряд из-за диссоциации силанольных групп. При этом электроосмотический поток направлен от анода к катоду.