

电渗驱动微通道流中的扩散^{*}

张 凯¹, 林建忠^{1,2}, 李志华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. 中国计量学院, 杭州 310018)

(我刊编委林建忠来稿)

摘要: 利用差分方法对电渗驱动微通道中的脉冲样品的浓度扩散进行了数值模拟, 结果说明外加电场和缓冲液浓度对样品的扩散起着重要的作用, 而水力直径及其通道的高宽比对扩散的影响甚微。采用减小外加电场和减小缓冲液浓度的办法, 可以防止样品带宽的增大、增强检测和分离的效果, 同时又保持比较快的输送速度。该结论对于微通道的优化设计具有参考价值。

关键词: 微通道; 扩散; 电渗驱动; 数值计算

中图分类号: O363.2; O357 **文献标识码:** A

引 言

随着微系统技术的发展, 利用电渗驱动使流体在微管道中流动已非常普遍且逐渐引起人们的重视, 目前, 电渗驱动在微流控分析系统的生物和电泳芯片中已得到广泛应用, 是最成功的微流体驱动和控制方法之一。在微米乃至纳米尺度的流动装置中, 电渗驱动与压力驱动相比具有以下两个方面的优势: 第一, 电渗流场中的流体速度在很大范围内与管道或槽道的截面积无关, 这有利于微尺度下流体的驱动与控制; 而在压力驱动中, 为了保证一定的流速, 所需的压力梯度与管道或槽道水力半径的平方成反比。第二, 与压力驱动流速度的抛物线分布不同, 电渗流的速度剖面呈活塞状, 除了靠近壁面很近的一部分外, 其余地方的速度几乎相同。在这种均匀流中, 生物样品或化学试剂浓度扩散很慢, 有利于样品或试剂的传输和分离。虽然电渗现象早已被人们发现, 但电渗驱动的实际应用直到最近才有所研究; Sarah 和 Li^[1] 研究了矩形截面直管中电渗流的流场; Harrison 等^[2] 用电渗流成功地实现了微芯片上的电泳分离; 后来这种技术被应用于微分析系统中样品的传输和控制^[3], 聂德明等^[4] 在数值模拟电渗流场的基础上, 提出了提高流场速度分布均匀度的方法; Wang 等^[5] 数值模拟了变 ζ 电势情况下毛细管接口电渗流场, 说明 ζ 电势的变化将极大地影响流场的速度和压力分布; Li 等^[6] 对弯道内外壁面上不同 ζ 电势的流场进行计算, 确定了弯道部分最佳 ζ 电势分布以减弱由于内外壁面的差异而带来的弯道效应。

然而, 在生物和分析化学中, 经常要在电渗驱动的微通道中进行脉冲样品的传输与检测,

* 收稿日期: 2004_10_20; 修订日期: 2006_01_10

基金项目: 国家自然科学基金(重大)资助项目(20299030)

作者简介: 张凯(1979—), 男, 山东曲阜人, 博士;

林建忠(联系人, Tel: + 86_571_87952882; E-mail: mecjzlin@public.zju.edu.cn)。

此时样品浓度分布的带宽越小,则检测效果越好。以往对于影响样品浓度分布带宽的因素缺乏研究,因此,本文研究微通道的水力直径、高宽比,外加电场强度及其缓冲液浓度对样品扩散的影响。

1 控制方程及其边界条件

微通道如图1所示,矩形界面的通道宽度为 $2W$,高度为 $2H$,长度为 L ,鉴于速度和壁面电势分布在管道中的对称性,计算区域取其中阴影所示的部分。假定流体不可压,流场的动量方程为

$$\rho(\partial \mathbf{u} / \partial t + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u}) = -\nabla p + \mu \Delta \mathbf{u} + \mathbf{F}, \quad (1)$$

式中 \mathbf{u} 为速度矢量, ρ 为溶液的密度, p 是压力, μ 是粘性系数。

假定流场定常且充分发展,根据流动的特点,流场速度的3个分量分别为: $\mathbf{u} = \mathbf{u}(y, z)$, $\mathbf{v} = \mathbf{w} = \mathbf{0}$ 。此外,本文考虑的是电渗驱动流场,可假设压力梯度为0,于是方程(1)可以简化为粘性力与外加电场与壁面电荷共同作用所引起的电场力的平衡方程

$$\mu(\partial^2 u / \partial y^2 + \partial^2 u / \partial z^2) = -F_x, \quad (2)$$

式中 F_x 为单位体积的流体受到的电场力,且 $F_x = \rho_e E_x$,其中 E_x 为外加电场的电场强度, ρ_e 为电荷密度, ρ_e 与壁面电势 ϕ 的关系式为

$$\rho_e = -2n_\infty z e \text{sh}(ze\phi / k_b T), \quad (3)$$

式中 z 是粒子的化合价, e 为基础电荷, n_∞ 为溶液中的离子数, T 为溶液的温度, k_b 为 Boltzmann 常数。将方程(3)代入方程(2)得

$$\mu(\partial^2 u / \partial y^2 + \partial^2 u / \partial z^2) = 2n_\infty z e \text{sh}(ze\phi / k_b T) E_x, \quad (4)$$

式中壁面电势 ϕ 的分布可以通过求解以下 Poisson-Boltzmann 方程得到。

$$\mu(\partial^2 \phi / \partial y^2 + \partial^2 \phi / \partial z^2) = 2n_\infty z e \text{sh}(ze\phi / k_b T) / \epsilon \epsilon_0, \quad (5)$$

式中 ϵ 是溶液的无量纲介电常数, ϵ_0 是真空的介电常数。

浓度扩散的一般的方程为

$$\partial C / \partial t + \mathbf{u} \cdot \nabla C = D(\nabla^2 C), \quad (6)$$

其中 D 为浓度扩散系数。

根据以上的速度分布,可以将方程(6)简化为

$$\partial C / \partial t + \mathbf{u} \cdot \nabla C / \partial x = D(\partial^2 C / \partial x^2 + \partial^2 C / \partial y^2 + \partial^2 C / \partial z^2). \quad (7)$$

取 $d_h = 4HW(H+W)$ 为特征长度、样品的初始浓度 C_m 为特征浓度、管道内轴向平均速度 U 为特征速度、双电层的特征厚度为 $1/k$,雷诺数 $Re = Ud_h \rho / \mu$, $Sc = \mu / D \rho$,则各物理量的无量纲形式表示为

$$u^* = u / U, C^* = C / C_m, \phi^* = ze\phi / k_b T, E_x^* = E_x L / \zeta,$$

$$x^* = x / d_h, y^* = y / d_h, t^* = \mu t / \rho d_h^2, \zeta^* = ze\zeta / k_b T,$$

其中 ζ 为壁上电势的大小。

用以上物理量对方程(4)、(5)、(7)无量纲化,可分别得到相应的无量纲方程(略去“*”):

$$\partial^2 u / \partial y^2 + \partial^2 u / \partial z^2 = ME_x \text{sh}(\phi), \quad (8)$$

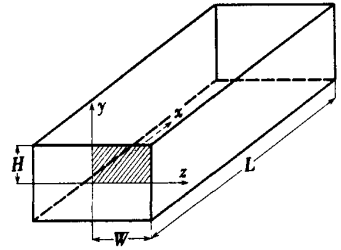


图1 微通道示意图

$$\partial^2 \phi / \partial y^2 + \partial^2 \phi / \partial z^2 = (kd_h^2) \text{sh}(\phi), \quad (9)$$

$$\partial C / \partial t + \text{Re} \cdot u \cdot \partial C / \partial x = (\partial^2 C / \partial x^2 + \partial^2 C / \partial y^2 + \partial^2 C / \partial z^2) / \text{Sc}, \quad (10)$$

其中 $M = 2n_{\infty} z e \zeta d_h^2 / \mu U L$, $k = (2n_{\infty} z^2 e^2 / \varepsilon \varepsilon_0 k_b T)^{1/2}$.

求解方程(8)的边界条件为

$$y = 0: \partial u / \partial y = 0; \quad y = H / d_h: u = 0; \quad z = 0: \partial u / \partial z = 0; \quad z = W / d_h: u = 0$$

求解方程(9)的边界条件为

$$y = 0: \partial \phi / \partial y = 0; \quad y = H / d_h: \phi = \zeta; \quad z = 0: \partial \phi / \partial z = 0; \\ z = W / d_h: \phi = \zeta$$

求解方程(10)的边界条件为

$$y = 0: \partial C / \partial y = 0; \quad y = H / d_h: \partial C / \partial y = 0; \quad z = 0: \partial C / \partial z = 0; \\ z = W / d_h: \partial C / \partial z = 0$$

求解方程(10)的初始条件为

$$0.1L / d_h \leq x \leq 0.16L / d_h: C = 1.0; \quad \text{其它处}: C = 0.0$$

2 求解方法及验证

考虑到矩形截面微通道的对称性,数值模拟的区域选定如图1阴影所示的1/4管道。对于方程的求解采用差分的方法,先是求解方程(9)得到微管道中的壁面电势的分布,然后求解方程(8)得到充分发展的流场,再隐式求解方程(10),从而得到随着时间发展的浓度扩散的情况,对于这些方程的求解都是利用TDMA迭代求解。

为了验证数值计算所用代码的正确性,根据Taylor-Aris扩散理论^[7,8],样品有效扩散系数的解析表达式如下

$$D_{\text{eff}} = D_0 + \left[\left(\int_S u dS \right) \cdot d_h^2 / S \right]^2 \backslash 210 D_0, \quad (11)$$

其中 S 是 $y-z$ 截面的面积。在这里,已特征长度为 $d_h = 2.0E-4 \text{ m}$, 扩散系数为 $D_0 = 2.03E-11 \text{ m}^2/\text{s}$, 并且根据程序的代码计算得到 $\left(\int_S u dS \right) \cdot d_h / S = 6.02E-4 \text{ m/s}$, 利用公式(11),可以推算出有效扩散系数 D_{eff} 为 $3.4E-6 \text{ m}^2/\text{s}^{-1}$ 。同时,样品的扩散距离 Δx 与扩散时间 Δt 的关系可以表示如下^[9]

$$\Delta x = \sqrt{2D_{\text{eff}} \Delta t}, \quad (12)$$

根据程序的代码可检测当 $\Delta t = 15 \text{ s}$ 时的扩散距离为 $\Delta x = 0.01 \text{ m}$, 从而利用公式(12)可以推算出有效扩散系数 D_{eff} 为 $3.33 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 。可以看出解析得出的有效扩散系数与数值模拟出的扩散系数的差别仅为 2.05%。可见数值解和理论解符合得很好。

3 计算结果及讨论

本文数值模拟了KCl脉冲样品在矩形截面的直管道中随时间扩散的情况,以浓度为 10^{-6} M 时的KCl水溶液的物理特性作为微管道中流体的物理特性,此时 $\varepsilon = 80$, $\mu = 0.9 \times 10^{-3} \text{ kg/ms}$, 设流场特征速度 $U = 1 \text{ mm/s}$ 。根据实验结果^[10],当缓冲液的浓度为 10^{-6} M , 10^{-5} M 和 10^{-4} M 时,对应壁上电势的大小为 0.1V, 0.15V 和 0.2V。为了描述上的方便,定义变量 $M_f = 4 \int_0^H \int_0^W C(y, z) dy dz$, 以此来描述各个 $y-z$ 截面上浓度的分布。图2中变量 peakvalue 代表 M_f 的

最大值, 定义点 1 为峰点; 变量 $barycenter$ 代表整个脉冲样品重心的 x 坐标的绝对值; 变量 $bary1$ 代表峰值左侧部分的样品重心 3 与峰点 1 的 x 坐标绝对差值; 变量 $bary2$ 代表峰值右侧的样品重心 5 与峰点 2 的 x 坐标绝对差值; 变量 $bary = bary2 - bary1$, 可以由此来判断峰值左右样品分布是否对称。本文数值模拟主要对以下 a、b、c、d, 四种情况进行

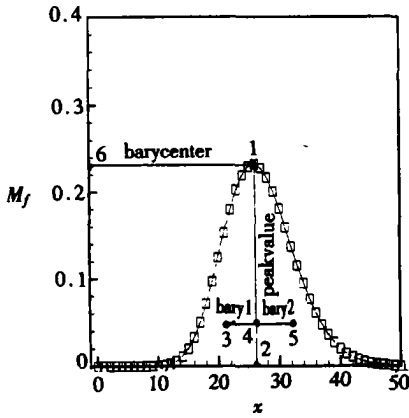


图 2 参考变量的定义

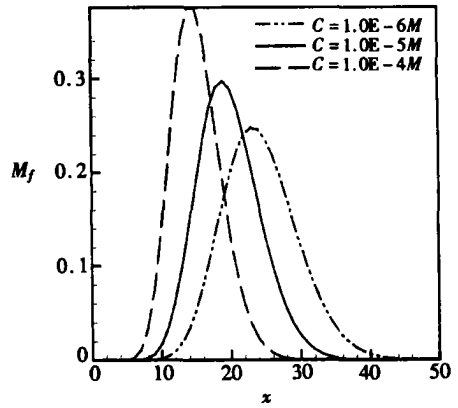


图 3 M_f 沿 x 方向的分布

a) 当 $E_x = 10^6$ V/m, $H = W = 30 \mu\text{m}$ 时, C 分别为 $10^{-6}M$, $10^{-5}M$ 和 $10^{-4}M$ 三种情况, 以此来考查缓冲液浓度变化对浓度扩散的影响。

b) 当 $C = 10^{-6}M$, $H = W = 30 \mu\text{m}$ 时, E_x 分别为 10^4 V/m, 10^5 V/m 和 10^6 V/m, 以此来考查外加电场强度对浓度扩散的影响。

c) 当 $E_x = 10^6$ V/m, $C = 10^{-6}M$, $H : W = 1 : 1$ 时, 分别取 d_h 为 $100 \mu\text{m}$, $160 \mu\text{m}$, $200 \mu\text{m}$, $260 \mu\text{m}$ 四种情况进行数值模拟, 以此来考查水力直径对浓度扩散的影响。

d) 当 $d_h = 60 \mu\text{m}$, $E_x = 10^6$ V/m, $C = 10^{-6}M$ 时, 分别取 $H : W = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4, 2 : 3, 3 : 4$, 五种情况数值模拟, 以此来考查通道高宽比对浓度扩散的影响。

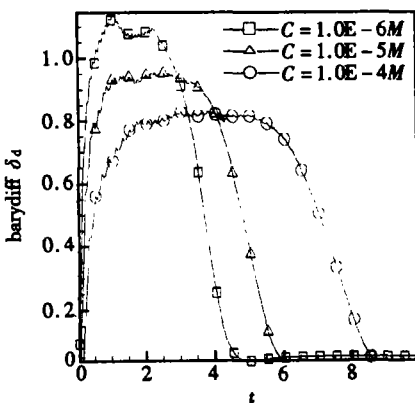


图 4 $barydiff$ 与时间的关系

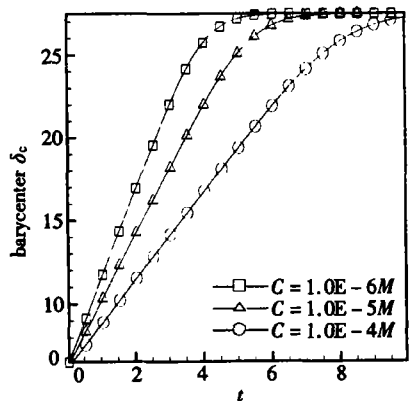


图 5 $barycenter$ 与时间的关系

当 $t = 35$ (无量纲时间) 时, 从图 3 可以看出, 随着缓冲液浓度的增加, 样品扩散的程度减弱, 这主要时因为随着缓冲液浓度的增加, 壁面上电势值降低, 引起微管道中流体流速的下降, 从而使样品扩散系数减小^[7, 8]。从图 4 可以看出, 在样品开始流入管道时, 峰值右端的扩散作用强于左端, 随着缓冲液浓度的减小, 这种趋势增强; 随着时间的增加, 两端趋于平衡(在样品

开始流出管道以前), 这种趋势随着缓冲液浓度的减小得到加强。

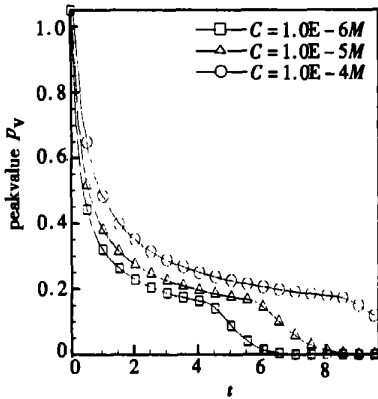


图6 peakvalue 与时间的关系

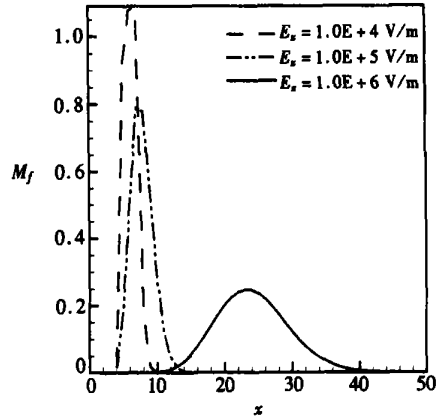


图7 M_f 沿 x 方向的分布

从图5可以看出, 样品的重心基本上随时间线性增加, 也就是与流速成正比。从图6中可以看出, 随着时间增加, 整体上峰值递减。从分段来看, 样品流入和流出微管道时峰值递减的程度较强, 并且缓冲液浓度越小, 递减的程度越强; 中间阶段趋缓, 随着缓冲液浓度的减小, 这种趋势变得不明显。从对图3和图4的数据分析, 可以看出流场的对流作用对样品重心的移动起决定作用, 在开始阶段, 对流导致样品扩散得不均匀, 分子扩散在开始阶段不是很明显, 但是随着时间增加, 其作用逐渐增强, 从而使样品的扩散比较均匀。结合图7、图8可以看出, 缓冲液浓度从 $10^{-6}M$ 变化到 $10^{-5}M$ 和 $10^{-4}M$, 它们的浓度峰值变化很小, 但是样品重心的移动速度则有了较大的变化, 所以为了防止样品带宽的增大、增强检测和分离效果, 且要得到比较快的输送速度, 可以采用适当地选择比较小的缓冲液浓度的办法。

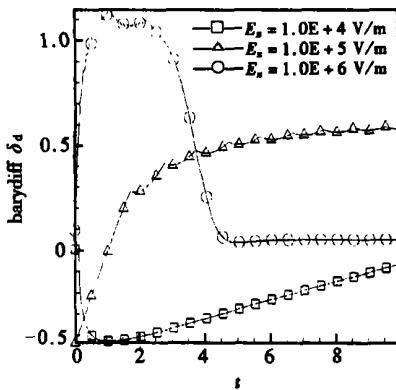


图8 barydiff 与时间的关系

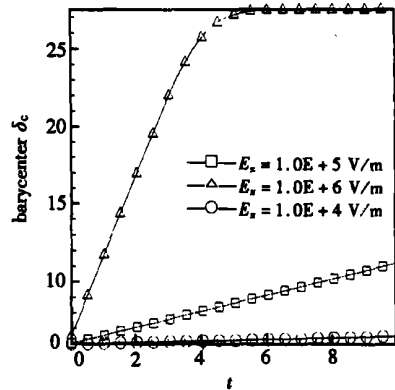


图9 barycenter 与时间的关系

当 $t = 35$ 时, 从图7可以看出, 随着外加电场强度的增加, 样品扩散的程度增强, 这主要是因为随着外加电场强度的增加, 引起微管道中流体的流速增加, 从而引起样品扩散系数的增加。从图8可以看出, 在样品开始流入管道时, 峰值右端的扩散作用强于左端, 随着外加电场强度的增加, 这种趋势增强; 随着时间增加, 两端趋于平衡, 这种趋势随着外加电场强度的减小得到加强。

从图9可以看出, 样品的重心基本上随时间线性增加, 也就是与流速成正比, 当外加电

场强度变化时,重心的移动速度发生了很大的变化。从图 10 中可以看出,随着时间增加,整体上峰值递减,分段上样品流入和流出微管道的时刻峰值递减的程度较强,并且随着外加电场强度的增加,递减的程度增强;中间阶段趋缓,随着外加电场强度的减小,这种趋势变得不明显。从对外加电场强度和缓冲液浓度对样品扩散的影响可以看出,外加电场强度对样品扩散的影响强于缓冲液浓度的影响。结合图 7、图 8 可以看出,虽然外加电场强度较小时,样品的带宽比较小,但是此时输送速度也非常慢。

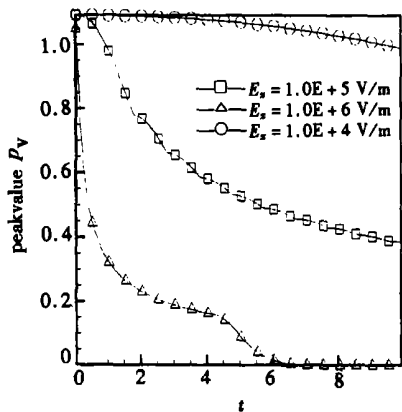


图 10 peakvalue 与时间的关系图

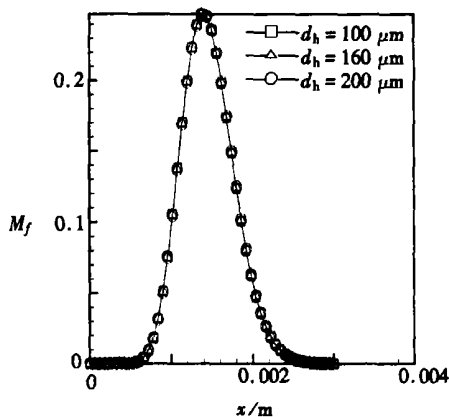


图 11 M_f 沿 x 方向的分布图

从图 11 可以看出,水力直径对于样品扩散的影响很小,这是因为在电渗驱动时,管道中的流体速度基本不受水力直径的影响,从而样品的扩散系数不变化;从对不同宽高比情况下进行的数值模拟结果分析后,也可以得出同样的结论。

4 结 论

本文通过对三维微通道内流体扩散的数值模拟,说明了在电渗驱动的微通道中,外加电场强度及其缓冲液浓度对样品的扩散起着重要的作用,二者中外加电场的影响较大,而水力直径及其宽高比基本上不对样品扩散产生影响。论文还具体描述了样品在微管道中输送时,各个时间段内扩散的情形。通过研究发现,为了防止样品在输送过程中带宽的增大、增强检测和分离的效果,且能得到比较快的输送速度,可以采用减小外加电场同时适当减小缓冲液浓度的办法。

[参 考 文 献]

- [1] Arulanandam S, Li D Q. Liquid transport in rectangular microchannels by electroosmotic pumping[J]. Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 161(1): 89—102.
- [2] Harrison D J, Fluri K, Seiler K, et al. Micromachining a miniaturized capillary electrophoresis based chemical analysis system on a chip[J]. Science, 1993, 261(5123): 895—897.
- [3] Jacobson S C, Koutny J M, Hergenroeder R, et al. Microchip capillary electrophoresis with an integrated postcolumn reactor[J]. Analytical Chemistry, 1994, 66(20): 3472—3476.
- [4] 聂德明, 林建忠, 石兴. 一种提高电渗流场速度分布均匀度的方法[J]. 分析化学, 2004, 32(8): 988—992.

- [5] WANG Rui_jin, LIN Jian_zhong, LI Zhi_hua. Analysis of electro-osmotic flow characteristics at joint of capillaries with step change in ζ -potential and dimension[J]. International Forum on Biochip Technologies, 2004, **10**: 21—24.
- [6] 李志华, 林建忠, 聂德明. 消除毛细管电泳槽道中弯道导致的扩散效应的新方法[J]. 应用数学和力学, 2005, **26**(6): 631—636.
- [7] Taylor S G. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube[J]. Proceedings of the Royal Society A, 1953, **219**(2): 186—193.
- [8] Aris R. On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube[J]. Proceedings of the Royal Society A, 1956, **235**(1): 67—74.
- [9] Einstein A. Investigation on the Theory of the Brownian Movement [M]. New York: Dover, 1956.
- [10] Mala G M, Li D Q, Werner C, et al. Flow characteristics of water through a microchannel between two parallel plates with electrokinetic effects [J]. International Journal of Heat and Fluid Flow, 1997, **18**(5): 485—496.

Diffusion in the Micro_Channel Flow Driven by Electroosmosis

ZHANG Kai¹, LIN Jian_zhong^{1,2}, LI Zhi_hua¹

(1. Department of Mechanics, State Key Laboratory of Fluid Power Transmission and Control, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China;
2. China Jiliang University, Hangzhou 310018, P. R. China)

Abstract: Numerical simulation using the finite differential method was carried out to analyze the diffusion of an impulse sample in the micro_channel driven by electroosmosis. The results show that the electrical field strength applied externally and the concentration of buffer solution played a significant role in the diffusion of sample, however, hydraulic diameter and aspect ratio of height to width of channel played a small role in it. Weakening the electrical field strength applied externally and the concentration of buffer solution properly could prevent the sample band from broadening effectively, and promoted the efficiency of testing and separation as well as kept a faster speed of transport. The conclusions were helpful to the optimal design for micro_channel.

Key words: micro_channel; diffusion; driven by electroosmosis; numerical simulation