

文章编号: 1000_0887(2005) 06_0631_06

消除毛细管电泳槽道中弯道导致的 扩散效应的新方法^{*}

李志华^{1,2}, 林建忠¹, 聂德明¹

(1. 浙江大学 力学系, 流体传动及控制国家重点实验室, 杭州 310027;

2. 浙江科技学院, 杭州 310012)

(本刊编委林建忠来稿)

摘要: 首先分析了毛细管通道中流动的弯道效应及其产生的原因, 接着在建立电渗流场数学模型的基础上, 用有限差分法对弯道处内外壁上不同电荷分布时的扩散进行了数值模拟。根据计算结果, 提出了一种基于改变弯道处内外壁上电荷分布的新方法, 以此使流场的弯道效应最弱。同时还建立了分析和确定弯道处最佳电荷分布的优化方法。结果表明, 该方法能极大地消除毛细管通道中的流动弯道效应。

关键词: 微流动; 电泳; 电渗; 扩散; 弯道

中图分类号: O363.2; O357 **文献标识码:** A

引 言

毛细管电泳是微流控分析系统中一种重要的分离技术。研究表明, 增加通道长度可以提高电泳分离效果。因此要在微流控芯片上实现高效分离, 经常采用引进弯道来增加通道长度的办法。但引进弯道后的分离效果往往没有很大提高, 原因是引进弯道的同时也导致了弯道效应。图 1 中, 初始时刻在流场中释放的若干粒子, 在流体的带动下开始运动, 弯道处位于内壁面的粒子走在了外壁面粒子的前面, 经过弯道后, 就形成图 1(c) 所示的分布。在毛细管电泳分离中, 为获得高效分离, 总希望同一种样品在输运过程中的带宽尽量小, 而弯道效应则会使样品的带宽增大, 不利于分离。

Culbertson 等^[1]由实验说明了弯道效应的产生因素为: ① 粒子在内外壁面上的迁移长度不同; ② 内外壁面附近的电场强度不同; ③ 弯道部分产生的横向扩散。针对这些因素, 他们建议采用窄通道、控制流体速度及互补通道等措施来减小弯道效应。Paegel 等^[2]及 Molho 等^[3]则建议改善弯道形状来减小弯道效应, 并通过数值方法获得了最佳弯道形状。上述方法虽能有效抑制弯道效应, 使毛细管电泳分离取得较好效果, 然而, 改变形状的电泳通道在加工

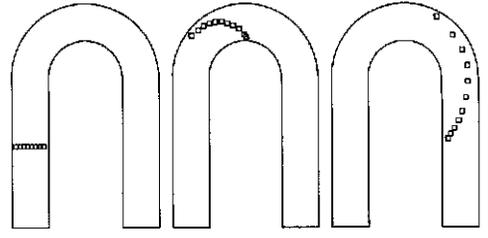
* 收稿日期: 2003_06_16; 修订日期: 2005_01_25

基金项目: 国家自然科学基金(重大)资助项目(20299030)

作者简介: 李志华(1965—), 男, 浙江人, 副教授, 博士(E-mail: lizhuhua@mail.hz.zj.cn);

林建忠(联系人, Tel: + 86_571_87952882; Fax: + 86_571_87951464; E-mail: jzlin@sfp.zju.edu.cn)。

时有工艺上的困难,因而具有一定的局限性。因此,寻求另外的消除弯道效应的方法很有必要,方法之一就是改变弯道部分的电荷分布。Qiao等^[4]对L形通道进行了研究,本文则研究U形弯道。通过改变弯道处内外壁面上的电荷分布(ζ 电势),计算出相应的速度分布,再对速度分布进行分析,从而得到减小弯道效应的最佳电荷分布。近年来的研究表明,可以通过多种手段改变壁面的电荷分布,如加入缓冲添加剂^[5]、改变通道壁面的性质^[6,7]以及沿通道横向施加电压^[8]。可见,改变壁面电荷分布来消除弯道效应的方法是可行的。



(a) $t = 0$ (b) $t = 150$ (c) $t = 300$

图1 不同时刻的粒子分布

1 数学模型

1.1 电渗流场

电泳分离与流场特性密切相关,本文的流体由电渗驱动在图1所示的U形弯管中运动,控制方程为不可压流场的连续性方程和运动方程

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0, \quad (1)$$

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} \right] = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{V} + \rho_e \mathbf{E}, \quad (2)$$

式中 \mathbf{V} 是流体速度, ρ 是密度, p 是压力, μ 是流体粘性系数, ρ_e 是电荷密度, \mathbf{E} 是电场强度。

对方程(1)和(2)无量纲化后得:

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} + \nabla P - \beta \sinh(\varphi) \cdot \nabla \phi = \frac{1}{Re} \nabla^2 \mathbf{V}, \quad (4)$$

式中 Re 和 β 是无量纲参数,前者为雷诺数, ϕ 和 ϕ 分别是外加电压和壁面电荷产生的电势(ζ 电势),计算方程为:

$$\nabla^2 \phi = 0, \quad (5)$$

$$\nabla^2 \phi = \alpha \sinh(\psi), \quad (6)$$

其中 α 为无量纲参数。对方程(4)两边取旋度,经整理后得涡量方程

$$\frac{\partial \Omega}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \Omega - (\Omega \cdot \nabla) \mathbf{V} - \beta \nabla \cdot (\sinh(\varphi)) \times \nabla \phi = \frac{1}{Re} \nabla^2 \Omega, \quad (7)$$

其中 $\Omega = \nabla \times \mathbf{V}$ 为涡量,流函数 Ψ 和速度的关系为: $\mathbf{V} = \nabla \times \Psi$, 将其代入涡量的表达式就得到涡量_流函数方程

$$\Omega = -\nabla^2 \Psi. \quad (8)$$

首先由方程(5)和(6)计算外加电压及 ζ 电势的分布,然后代到涡量方程(7)中,再结合方程(8)联立求解,就可得到流场的速度分布。

1.2 被动粒子运动的计算

为了解分离效果,必须知道粒子在流场中的运动状况。本文将粒子视为流体粒子,这些粒子对流场没有作用,只跟随流体运动。假定粒子的运动速度为当地的流速,则粒子的运动方程为:

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = \mathbf{V}. \quad (9)$$

通过 1.1 节的方程确定 V , 然后积分上式就可以得到每个粒子在不同时刻所处的位置, 也就得到粒子的运动轨迹。

2 优化法则

2.1 离散率和对称率

初始处于相同流向位置的粒子(图 1(a)) 经过弯道时, 内外壁处的粒子会拉开一段距离(图 1(c)), 导致粒子的离散。为了定量描述这样的离散, 如图 2 所示, 定义粒子的轴向坐标 S , 将处于通道中任意位置的粒子 P 投影到轴线 P' 点上, 则 P' 点到 O 点的距离 S_P 即为粒子 P 的轴向坐标。假定在初始位置释放 $2N + 1$ 个粒子, 于是定义粒子群的离散率 r_{dis} 和对称率 r_{sym} 分别为:

$$r_{\text{dis}} = \frac{\sum_{n=1}^{n=2N+1} (S_{\text{max}} - S_n)}{2N + 1}, \quad r_{\text{sym}} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} |S_n - S_{2N+2-n}|}{N}, \quad (10)$$

式中 S_{max} 是沿轴向运动最快的粒子所具有的轴向坐标。 r_{dis} 和 r_{sym} 分别用来描述粒子群的离散程度及对称性, 取值越小说明粒子群受弯道的影响越小, 即弯道效应越小。

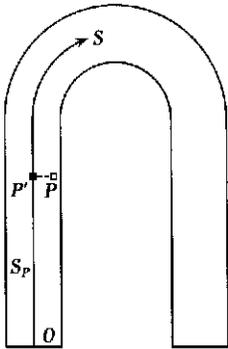
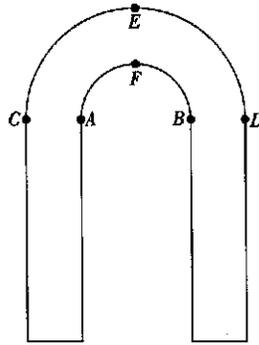
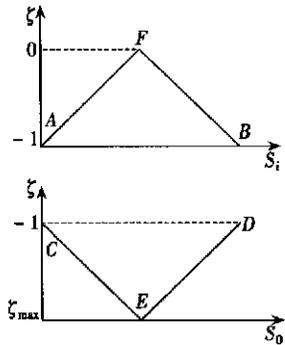


图 2 轴向坐标示意图



(a)



(b)

图 3 壁面电荷分布

2.2 壁面电荷分布

在电渗驱动中, 壁面电荷一般为均匀分布, 此时会出现图 1 所示的弯道效应。本文主要通过改变壁面电荷分布来消除弯道效应。经大量试算, 结果如图 3 所示, 改变弯道内外壁上 ζ 电势均匀分布的方式, 使其在内壁上从 A 到 F 线性增加, F 到 B 线性减少, 而在外壁上从 C 到 E 线性减少, E 到 D 线性增加(如图 3(b))。不失一般性, 设内壁上电荷分布范围是 0 到 -1, 外壁上电荷分布范围是 -1 到 ζ_{max} , ζ_{max} 是未知量, 需要在优化过程中予以确定。

2.3 优化参数

为给出消除弯道效应最佳方案, 提出如下优化壁面电荷分布的方法: 寻找外壁面上的电荷分布即 ζ_{max} , 使离散率 r_{dis} 及对称率 r_{sym} 最小。然而, 对于同一个 ζ_{max} , 往往很难同时满足 r_{dis} 和 r_{sym} 都最小, 因此, 定义优化参数:

$$p_{\text{optm}} = w_1 \cdot r_{\text{dis}} + w_2 \cdot r_{\text{sym}}, \quad (11)$$

其中 w_1, w_2 为加权系数。若 p_{optm} 取值最小, 则说明找到壁面的最优电荷分布。

3 计算结果及讨论

计算中取 $Re = 10.0$, $\alpha = 5\ 000$, $\beta = 3\ 000$ 。根据方程(5)~(8), 采用有限差分法计算流场, 得到流场速度分布, 再由方程(9) 计算被动粒子运动轨迹, 然后根据方程(10) 得到不同情况的离散率 r_{dis} 和对称率 r_{sym} , 最后由方程(11) 确定优化参数。

图4 给出了优化电荷分布之前弯道部分的速度场, 可以看到此时沿内壁面的速度大于外壁面的速度, 形成了弯道效应。

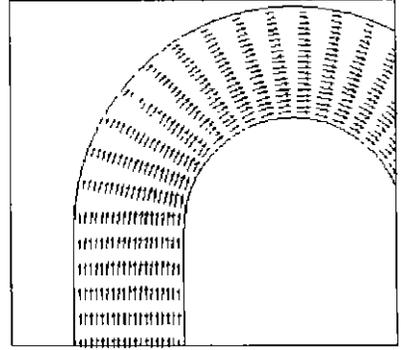


图5 给出了离散率 r_{dis} 和对称率 r_{sym} 随 ζ_{max} 变化的曲线。可见两者变化大致相似, 即离散率 r_{dis} 和对称率 r_{sym} 一开始随 ζ_{max} 递减, 到达最小值后又开始增大。离散率 r_{dis} 和对称率 r_{sym} 达到最小值时的 ζ_{max} 分别为 -2.62 和 -2.68 , 而此时的最小离散率和对称率分别为 $r_{dis} = 0.3027$, $r_{sym} = 0.0364$ 。根据方程(11) 优化参数 p_{opt} , r_{dis} 和 r_{sym} 的关系, 可以得出优化参数随 ζ_{max} 的变化如图

图4 优化电荷分布前弯道中的速度场

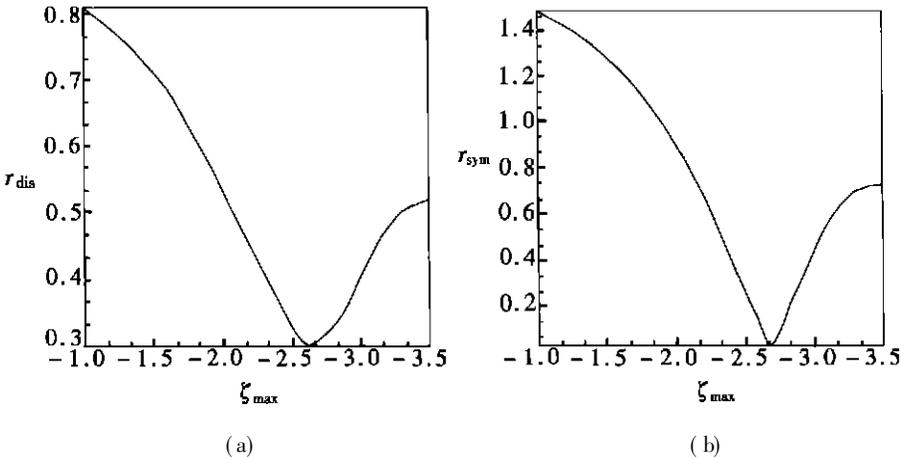


图5 离散率 r_{dis} 及对称率 r_{sym} 随 ζ_{max} 的变化

6 所示, 计算中取 $w_1 = 0.65$, $w_2 = 0.35$ 。由图6 可见, 当 $\zeta_{max} = -2.68$ 时, 优化参数达到最小, 其值为 $p_{opt} = 0.2148$ 。因此, 当 ζ_{max} 取 -2.68 时弯道效应最小。

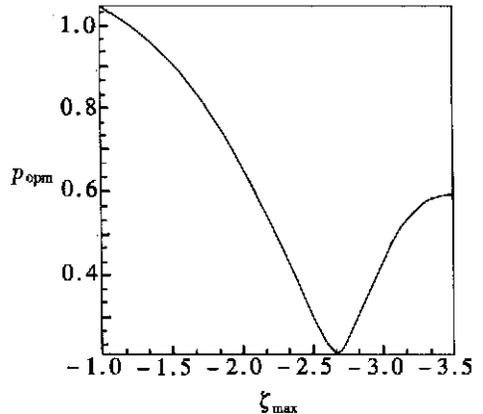


图6 优化参数 p_{opt} 随 ζ_{max} 的变化

图7 给出了微通道中当 $\zeta_{max} = -2.68$ 时的 ζ 电势分布, 直通道部分均为 -1 , 弯道部分内壁面上的 ζ 电势先递减后增加, 外壁面则相反。

图8 是对应图7 的 ζ 电势分布时弯道中的速度场。可见由于改变了弯道部分上的 ζ 电势分布, 使得外壁面上的速度大于内壁面上的速度, 平衡了内外壁面迁移长度的差异, 从而大大减弱了弯道效应。

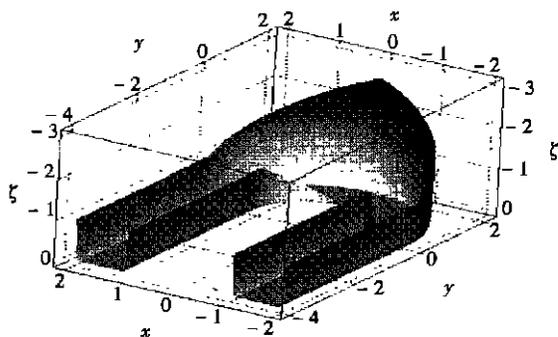
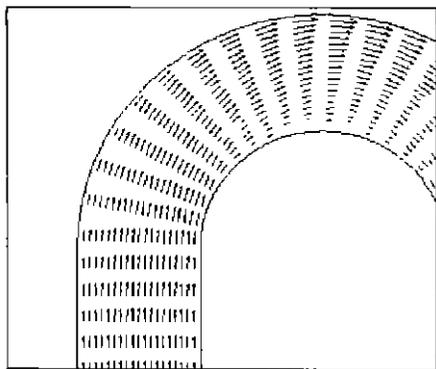
图7 微通道中的 ζ 电势分布

图8 优化电荷分布后弯道中的速度场

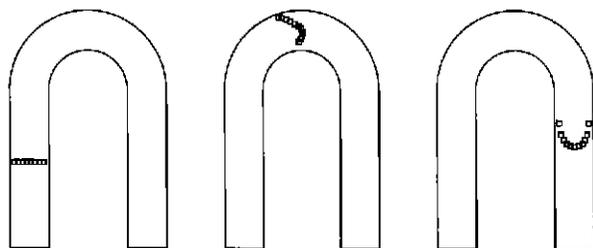
(a) $t = 0$ (b) $t = 180$ (c) $t = 360$

图9 优化电荷分布后不同时刻的粒子分布

改变了弯道部分上 ζ 电势分布的流场中计算被动粒子的轨迹, 结果如图9所示。与图1相比, 粒子群经过弯道后的分布有明显改善, 不仅减小了带宽, 而且保证了很好的对称性, 这样的结果有利于毛细管的电泳分离。

4 结 论

本文由数值计算和优化分析表明, 改变通道壁面的电荷分布(ζ 电势)能够改善内外壁面附近的速度分布, 从而有效地抑制弯道效应, 提高毛细管电泳分离的效果。采用这种方法不需要改变弯道形状, 不存在加工困难的问题。文中还建立了确定通道壁面电荷分布的最优法则, 从跟随粒子群的离散性和对称性双方面进行考虑, 使之能够获得最好的电泳分离效果; 虽然优化法则是针对弯道中的对流运动建立起来的, 但其原理对于对流_扩散运动同样适用。

[参 考 文 献]

- [1] Culbertson C T, Jacobson S C, Ramsey J M. Dispersion sources for compact geometries on microchips[J]. Analytical Chemistry, 1998, **70**(18): 3781—3789.
- [2] Paegel B M, Lester D H, Simpson P C, et al. Turn geometry for minimizing band broadening in microfabricated capillary electrophoresis channels[J]. Analytical Chemistry, 2000, **72**(14): 3030—3037.
- [3] Molho J I, Herr A E, Mosier B P, et al. Optimization of turn geometries for microchip electrophoresis[J]. Analytical Chemistry, 2001, **73**(7): 1350—1360.
- [4] Qiao R, Aluru N R. Dispersion control in nano channel systems by localized zeta potential variations [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2003, **104**(3): 268—274.
- [5] Schwer C, Kerndler E. Electrophoresis in fused silica capillaries—the influence of organic solvents on the electroosmotic velocity and the zeta potential[J]. Analytical Chemistry, 1991, **63**(17): 1801—

- 1807.
- [6] Moseley M A, Deterding L J, Tomer K B, et al. Determination of bioactive peptides using capillary zone electrophoresis mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 1991, **63**(2): 114—120.
- [7] Johnson T J, Ross D, Gaitan M, et al. Laser modification of performed polymer microchannels: application to reduced band broadening around turns subject to electrokinetic flow[J]. *Analytical Chemistry*, 2001, **73**(15): 3656—3661.
- [8] Hayes M A. Extension of external voltage control of electroosmosis to high pH buffers[J]. *Analytical Chemistry*, 1990, **71**(17): 3793—3798.

New Approach to Minimize Dispersion Induced by Turn in the Capillary Electrophoresis Channel Flows

LI Zhi_hua^{1,2}, LIN Jian_zhong¹, NIE De_ming¹

(1. Department of Mechanics, State Key Laboratory of Fluid Power Transmission and Control, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P.R. China;

2. Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310012, P.R. China)

Abstract: The mechanism of dispersion induced by turn in the capillary electrophoresis channel flows was analyzed firstly. Then the mathematical model of electroosmotic flow is built, and the dispersion of the flow, with different distribution of charge at inner and outer wall in the turns, was simulated numerically using the finite differential method. A new approach of altering the distribution of charge at inner and outer wall in the turns was presented, based on the computational results, to minimize the dispersion induced by turn. Meanwhile, an optimization algorithm to analyze the numerical results and determine the optimal distribution of charge in the turns was also developed. It is found that the dispersion induced by turn in the capillary electrophoresis channel flows could be significantly suppressed by this approach.

Key words: micro_flow; electrophoresis; electroosmotic; dispersion; turn